

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ $In_{1-x}Ga_xP$

А. И. ВАГАНЯН, М. А. ДИМАКСЯН

Исследована теплопроводность системы $In_{1-x}Ga_xP$ во всем концентрационном интервале составов в области температур $100 \div 400$ К. Показано, что в фосфиде индия и фосфиде галлия теплопроводность решетки ограничивается трехфононным рассеянием, в твердых растворах — совместным действием трехфононного рассеяния и рассеяния на разупорядоченностях сплава.

Твердые растворы $In_{1-x}Ga_xP$ являются перспективными материалами для создания оптоэлектронных, СВЧ и других приборов. Имеется достаточное количество работ, посвященных электрофизическим и оптическим свойствам этой системы. Для создания приборов немаловажное значение имеют также тепловые свойства, в частности, теплопроводность. Насколько нам известно, в литературе нет данных о теплопроводности этой системы. Имеются некоторые данные о теплопроводности лишь исходных соединений — фосфида индия и фосфида галлия [1, 2].

Целью настоящей работы является исследование теплопроводности системы $In_{1-x}Ga_xP$ во всем концентрационном интервале составов в области температур $100 \div 400$ К и выявление основных механизмов рассеяния фононов, ограничивающих теплопроводность в указанной области температур. Измерения проведены стационарным абсолютным методом описанным в работе [3]. Полученные значения коэффициента теплопроводности соответствуют решеточной составляющей, поскольку, как показали оценки, в данной системе при концентрации электронов порядка 10^{17} см^{-3} электронная составляющая пренебрежимо мала.

Для интерпретации полученных экспериментальных данных и выявления доминирующих механизмов рассеяния фононов нами произведен расчет решеточной теплопроводности по формуле [4]

$$\kappa = \frac{k}{2\pi^2 v_s} \int_0^{\omega_D} \tau_c(\omega, T) \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \omega^2 d\omega}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^2}, \quad (1)$$

где ω — частота фонона, ω_D — дебаевская максимальная частота, v_s — скорость фонона или средняя скорость звука, которая в изотропном твердом теле равна

$$v_s = 3(2v_l^{-1} + v_t^{-1})^{-1}, \quad (2)$$

$$\tau_c = (\sum \tau_l^{-1})^{-1} \quad (3)$$

есть суммарное время релаксации, τ_l — время релаксации при отдельном типе рассеяния.

Интегрирование выполнено на ЭВМ. Параметры, используемые в расчетах (см. табл. 1), вычислены на основе экспериментальных данных для постоянных решетки соответствующих образцов системы $In_{1-x}Ga_xP$, взя-

Таблица 1

Параметры	$In_{1-x}Ga_xP$					
	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Постоянная решетки a , Å	5,870	5,830	5,750	5,613	5,508	5,460
Плотность ρ , г/см ³	4,786	4,583	4,462	4,458	4,358	4,108
Упругие постоянные, дин/см ²						
$c_{11} \cdot 10^{-11}$	9,946	10,222	10,803	11,897	12,832	13,287
$c_{12} \cdot 10^{-11}$	4,973	5,111	5,401	5,948	6,416	6,644
$c_{44} \cdot 10^{-11}$	4,697	4,827	5,101	5,618	5,791	6,274
Скорость фонона $v_s \cdot 10^{-5}$ см/сек	3,294	3,423	3,555	3,733	3,923	4,109
Температура Дебая ϑ_D К	334,1	348,5	368,2	396,0	424,1	448,2

тых из работы [5]. Из данных для постоянных решетки определена рентгеновская плотность, а по соотношению $c_{ij} \cdot a^4 = \text{const}$ [6] — упругие постоянные c_{11} , c_{12} и c_{44} . Далее, имея упругие постоянные, можно рассчитать v_l и v_t , затем v_s и дебаевскую характеристическую температуру, которая по определению равна

$$\vartheta_D = \hbar k^{-1} v_s (6 \pi^2 N)^{1/3}.$$

На рис. 1 представлены экспериментальные данные (точки) температурной зависимости теплопроводности InP , GaP и следующих составов твердых растворов $In_{1-x}Ga_xP$: $x = 0,2$, $x = 0,4$, $x = 0,6$ и $x = 0,8$. Там же приведены кривые теплопроводности, рассчитанные при суммарном времени релаксации и при различных комбинациях типов рассеяния для этих составов.

