

Interaction Phonon Acoustique-Microprecipites dans les Semiconducteurs: Cas de GaAs

P. L. VUILLERMOZ

Laboratoire de Physique de la Matière, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France

Received January 17, 1975

L'introduction d'un temps de relaxation supplémentaire dans le modèle de Callaway permet de prendre en compte l'interaction phonon acoustique-microprecipités. Ce modèle théorique utilisé pour GaAs s'accorde parfaitement avec les mesures de conductibilité thermique à basse température.

The use of a specific relaxation time in the Callaway's model allows us to take into account the scattering of acoustic phonons by microprecipitates. This model, used for GaAs, agrees very well with the low temperature thermal conductivity measurements.

I. Introduction

Il est bien connu que la conductibilité thermique à basses températures s'avère particulièrement sensible aux interactions phonons-défauts. La connaissance de ce paramètre permet donc de caractériser un matériau. A l'origine, cette technique a été essentiellement utilisée par Pohl et son équipe (1-6) pour étudier, dans les halogénures alcalins, divers types de défauts tels que les défauts ponctuels, les agrégats, les dislocations ou les niveaux localisés. Elle l'a été, plus tardivement, dans les semiconducteurs (7-11), peut-être parce qu'elle nécessitait des échantillons de grandes tailles (de l'ordre de 15 à 20 mm). Ces exigences dimensionnelles peuvent être cependant considérablement réduites avec le dispositif expérimental que nous avons réalisé (12, 13).

II. Modèle de Callaway

Avant d'analyser les résultats obtenus sur l'arséniure de gallium, nous décrirons tout d'abord brièvement le modèle de la conductibilité thermique développé par Callaway (14), puis nous préciserons les principales contributions à la résistivité thermique.

Trois hypothèses sont à la base de ce développement théorique:

—absence de distinction entre phonons longitudinaux et transversaux et réduction du spectre du cristal à un spectre de Debye constitué d'une seule branche acoustique moyenne

—approximation du milieu élastique isotrope

—utilisation d'une température de Debye qui correspond à la fréquence maximale de la branche longitudinale (dans le cas de GaAs, cette fréquence est trois fois supérieure à celle de la branche transversale).

Dans ces conditions, la conductibilité thermique d'un gaz de phonons s'exprime par la relation:

$$K(T) = \frac{k}{2\pi^2 v} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_c(x) \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2} \times dx; \quad x = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

k = constante de Boltzman; v = vitesse moyenne du son $v^{-1} = 2V_T^{-1} + V_L^{-1}$; θ_D = température de Debye, 345°K pour GaAs. $\tau_c(x)$ est un temps de relaxation combiné qui tient compte des principaux types d'interaction

qui sont à l'origine de la résistivité thermique. Habituellement, dans un cristal parfait, on fait intervenir trois types d'interaction ou trois temps de relaxation supposés indépendants les uns des autres :

—l'effet de paroi lié à la géométrie nécessairement limitée du cristal s'exprime par le rapport $\tau_1^{-1} = v/L$ (v = vitesse du son; $L = 2\pi^{-1/2}(L_1 L_2)^{1/2}$; $L_1 L_2$ = section du cristal).

—l'influence des défauts ponctuels apparaît dans le terme $\tau_2^{-1} = A\omega^4$ dans lequel ω est la pulsation des phonons et A un coefficient qui dépend de la nature du cristal, de la concentration en défauts et des fluctuations de masse résultant de l'absence d'un atome ou d'une substitution.

—les processus à trois phonons Umklapp ou normaux apparaissent collectivement dans une expression unique (τ_3^{-1}), discutable, de la forme $B\omega^2 T^3$ car, en toute rigueur, elle est valable uniquement pour une onde longitudinale de basse fréquence et dans le cas de processus "N" (15).

D'où :

$$\tau_c^{-1} = \sum_{i=1}^3 \tau_i^{-1} = (V/L) + A\omega^4 + B\omega^2 T^3.$$

III. Interaction Phonon-Microprécipites

Dans un certain nombre de matériaux comme les semiconducteurs ou les halogénures alcalins, il peut se produire, par suite de microprécipitations, des associations complexes de défauts ponctuels et d'impuretés. Ces microprécipités, dont la nature exacte est difficile à déterminer, mais dont les dimensions doivent être inférieures à quelques centaines d'angstroems, sont une cause supplémentaire de diffusion des phonons. Cette interaction est prise en compte par l'introduction du temps de relaxation spécifique τ_{def} . Ce terme s'exprime d'une manière simple dans deux cas particuliers. En dehors de ceux-ci, il dépend à la fois des propriétés élastiques des milieux (matrice et agrégat) de la forme et de la dimension des précipités.

