

А. В. ИОФФЕ и академик А. Ф. ИОФФЕ

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В предыдущих наших статьях (¹⁻³) было показано, что ряд закономерностей, наблюдаемых в величинах теплопроводности полупроводников, находит естественное объяснение в гипотезе движения и рассеяния фононов. В настоящей статье мы попытаемся, исходя из той же гипотезы, оценить влияние, оказываемое на теплопроводность посторонними примесями.

Из общей величины теплопроводности мы прежде всего исключим ту ее часть, которая обязана электронам — она связана законом Видемана — Франца с электропроводностью. В дальнейшем речь будет идти только о составляющей теплопроводности, создаваемой распространением фононов. Эта часть может быть выражена формулой кинетической теории газов

$$\kappa = \frac{1}{3} c v \bar{\lambda}, \quad (1)$$

где c — теплоемкость 1 см³ вещества, v — скорость звука, $\bar{\lambda}$ — средняя длина свободного пробега фононов. Последняя величина обратно пропорциональна числу столкновений, испытываемых фононом на длине в 1 см.

В кристаллическом теле $\bar{\lambda}$ обычно охватывает от нескольких единиц до нескольких десятков постоянных решетки. Дефекты и посторонние примеси, внося дополнительные центры рассеяния, снижают теплопроводность.

Если среди N_0 атомов, составляющих 1 см³ кристалла, хаотически разбросаны N атомов примеси, то их влияние мы можем оценить, введя по аналогии с кинетической теорией газов понятие о поперечном сечении рассеяния каждого из них.

За единицу линейных размеров естественно принять в кристалле постоянную решетки a , а сечение рассеяния S выразить как

$$S = n a^2. \quad (2)$$

Число актов рассеяния, создаваемых N атомами примеси, определится сечением $N n a^2$. Так как в простой кубической решетке $N_0 a^3 = 1$, то число столкновений на примесных атомах можно положить равным

$$\frac{N}{N_0} \frac{n}{a},$$

а общее число столкновений на длине в 1 см

$$\frac{1}{\lambda_0} + \frac{N}{N_0} \frac{n}{a} \quad (3)$$

вместо $1/\lambda_0$ в том же кристалле без примесей.

Поэтому для отношения теплопроводностей κ и κ_0 будем иметь

$$\frac{\kappa_0}{\kappa} = 1 + \frac{N}{N_0} n \frac{\lambda_0}{a}. \quad (4)$$

При больших концентрациях примеси формула явно непригодна, так как число центров рассеяния в 1 см^3 не может быть больше, чем N_0 . Предельное снижение теплопроводности, когда рассеивает каждый атом решетки, должно соответствовать $\lambda = a$, подобно молекулам в аморфных стеклах.

Наши опыты действительно подтвердили такой вывод: для твердых растворов тех соединений, с которыми мы имели дело, можно было положить приблизительно

$$c \cong 0,5, \quad v \cong 2 \cdot 10^5, \quad a \cong 5 \text{ \AA}.$$

Полагая $\bar{\lambda} = a$, мы получили бы для κ

$$\kappa \cong \frac{1}{3} \cdot 0,5 \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 20^{-8} \cong 1,7 \cdot 10^{-3}.$$

Наши измерения теплопроводности различных твердых растворов с большим содержанием примеси дали значения κ в пределах

$$1,6 \cdot 10^{-3} < \kappa < 2,2 \cdot 10^{-3}.$$

Измерение удельной теплопроводности твердых растворов ряда полупроводников показало, что формула (4) хорошо оправдывается, но что в ней не всегда можно считать $n = 1$. Другими словами, примеси следует оценивать не только по числу введенных атомов, но и по размерам искажений, вносимых в решетку каждым посторонним атомом.

Можно, например, ожидать, что значения $n \leq 1$ соответствуют примесям замещения, располагающимся в узлах решетки, тогда как $n > 1$ чаще будет встречаться в примесях внедрения, располагающихся среди ячеек решетки.

Мы наблюдали также случаи, когда $n < 0$, т. е. когда небольшая примесь не снижает, а повышает теплопроводность основного вещества. Можно предполагать, что в этих случаях атомы примеси располагаются в дефектах решетки, ослабляя рассеяние.

Формула (4), очевидно, требует соответственного исправления, когда атомы примеси коагулируют внутри решетки и число центров рассеяния $N' < N$, а также при упорядоченном расположении атомов примеси в основной решетке.