Рассмотрены следующие основные типы рассеяния фононов: фонон-фононные взаимодействия, рассеяние фононов на дефектах и рассеяние на границах кристалла. Вероятность рассеяния фононов при ангармонических фонон-фононных взаимодействиях (трехфононное рассеяние) для нормального процесса (N) и процесса переброса (U) в общем виде имеет вид [4]

$$\tau_{N,U}^{-1} = B_{N,U}(\omega)^k \left(\frac{T}{\vartheta_D} \right)^m, \quad (4)$$

который для процесса переброса умножается на экспоненциальный множитель $\exp(-\vartheta_D/\alpha T)$. Коэффициент пропорциональности равен

$$B_{N,U} = \frac{c \hbar \gamma^2}{m_a v_s^2}, \quad (5)$$

где c — постоянная порядка единицы, m_a — усредненная масса атома данного элемента, γ — постоянная Грюнрайзена, которая для многих твердых тел принимается равной двум. Величины k , m и α различны для разных веществ и в различных интервалах температуры и обычно определяются из условия наилучшего согласия с экспериментом. Известно, что нормальные процессы не ограничивают теплопроводность решетки, поэтому рассматриваются только процессы переброса.

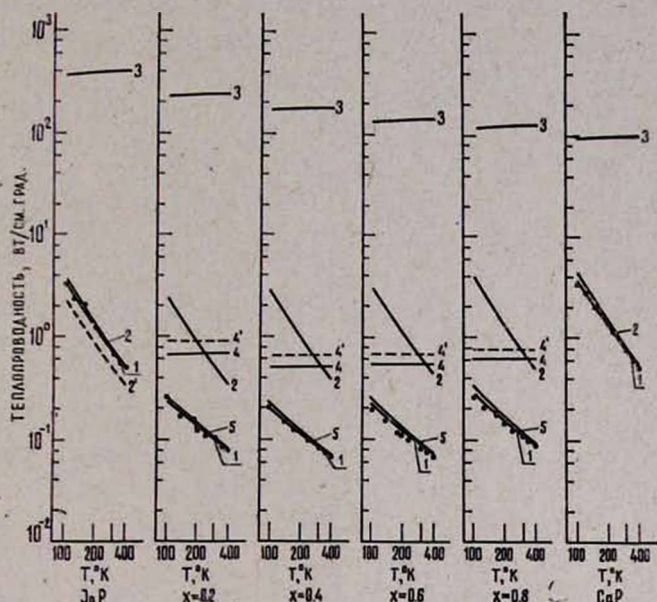


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности решеток InP ; $In_{1-x}Ga_xP$ ($x = 0.2$; $x = 0.4$; $x = 0.6$; $x = 0.8$) и GaP . Точки — экспериментальные данные, кривые — теоретический расчет теплопроводности: 1 — при суммарном времени релаксации; 2 — при трехфононном рассеянии; 3 — при рассеянии на изотопах и границах кристалла; 4 — при рассеянии на разупорядоченностях сплава и границах кристалла; 5 — при трехфононном рассеянии и рассеянии на разупорядоченностях сплава.

Расчет теплопроводности в случае, когда имеют место только трехфононные процессы переброса (кривые 2 на рис. 1), показал, что для InP и GaP в исследуемой области температур наилучшее согласие с экспериментом наблюдается при $m = 1$, $k = 2$ и $\alpha = 3$. Параметр Грюнрайзена для GaP и всех составов твердого раствора принят равным двум, тогда как в InP хорошее согласие обеспечивается при $\gamma = 1.63$. Здесь же для сравнения приведена кривая 2', рассчитанная при $\gamma = 2$.

Помимо трехфононного рассеяния важную роль в ограничении теплопроводности решетки играют различного рода дефекты, существующие во всех реальных кристаллах. Согласно Клеменсу [7], вероятность рассеяния фононов на точечных дефектах не зависит от температуры и пропорциональна ω^4 :

$$\tau_{\text{деф}}^{-1} = \frac{V}{4\pi v_s^3} \Gamma \omega^4 = A \omega^4, \quad (6)$$

где V — объем, занимаемый одним атомом,

$$\Gamma = \Sigma f_i \left(\frac{\Delta M_i}{\bar{M}} \right)^2 \quad (7)$$

есть параметр рассеяния. Здесь f_i — относительная концентрация i -го дефекта, $\Delta M_i = M_i - \bar{M}$ — локальное изменение массы,

$$\bar{M} = \Sigma f_i M_i / \Sigma f_i.$$

Дефектами служат изотопы, имеющиеся во многих химических элементах, а также примесные атомы. Учитывая распределение природных изотопов в индии, галлии и фосфоре [8], получено $\Gamma(\text{In}) = 1,3653 \cdot 10^{-5}$, $\Gamma(\text{Ga}) = 1,9835 \cdot 10^{-4}$ и $\Gamma(\text{P}) = 0$. Учет электроактивных примесных атомов, содержащихся в данных кристаллах с концентрацией порядка $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$, не вносит изменения в величину Γ .

