

В. П. ЖУЗЕ

О СВЯЗИ ТЕПЛОВОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ С КОЭФФИЦИЕНТОМ ИХ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 31 VII 1954)

Величина теплопроводности полупроводников для ряда технических применений играет часто важную роль ^(1, 2).

Как известно, наличие теплового сопротивления и термического расширения изолирующих кристаллов связано с тем обстоятельством, что силы, действующие между частицами кристаллической решетки, не являются чисто упругими. Величина силы, стремящейся вернуть колеблющийся атом или ион в положение равновесия, зависит от его смещения не линейно, а содержит члены, пропорциональные второй и более высоким степеням расстояния, влияние которых возрастает с ростом амплитуды колебаний.

Как величина термического расширения, так и тепловое сопротивление кристаллов определяются степенью ангармоничности тепловых колебаний кристаллической решетки. Для простейшей модели твердого тела — модели гармонических осцилляторов, как в этом нетрудно убедиться, тепловое расширение отсутствует.

Из теории следует, что коэффициент теплового расширения прямо пропорционален коэффициенту ангармоничности. В самом деле, коэффициент линейного теплового расширения приближенно может быть определен по формуле

$$\delta = \frac{1}{T} \frac{\bar{r} - r_0}{r_0} = \frac{1}{T} \frac{\bar{x}}{r_0}, \quad (1)$$

где r — расстояние между соседними частицами в кристалле при температуре T ; r_0 — равновесное значение этого расстояния; $\bar{x} = (\bar{r} - r_0)$.

Во всех случаях средняя отклоняющая сила $\bar{F} = 0$. Если $F = -\alpha x$, как это имеет место в случае чисто гармонических колебаний, то $\bar{F} = -\alpha \bar{x} = 0$, т. е. $\bar{x} = 0$. Если мы имеем дело с ангармоническими осцилляторами, то в следующем приближении $\bar{F} = -\alpha \bar{x} + \beta \bar{x}^2 = 0$, где β — коэффициент ангармоничности; отсюда

$$\bar{x} = \frac{\alpha \bar{x}^2}{\alpha},$$

где приближенно $\bar{x}^2 = kT/\alpha$, $\bar{x} \approx \beta kT/\alpha^2$. Отсюда коэффициент теплового расширения (удлинение отнесено к единице длины и градусу)

$$\delta = \frac{\bar{x}}{r_0 T} \approx \frac{\beta k}{r_0 \alpha^2}. \quad (2)$$

Таким образом, как это следует из (2), коэффициент линейного расширения прямо пропорционален коэффициенту ангармоничности

$$\delta \approx \beta. \quad (3)$$

Я. И. Френкель ⁽³⁾ указал на необходимость наличия связи между коэффициентом линейного расширения изолирующих кристаллов (в которых электронная часть теплопроводности равна нулю) и теплопроводностью.

Если применить к фононовому газу элементарную теорию теплопроводности обычных газов, то коэффициент теплопроводности λ кристалла определяется как

$$\lambda = \frac{c_v w l}{3}, \quad (4)$$

где c_v — теплоемкость при постоянном объеме, w — скорость звука, l — длина свободного пробега фононов.

При полной линейности колебаний атомов решетки фононы двигались бы в последней без всякого взаимодействия друг с другом и тепловое сопротивление кристалла равнялось бы нулю. Учет непол-