В качестве примера, подтверждающего применимость формулы (4), приведем систему твердых растворов PbSe в PbTe. Теплопроводность κ_0 исходного вещества PbTe равна $5,10^{-3}$ кал/г·см·сек, откуда при $c = 0,4$; $v = 2,5 \cdot 10^5$; $\lambda_0 \cong 15 \text{ \AA} \cong 5a$, где a — рассеяние между соседними атомами $\frac{6,3}{2} = 3,15 \text{ \AA}$.

Таблица 1

PbSe, %	$\kappa \cdot 10^3$	
	набл.	выч. ($n\lambda/a=5$)
0	5,0	
3	4,2	4,3
7	3,6	3,7
9	3,4	3,4
13	3,1	3,1
15	2,9	2,9
22	2,2	2,4
33	2,1	2,1
37	2,3	2,0

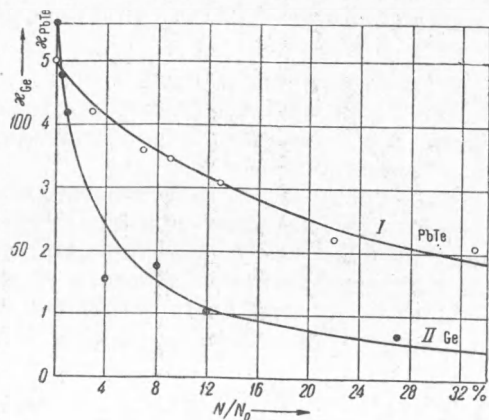


Рис. 1

В табл. 1 и на рис. 1, I приведены результаты измерений (кружки), которые сопоставлены с результатами расчета (сплошная кривая).

Другой пример дают твердые растворы Sb и Si в Ge. Здесь можно принять для расчета $x_0 = 0,14$; $c = 0,39$; $v = 5,5 \cdot 10^5$; $\lambda_0 \cong 200 \text{ \AA} \cong 35 a$, где $a = 5,65 \text{ \AA}$.

Результаты измерений, изображенные на рис. 1, II, приведены в табл. 2.

Согласие наблюдаемых значений теплопроводности с вычисленными можно и в этом случае считать удовлетворительным при $n = 1$.

Исключение составляет резкое расхождение при 4% Si. Однако весь ход измерений указывает на случайный характер значения $\kappa = 39 \cdot 10^{-3}$, так как еще при 8% Si $\kappa = 44 \cdot 10^{-3}$. Возможно, а по условиям получения образца и вероятно, что концентрация Si была определена неправильно или что в образце имелись неоднородности.

При полной аморфизации германия при $\lambda = a$ можно было ожидать, что теплопроводность снизится до

$$\kappa = \frac{1}{3} \cdot 0,4 \cdot 5,4 \cdot 10^5 \cdot 5,65 \cdot 10^{-8} = 4,1 \cdot 10^{-3}.$$

Наши же измерения твердых растворов кремния не давали значений κ ниже

$15 \cdot 10^{-3}$, что соответствовало длине свободного пробега фононов $\lambda = 21 \text{ \AA}$ или 3,7 a . Возможно, что этот результат вызван неполной растворимостью Si в Ge или отсутствием равновесного хаотического распределения атомов Ge и Si в наших образцах.

В двух рассмотренных случаях n близко к единице. Мы имели, однако, отдельные наблюдения, требовавшие значений $n > 1$. Таковы были примеси Se и Te в AlSb и GaSb.

Теплопроводность исходного вещества составляет в обоих случаях около $60 \cdot 10^{-3}$ кал/г·см·сек. Примесь 7% Te снижает ее до $12 \cdot 10^{-3}$, что приводит к $n = 3$. Примесь Se дает $\kappa = 25 \cdot 10^{-3}$, соответственно $n \cong 15$. В то же время примеси ряда других атомов оказывают на теплопроводность гораздо меньшее влияние, укладывающееся в значение $n \leq 1$.

Этот пример ясно показывает необходимость учитывать специфику примесных атомов, различно влияющих на теплопроводность при одинаковом их числе.

Мы здесь не затронули вопроса о соотношении между длиной пробега фононов и электронов и о соотношении в обоих случаях поперечных сечений примесных атомов.

Лаборатория полупроводников
Академии наук СССР

Поступило
26 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Ф. Иоффе, ДАН, 87, № 3 (1952). ² А. В. Иоффе, А. Ф. Иоффе, ЖТФ, 22, 12, 2005 (1952). ³ А. В. Иоффе, А. Ф. Иоффе, ДАН, 97, № 5 (1954).

Таблица 2

% Sb и Si,	$\kappa \cdot 10^3$	
	набл.	выч.
Sb { 0 0,5 1	140	—
	125	120
	105	105
Si { 4 8 12 27	39	60
	44	39
	26	27
	18	15