Théoriquement, les amas de défauts peuvent être idéalisés sous la forme de sphères de diamètre moyen (a) réparties au hasard au sein d'une matrice. Le calcul exact (16, 17) de

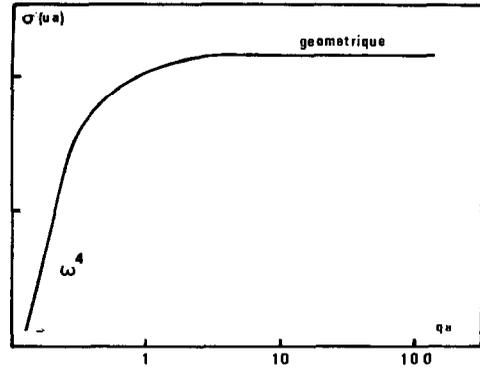


FIG. 1. Section efficace de diffusion des précipités.

la section efficace de diffusion d'une onde longitudinale (onde de compression) par un tel amas étant compliqué, nous donnons simplement une représentation graphique (Fig. 1) en traçant la variation de la section efficace (σ) de ce mécanisme en fonction du produit vecteur d'onde (q) du phonon incident, diamètre du précipité (a).

Deux zones apparaissent :

$$\begin{array}{ll} \sigma = cte & \text{pour } qa \gg 1 \quad \text{ou } a > \lambda \\ \sigma \propto \omega^4 & qa < 1 \quad a < \lambda \end{array}$$

Le temps de relaxation τ_{def} se calcule à partir de l'expression générale :

$$\tau^{-1} = \sigma \cdot S \cdot v$$

S = concentration en amas; v = vitesse du son. Soit :

$$\tau_{\text{def}}^{-1} = \frac{S\pi a^2 v}{4} \quad \text{pour } qa \gg 1,$$

$$\tau_{\text{def}}^{-1} = \frac{S\pi}{4v^3} a^6 \omega^4 \quad \text{pour } qa \ll 1.$$

Dans le calcul numérique de l'intégrale $K(T)$, nous substituons à $\tau_c(x)$, $\tau_{\text{total}}(x)$ déterminé comme suit :

$$\tau_{\text{total}}^{-1}(x) = \tau_c^{-1} + \tau_{\text{def}}^{-1}.$$

τ_{def}^{-1} prend l'une ou l'autre des valeurs précédentes suivant la valeur du vecteur q .

Pour illustrer ces considérations théoriques, nous avons représenté sur la Fig. 2 l'évolution de la conductibilité thermique en fonction de la concentration en précipités, ceux-ci

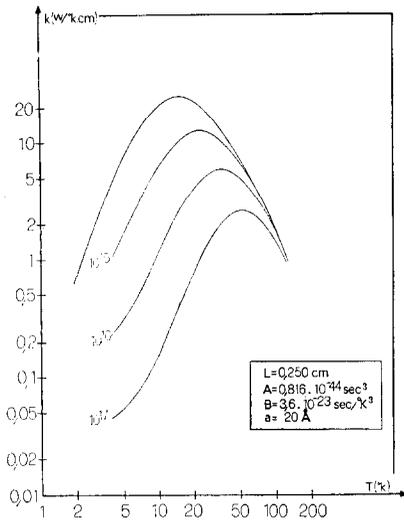


FIG. 2. Conductivité thermique de GaAs calculée pour diverses valeurs de la concentration (S) en précipités (courbe du haut: cristal sans précipités).

ayant un diamètre moyen de 20 Å. La Fig. 3 montre l'évolution de cette même conductivité thermique lorsque le diamètre du précipité augmente, leurs concentrations restant toujours constantes. Les valeurs numériques utilisées ici correspondent à celles de GaAs. Ces deux figures donnent une idée particulièrement convaincante de l'influence des agrégats sur la forme des courbes de conductivité thermique.