Т а б л и ц а

№ на рис. 1	Вещество	λ , кал·см ⁻¹ ·сек ⁻¹ ·град ⁻¹	$\frac{1}{\lambda}$	$\delta \cdot 10^4$	$\delta^2 \cdot 10^{18}$	Примечания
1	C (алмаз)	0,36 ⁽⁴⁾	2,88	1,18 ⁽⁴⁾	1,39	Монокристалл
2	Si	0,20 ⁽⁴⁾	5,00	4,15 ⁽⁹⁾	17,2	»
3	SiC	0,489 ⁽⁷⁾	2,02	2,07	4,3	Поликристаллич. образец
4	Ge	0,14 ⁽⁸⁾	7,15	5,92 ⁽⁹⁾	35,2	Монокристалл
5	InSb	0,038	26,2	4,8 ⁽¹⁰⁾	23	»
6	GaSb	0,066	15,4	5,0 ⁽¹⁰⁾	25	»
7	ZnS	0,064 ⁽⁴⁾	15,7	7,5 ⁽⁴⁾	56	»
8	SiO ₂ ↓	0,0326 ⁽¹¹⁾	30,8	8,7 ⁽⁵⁾	78	»
9	SiO ₂ ⊥	0,014 ⁽¹¹⁾	72,0	14,2 ⁽⁵⁾	200	»
10	Fe ₂ O ₃	0,029 ⁽⁴⁾	34,5	7,5 ⁽⁴⁾	56,5	Поликристаллич. образец
11	FeS ₂	0,09 ⁽⁴⁾	11,1	8,4 ⁽¹²⁾	70,5	То же
12	Al ₂ O ₃	0,096 ⁽⁶⁾	10,4	5,5 ⁽⁶⁾	30	Монокристалл сапфира; корунд
13	Al ₂ O ₃	0,047 ⁽⁶⁾	21,6	8,0 ⁽¹²⁾	64	Зинтеркорунд
14	MgO	0,083	12,0	8,8 ⁽¹⁴⁾	77	Монокристалл
15	Te	0,0143	70,0	9,3	86	Литой мелкокристалл. образец
16	PbS	0,0059 ⁽¹³⁾	170	20,1 ⁽¹²⁾	400	Поликристаллич. образец
17	PbSe	0,0042	238	23,0	530	То же
18	PbTe	0,0054	186	22,0	482	» »
19	AgCl	0,0027 ⁽¹⁵⁾	370	30 ⁽¹⁶⁾	900	Монокристалл
20	CaF ₂	0,029 ⁽¹⁵⁾	34,5	23 ⁽¹⁶⁾	530	»
		0,025 ⁽¹¹⁾	40,0	19,5 ⁽¹²⁾	380	»
21	LiF	0,028 ⁽¹⁵⁾	35,8	30 ⁽¹⁶⁾	900	Монокристалл, выращ. в вакууме
22	LiF	0,025 ⁽¹⁵⁾	40	33 ⁽¹⁶⁾	1090	Монокристалл, выращ. на воздухе
23	KF	0,017 ⁽¹¹⁾	59	32 ⁽⁴⁾	1020	Поликристаллич. образец, спрессован. при 8200 атм.
24	NaF	0,025 ⁽¹¹⁾	40	32 ⁽⁴⁾	1020	То же
25	KCl	0,014 ⁽¹⁵⁾	71,5	37 ⁽¹⁶⁾	1370	Монокристалл
26	KJ	0,012 ⁽¹¹⁾	83,5	38 ⁽⁴⁾	1440	»
27	NaCl	0,013 ⁽¹⁵⁾	77	40 ⁽¹⁶⁾	1600	»
28	KBr	0,0115 ⁽¹⁵⁾	87	41 ⁽¹⁶⁾	1700	»

ной гармоничности колебаний, связанной с отступлением сил взаимодействия между частицами от линейности эквивалентен частичному учету взаимодействия между фононами. Это взаимодействие можно рассматривать как рассеяние одного фонона другим и приписать фононам по отношению друг к другу некоторое «эффективное сечение» $S_{эфф}$, пропорциональное квадрату коэффициента ангармоничности колебаний β^2 . Если описывать тепловое движение в твердом теле при помощи представления о фононовом газе, то длина свободного

пробега фонона в этом газе легко может быть оценена.

Я. И. Френкель сделал естественное предположение, что длина свободного пробега фононов обратно пропорциональна числу их n в единице объема кристалла и величине $S_{эфф}$:

$$l \approx \frac{1}{S_{эфф} n}. \quad (5)$$

Так как $S_{эфф} \approx \beta^2$, то, очевидно, λ , β и δ должны быть связаны друг с другом соотношением

$$\frac{1}{\lambda} \approx \beta^2 \approx \delta^2. \quad (6)$$

Коэффициент теплового сопротивления кристалла оказывается, как видно из (6), пропорциональным квадрату коэффициента ангармоничности β ,

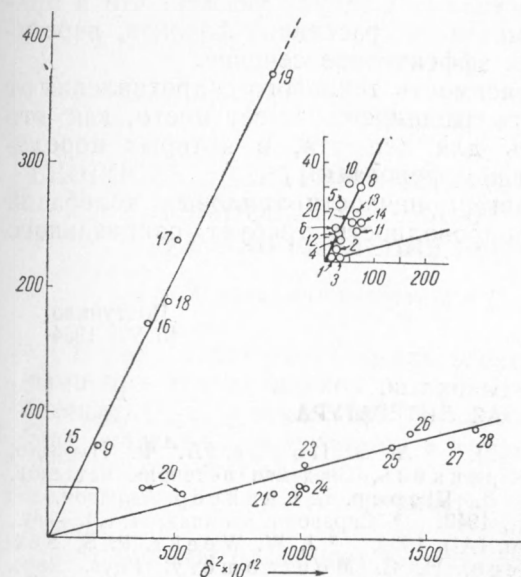


Рис. 1

или, в согласии с (3), квадрату коэффициента теплового линейного расширения δ .