Для смешанных кристаллов $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ изотопический фактор рассеяния будет иметь вид [9]

$$\Gamma_{\text{из}}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}) = \frac{1-x}{2} \left(\frac{M_{\text{In}}}{\bar{M}} \right)^2 \Gamma(\text{In}) + \frac{x}{2} \left(\frac{M_{\text{Ga}}}{\bar{M}} \right)^2 \Gamma(\text{Ga}) + \frac{1}{2} \left(\frac{M_{\text{P}}}{\bar{M}} \right)^2 \Gamma(\text{P}). \quad (8)$$

В табл. 2 приведены рассчитанные значения изотопического фактора рассеяния.

Таблица 2

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$	$\Gamma_{\text{из}} \cdot 10^4$
0	0.1694
0.2	0.3601
0.4	0.6050
0.6	0.9194
0.8	1.3359
1	1.9020

Известно, что расчет теплопроводности при рассеянии фононов на дефектах затруднен ввиду расходимости интеграла (1) при малых частотах. Чтобы обойти эту трудность и оценить вклад рассеяния на дефектах, мы провели расчет при совместном действии рассеяния на дефектах и границах кристалла:

$$\tau_c^{-1} = \tau_{\text{из}}^{-1} + \tau_{\text{гр}}^{-1} = A\omega^4 + v_s/L. \quad (9)$$

Кривые 3 соответствуют совместному действию изотопов и гранично-го рассеяния. Но поскольку рассеяние на границах кристалла в рассматриваемом интервале температур почти не ограничивает теплопроводность решетки (на рис. 1 они не представлены), то можно считать, что кривые 3 в основном характеризуют теплопроводность при рассеянии на изотопах. Мы видим, что несмотря на то, что влияние изотопов несколько усиливается от фосфида индия к фосфиду галлия, однако во всех случаях этот тип рассеяния значительной роли не играет.

Как видно из рис. 1, в InP и GaP при учете перечисленных типов рассеяния, когда

$$\tau_c^{-1} = \tau_{\phi-\phi}^{-1} + \tau_{\text{из}}^{-1} + \tau_{\text{гр}}^{-1}, \quad (10)$$

теплопроводность решетки полностью согласуется с экспериментальными данными и кривые 1 почти совпадают с кривыми 2. Это указывает на то, что определяющим типом рассеяния являются фонон-фононные взаимодействия.

Однако в твердых растворах только трехфононное рассеяние не объясняет теплопроводность решетки. Для описания теплопроводности в смешанных кристаллах $0 < x < 1$ необходимо учесть естественный дефект — разупорядоченность сплава, существующий во всех твердых растворах. В этом случае для расчета фактора рассеяния следует учесть не только разность масс (как это делалось для изотопов), но и изменение межатомных сил. Тогда для $In_{1-x}Ga_xP$ фактор рассеяния можно представить в виде

$$\Gamma_{\text{р. п.}}(In_{1-x}Ga_xP) = x(1-x) \left[\left(\frac{M_{In} - M_{Ga}}{\bar{M}} \right)^2 + \varepsilon \left(\frac{\delta_{InP} - \delta_{GaP}}{\delta_{In_{1-x}Ga_xP}} \right)^2 \right], \quad (11)$$

где δ_{InP} , δ_{GaP} и $\delta_{In_{1-x}Ga_xP}$ — значения кубического корня из объема, приходящегося на один атом, соответственно для InP , GaP и $In_{1-x}Ga_xP$. Коэффициент ε различен для различных веществ [см. 4]. Во многих работах, например [10–12], для твердых растворов соединений типа $A^{III}B^V$ параметр ε принимается равным 39. И в наших расчетах $\varepsilon = 39$.

Кривые 4 на рис. 1 рассчитаны при совместном действии разупорядоченности сплава и рассеяния на границах кристалла:

$$\tau_c^{-1} = \tau_{\text{р. п.}}^{-1} + \tau_{\text{гр}}^{-1}. \quad (12)$$

Так же, как и в предыдущем случае, поскольку рассеяние на границах кристалла пренебрежимо мало по сравнению с рассеянием на дефектах (в данном случае на четыре порядка), кривые 4 фактически характеризуют теплопроводность при рассеянии на разупорядоченностях сплава. Укажем, что в этом случае при вычислении фактора рассеяния учет второго слагаемого в формуле (11), которое характеризует влияние межатомных сил, точнее отражает теплопроводность решетки данной системы. Для сравнения на рис. 1 пунктиром приведены кривые 4', рассчитанные без учета влияния изменения межатомных сил.

Кривые 1 для образцов $x = 0,2; 0,4; 0,6$ и $0,8$ рассчитаны при суммарном времени релаксации

$$\tau_c^{-1} = \tau_{\phi-\phi}^{-1} + \tau_{\text{из}}^{-1} + \tau_{\text{р. п.}}^{-1} + \tau_{\text{гр}}^{-1}. \quad (13)$$

Здесь для трехфононного рассеяния в формуле (4), так же как и в случае исходных соединений, хорошее согласие с экспериментом наблюдается при $m = 1$, $k = 2$ и $\alpha = 3$. Из рис. 1 видно, что в твердых растворах определяющим является совместное действие фонон-фононных взаимодействий и рассеяния на разупорядоченностях сплава (кривые 5), хотя в отдельно-

сти ни тот (кривые 2), ни другой (кривые 4) тип рассеяния не определяет теплопроводность решетки твердых растворов.