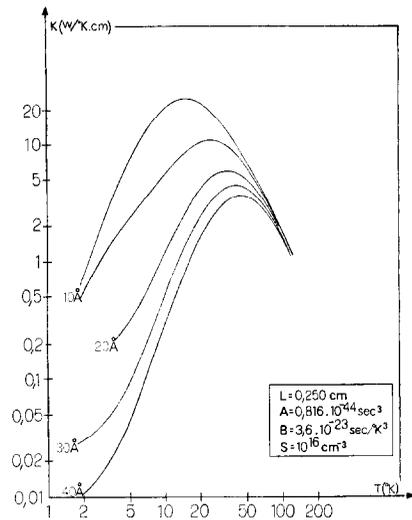


FIG. 3. Conductivité thermique de GaAs calculée pour diverses valeurs du diamètre (a) des précipités (courbe du haut: cristal sans précipités).

IV. Resultats Experimentaux

(1°) Examinons tout d'abord des échantillons soumis à des traitements thermiques, c'est-à-dire à un chauffage à haute température suivi d'une trempe. Ceux-ci s'accomplissent soit dans une ampoule de quartz de volume connu, soit dans un tube de quartz terminé, à chacune de ses extrémités, par deux ampoules contenant respectivement le cristal et l'arsenic

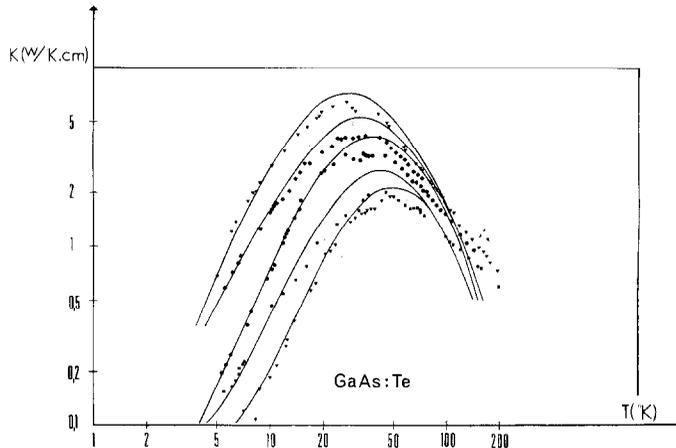


FIG. 4. Influence d'un traitement thermique sur la conductivité K de GaAs. de haut en bas: Cristal vierge. Cristal chauffé successivement à: 820°C et trempé, 1030°C et trempé, 1080°C et trempé, 1150°C et trempé. Les courbes continues ont été calculées selon le modèle de Callaway; les divers paramètres sont rassemblés dans le Tableau I.

destiné à maintenir une contre pression donnée. Le chauffage de l'échantillon à haute température crée des défauts ponctuels (des lacunes V_{As} ou V_{Ga}) et la trempe à l'eau fige à la température ambiante cette configuration stable à haute température (vitesse de trempe supérieure ou égale à 100°C/sec).

Les courbes de la Fig. 4 traduisent les variations de la conductibilité thermique des échantillons de GaAs dopé au Tellure pour diverses températures de chauffage, la vitesse de trempe et la pression partielle d'arsenic étant maintenues constantes ($P_{As_2} = 0.1$ atm).

Après de tels traitements thermiques, les cristaux, quelle que soit leur origine, présentent tous, par rapport au cristal vierge, une diminution importante de la conductibilité thermique aussi bien du côté des basses que du côté des hautes températures. Ce dernier effet, qui se prolonge jusqu'à des températures supérieures à 200°K, provient des défauts ponctuels isolés et ne sera pas décrit (18). Les courbes expérimentales ont donc été lissées à l'aide du modèle précédemment décrit et les résultats numériques sont rassemblés sur le Tableau I dans lequel nous remarquons que même le matériau vierge contient des précipités.

Durant la trempe, une certaine fraction des lacunes ou des défauts migre pour former des amas tandis que la partie restante conserve son état de mono ou de dilacunes. Ces dernières, qui diffusent surtout les phonons de haute fréquence, se manifestent à température élevée ($T > 50^\circ\text{K}$). Au contraire, les phonons de basses énergies diffusent essentiellement sur les amas.