Нам представлялось полезным выяснить, в какой мере эта связь, полученная Я. И. Френкелем на основе простых представлений о природе теплового расширения и механизме фононовой теплопроводности, осуществляется в действительности.

На рис. 1 по оси ординат отложены значения теплового сопротивления $1/\lambda$ в $\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град} \cdot \text{кал}^{-1}$, а по оси абсцисс — квадрат коэффициента линейного расширения δ для ряда веществ, в которых электронная теплопроводность или вовсе отсутствует или играет незначительную роль.

Данные для различных веществ, собранные в табл. 1, послужившие основой для рис. 1, отнесены к температурам, близким к комнатной. Основная часть данных заимствована из справочных изданий ⁽⁴⁻⁶⁾ и статей ⁽⁷⁻¹⁶⁾, другая получена нами*.

Все вещества, данные для которых нанесены на график, можно разбить на две различные группы. Для обеих групп достаточно хорошо выполняется предсказанная Я. И. Френкелем линейная зависимость теплового сопротивления от квадрата линейного коэффициента термического расширения $1/\lambda \approx c\delta^2$ (здесь c — угловой коэффициент). Однако наклоны этих прямых различны. На одну прямую с большим наклоном укладываются данные для веществ с преобладающей кова-

* Сведения о теплопроводности PbTe предоставлены нам П. В. Гулятьевым. Теплопроводность образцов InSb и GaSb, изготовленных нами, любезно измерена А. В. Иоффе. Пользуюсь случаем еще раз поблагодарить А. В. Иоффе и П. В. Гулятьева за предоставление этих данных.

лентной связью (атомные кристаллы: алмаз, Si, Ge; химические соединения с решеткой цинковой обманки: InSb, GaSb, ZnS; соединения с кубической решеткой типа NaCl, но со слабо выраженной ионной связью, как, например, PbS, PbTe, AgCl и др.). На другую прямую, с меньшим значением углового коэффициента c , укладываются данные для кристаллов с преобладающей ионной связью (кристаллы галоидных соединений щелочных металлов). Как известно, этот тип кристаллов характеризуется значительно большей степенью симметрии сил связи, чем ковалентные кристаллы. Следует указать, что в пределах каждой группы веществ механизм рассеяния фононов, вероятно, одинаков — различно лишь их эффективное сечение.

Наблюдающаяся линейная зависимость теплового сопротивления от квадрата коэффициента линейного расширения имеет место, как это уже было указано выше, лишь для веществ, в которых передача тепла осуществляется в основном фононами.

Вопрос о влиянии степени ангармоничности тепловых колебаний на электронный механизм теплопроводности требует специального рассмотрения.

Лаборатория полупроводников
Академии наук СССР

Поступило
15 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Иоффе, ДАН, **87**, 369 (1952). ² А. В. Иоффе, А. Ф. Иоффе, ЖТФ, **22**, 2005 (1952). ³ Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, изд. 2-е, М. — Л., 1950. ⁴ Ф. Берч, Д. Шерер, Г. Спайсер, Справоч. для геологов по физич. константам, ИЛ, М., 1949. ⁵ Справочн. химика, **1**, Л. — М., 1951. ⁶ Gmelins Handb. d. anorg. Chem. (Al), 1934. ⁷ J. W. Weeks, R. S. Seifert, RSJ, **24**, 1054 (1953). ⁸ A. Grieco, H. C. Montgomery, Phys. Rev., **86**, 570 (1952). ⁹ M. E. Struemanis, E. Z. Aka, J. appl. Phys., **23**, 330 (1952). ¹⁰ Н. П. Мокровский, А. Р. Перель, ЖТФ, **22**, 1281 (1952). ¹¹ A. Eucken, Zs. f. Kristallogr., **66**, 444 (1928). ¹² S. S. Sharma, Proc. Ind. Acad. Sci A., **31**, 261 (1950); **34**, 72 (1951). ¹³ Ю. А. Дунаев, ЖТФ, **16**, 1101 (1946). ¹⁴ B. Schwartz, J. Am. Ceram. Soc., **35**, 325 (1952). ¹⁵ S. S. Bollard, K. A. Mc. Corthy, A. Davis, R. S. J. **21**, 905 (1950). ¹⁶ L. S. Combes, S. S. Bollard, K. A. Mc Corthy, J. Opt. Soc. Am., **41**, 215 (1951)