Если теплопроводность представить в виде $\kappa \sim T^{-2}$, то в рассматриваемом интервале температур для InP и GaP показатель α будет изменяться от 1,6 до 1,3, а в средней части системы — от 1,0 до 0,7.

Разупорядоченность сплава не только замедляет температурную зависимость, но и значительно снижает величину теплопроводности в твердых растворах. Это хорошо иллюстрируется на рис. 2, где представлены изотермы теплопроводности, рассчитанные при 100, 200, 300 и 400 К, и экспериментальные точки при этих же температурах. Как и следовало ожидать, теплопроводность решетки в твердых растворах в зависимости от состава имеет минимум, глубина которого тем больше, чем ниже температура.

Таким образом, вышеприведенный анализ решеточной теплопроводности показал, что в фосфиде индия и фосфиде галлия теплопроводность обусловлена трехфононным рассеянием, тогда как в твердых растворах $In_{1-x}Ga_xP$ — совместным действием трехфононного рассеяния и рассеяния на разупорядоченностях сплава.

В заключение авторы выражают благодарность В. В. Багдасарян за помощь при выполнении интегрирования на ЭВМ.

Ереванский государственный
университет

Поступила 4.1.1980

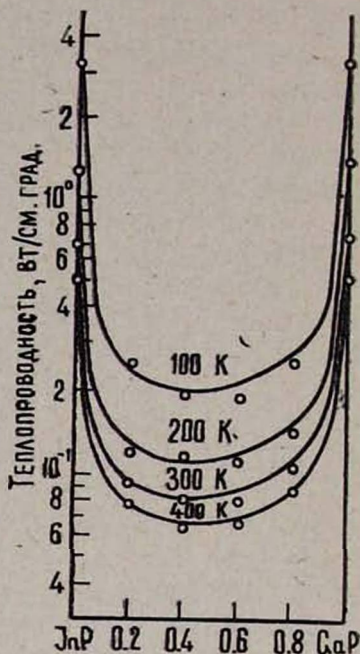


Рис. 2. Изотермы теплопроводности системы $In_{1-x}Ga_xP$ в зависимости от состава, рассчитанные при 100, 200, 300 и 400 К. Точки — экспериментальные данные.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. F. Steigmeier, I. Kudman. Phys. Rev., 132, 508 (1963).
2. I. Kudman, E. F. Steigmeier. Phys. Rev., 133, 1665 (1964).
3. А. И. Ваганян. Ученые записки ЕГУ, № 2, 60 (1976).
4. Б. М. Могилевский, А. Ф. Чудновский. Теплопроводность полупроводников, М., 1972.
5. Г. М. Авакьянц, А. И. Ваганян, М. А. Бегларян. ДАН АрмССР, 50, 273 (1970).
6. R. W. Keyes. J. Appl. Phys., 33, 3371 (1962).
7. P. G. Klemens. Phys. Rev., 119, 507 (1960).
8. Б. Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., 1973.
9. M. G. Holland. Phys. Rev., 134, 471 (1964).
10. B. Abeles. Phys. Rev., 131, 1906 (1963).

11. E. F. Steigmeier, B. Abeles. Phys. Rev., 136, 1149 (1964).
12. C. M. Bhandari, G. S. Verma. Phys. Rev., 138, 288 (1965).

$In_{1-x}Ga_xP$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԶԵՐՄԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Հ. ՎԱՀԱՆՅԱՆ, Մ. Լ. ԴԻՄԱՔՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է $In_{1-x}Ga_xP$ սիստեմի ջերմաճաղորդականությունը 100÷400 K ջերմաստիճանային միջակայքում: Ցույց է տրված, որ զալիումի և ինդիումի ֆոսֆիդներում ցանցի ջերմաճաղորդականությունը որոշվում է հեֆոնոնային ցրմամբ, իսկ նրանց պինդ լուծույթներում՝ հեֆոնոնային և անկարգավորվածությունների վրա ցրման համատեղ ազդեցությամբ:

THERMAL CONDUCTIVITY OF $In_{1-x}Ga_xP$ ALLOYS

A. I. VAHANYAN, M. L. DIMAKSYAN

The thermal conductivity of $In_{1-x}Ga_xP$ alloys has been investigated over all the concentration range at temperatures from 100 to 400 K. It has been shown that the lattice thermal conductivity in indium phosphide and gallium phosphide is determined by the three-phonon scattering, while that in solid solutions by the combined action of three-phonon and disordered scattering.