(2°) Ayant relevé la présence de précipités sur les matériaux vierges, nous avons étudié l'évolution de la conductibilité thermique d'un monocristal le long de son axe de croissance. Dans ce but, quatre échantillons issus d'un même lingot non dopé intentionnellement (type n) ont été prélevés à des cotes différentes le long de l'axe de tirage du cristal. Les deux premiers spécimens (I.II) se caractérisent par l'absence totale de dislocations ou, tout au moins, par l'impossibilité physique de les rendre détectables. Au contraire, les deux dernières éprouvettes (III.IV) révèlent, par attaque chimique, une densité de dislocations moyenne voisine de 10^4 cm^{-2} . Le dispositif de tirage du monocristal, dérivé de celui de Gremelmaier, exige que le début de la croissance s'effectue sous une pression partielle d'arsenic ($p = 1.00 \pm 0.020$ atm) très légèrement supérieure à la pression de dissociation de GaAs à son point de fusion. Ces conditions déplacent l'équilibre du système arsenic-gallium liquide vers une phase riche en arsenic, de sorte qu'après refroidissement, les cristaux contiennent des lacunes de gallium d'origine thermique ou résultant de la non-stoechiométrie du bain, mais aussi un excès d'arsenic. L'analyse détaillée des conditions de croissance de ce monocristal a été faite par Zimmerli (19).

La Fig. 5 montre, pour chacun des 4 échantillons, les évolutions de la conductibilité thermique en fonction de la température. Au-delà de 50°K, toutes les courbes $K(T)$ convergent quelle que soit l'origine de l'échantillon; par contre, à basse température,

TABLEAU I

DIMENSIONS (a) ET CONCENTRATIONS (S) DES AGRÉGATS OBTENUS À PARTIR DE L'ANALYSE AU SENS DE CALLAWAY DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE LA FIG. 4.

	Vierge	820°C	1030°C	1080°C	1150°C
Temps (h)		11.5	48	48	48
P_{As_2} (atm)		0.1	0.1	0.1	0.1
L (cm)	0.33	0.29	0.25	0.34	0.19
B (sec/ $^\circ\text{K}^3$)	$3.6 \cdot 10^{-23}$	$3.6 \cdot 10^{-23}$	$3.6 \cdot 10^{-23}$	$4.68 \cdot 10^{-23}$	$3.6 \cdot 10^{-23}$
A (sec 3)	$1.864 \cdot 10^{-44}$	$1.864 \cdot 10^{-44}$	$1.864 \cdot 10^{-44}$	$2.330 \cdot 10^{-44}$	$2.330 \cdot 10^{-44}$
a (Å)	30	16	29	18	18
S (cm $^{-3}$)	$1 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{16}$	$7 \cdot 10^{16}$

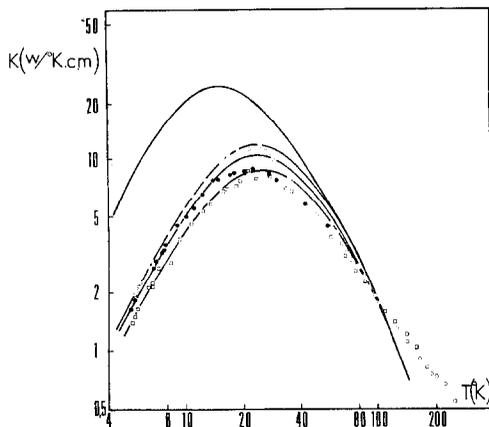


FIG. 5. Evolution de la conductibilité thermique d'un monocristal de GaAs le long de son axe de tirage. La courbe du haut a été calculée en tenant compte uniquement des paramètres suivants: $L = 0.250$ cm; $A = 0.932 \cdot 10^{-44}$ sec³; $B = 3.6 \cdot 10^{-23}$ sec/deg³.

TABLEAU II

VALEURS DES PARAMÈTRES UTILISÉS POUR LISSER LES COURBES EXPÉRIMENTALES DE LA FIG. 5.

Echantillons	A (sec ³)	B (sec/°K ³)	a (Å)	S (cm ⁻³)
I,II	$0.932 \cdot 10^{-44}$	$3.6 \cdot 10^{-23}$	16	$1.8 \cdot 10^{15}$
III	$0.14 \cdot 10^{-43}$	$3.6 \cdot 10^{-23}$	20	$1 \cdot 10^{15}$
IV	$0.186 \cdot 10^{-43}$	$3.6 \cdot 10^{-23}$	20	$1.2 \cdot 10^{15}$

une détérioration progressive des propriétés thermiques du lingot se manifeste de l'échantillon I à l'échantillon IV par une diminution de l'amplitude du maximum de conductibilité thermique et par une décroissance anormale de $K(T)$ en dessous de 10°K. Cette dépression dépend essentiellement de la situation de l'échantillon le long de l'axe de croissance du cristal. Le Tableau II rassemble les résultats de l'analyse numérique.

IV. Conclusion

Pour interpréter ces résultats, nous avons utilisé le modèle phénoménologique de Callaway limité à la première intégrale. Ce modèle décrit, en effet, correctement la réalité expérimentale en dessous du maximum

de conductibilité. Pour des températures inférieures à 20°K, l'analyse numérique des résultats expérimentaux nous a permis de reconnaître la présence d'amas de défauts dans tous les échantillons. En particulier, pour les cristaux vierges, cette méthode fournit les valeurs typiques suivantes: diamètre des précipités 30 Å, concentration 10^{15} cm⁻³. Ces valeurs ont été très récemment confirmées par des observations en microscopie électronique à transmission (20). Cette technique a mis en évidence, dans des monocristaux de GaAs dopé au chrome, des défauts de structure ayant l'aspect de petites zones cylindriques de 10 à 20 Å de longueur et d'une densité à peu près uniforme voisine de 10^{17} cm⁻³. La distinction, particulièrement délicate, entre précipités cylindrique et sphérique justifie donc le choix du modèle que nous avons adopté.

On ne peut, cependant, préciser la nature exacte des amas. Une étude particulière de la précipitation, probablement simultanée, des défauts ponctuels, du dopant, des autres impuretés et des complexes défauts ponctuels-impuretés, serait nécessaire mais ne semble pas facilement réalisable. Le modèle présenté donne néanmoins une description raisonnable des observations expérimentales.

References

1. R. O. POHL, *Phys. Rev.* **118**, 1499 (1960).
2. M. V. KLEIN, *Phys. Rev.* **123**, 1977 (1961).
3. R. O. POHL, *Phys. Rev. Letters* **8**, 481 (1962).
4. R. O. POHL, *Z. Phys.* **176**, 358 (1963).
5. F. C. BAUMANN AND R. O. POHL, *Phys. Rev.* **163**, 843 (1967).
6. G. E. SLACK, *Phys. Rev.* **105**, 832 (1957).
7. J. A. CARRUTHERS, J. F. COCHRAN, AND K. MENDELSSOHN, *Cryogenics* **2**, 160 (1962).
8. A. GRIFFIN AND P. CARRUTHERS, *Phys. Rev.* **131**, 1976 (1963).
9. R. W. KEYES, *Phys. Rev.* **122**, 1171 (1961).
10. M. G. HOLLAND AND L. J. NEURINGER, *Proc. Int. Phys. Semicond., Exeter* 474 (1962).
11. H. J. ALBANY AND M. VANDEVYVER, *J. Appl. Phys.* **38**, 415 (1967).
12. P. L. VUILLERMOZ, P. PINARD, AND F. DAVOINE, *Rev. Phys. Appl.* **3**, 11 (1968).
13. P. L. VUILLERMOZ, Thèse, Lyon (1973).
14. J. CALLAWAY, *Phys. Rev.* **113**, 1046 (1959).

15. M. G. HOLLAND, *Phys. Rev.* **132**, 2461 (1963).
16. D. WALTON AND E. J. LEE, *Phys. Rev.* **157**, 724 (1967).
17. J. W. SCHWARTZ AND C. T. WALKER, *Phys. Rev.* **155**, 969 (1967).
18. P. L. VUILLERMOZ, P. PINARD, AND A. LAUGIER, *Crystal Lattice Defects*, à paraître.
19. U. ZIMMERLI, Thèse, Zurich (1968).
20. J. B. VANDER SANDE AND E. T. PETERS, *J. Appl. Phys.* **45**, 1298 (1974).