

## Role des polarisations longitudinales et transversales dans la conductibilité thermique de InP

J. JOUGLAR ET P. L. VUILLERMOZ

*Laboratoire de Physique de la Matière (LA 358), Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20, Avenue Albert Einstein 69621 Villeurbanne Cedex, France*

Received July 13, 1983; in revised form November 29, 1983

La conductibilité thermique de monocristaux d'InP non dopé a été mesurée entre 1,5 et 300 K. Ces résultats ont été interprétés théoriquement avec le modèle de Holland. Il a permis de décrire correctement cette courbe  $k(T)$  dans un domaine de températures compris entre 1,5 et 800 K et de séparer la contribution respective des phonons longitudinaux et transversaux à la conduction de la chaleur. Seuls des matériaux de très haute perfection cristalline peuvent justifier un tel traitement théorique.

The low temperature thermal conductivity of undoped InP single crystals has been measured between 1.5 and 300 K. The results have been analyzed on the basis of the Holland model. The formulation explains the temperature dependence of  $k$  over the wide temperature range 1.5–800 K; it permits separation of the role of transverse phonons from that of longitudinal phonons in the heat conduction mechanism. Only very high purity materials can be conveniently described by this theoretical analysis.

### I. Introduction

La conductibilité thermique  $K(T)$  des solides fournit non seulement des informations sur leurs propriétés physiques et, en particulier, sur l'influence de la composition stœchiométrique, mais aussi sur tous les mécanismes de diffusion des phonons et des porteurs de charge. L'importance respective de ces deux types de conduction de la chaleur varie en fonction de la nature du matériau.

Il existe, habituellement, trois mécanismes de diffusion des phonons: la diffusion par les parois du cristal, par les fluctuations de masse et la diffusion phonon-phonon. Chacun de ces phénomènes résistifs se manifeste plus spécifiquement dans un domaine de température

déterminé. Au-delà de la température du maximum de conductibilité thermique  $K(T)$ , et jusqu'à très haute température, les processus à trois phonons  $U$  et  $N$  dominent. En deçà de ce maximum, une diffusion supplémentaire (du type électron-phonon) intervient dans les semi-conducteurs. Toutefois, comme l'a montré Steigmeier (1, 2), la diffusion de la chaleur dans InP est essentiellement assurée par les phonons.

Plusieurs modèles de la conductibilité thermique ont été proposés. Le modèle de Callaway (3) prend en compte les trois mécanismes résistifs évoqués précédemment. Même limitée à sa première intégrale, cette analyse décrit avec succès les données expérimentales d'un certain nombre de matériaux dans tout le domaine de température

compris entre les basses températures et celle du maximum de  $K(T)$ . Ce modèle repose sur trois hypothèses:

- 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 continu élastique,

- Utilisation d'une température de Debye qui correspond à la fréquence maximale de la branche longitudinale (dans le cas d'InP, cette fréquence est 2,8 fois supérieure à celle de la branche transversale).

Pour séparer la contribution des phonons acoustiques transversaux et longitudinaux, Holland (4) propose d'introduire des temps de relaxation phonon-phonon ( $N$  et  $U$ ) spécifiques aux modes de polarisation et à certains domaines de fréquence. Ce modèle donne une très bonne représentation de la conductibilité thermique dans un domaine de température très vaste, domaine qui met en jeu des mécanismes d'interaction phonon-phonon différents. Ainsi, les courbes  $K(T)$  du silicium, du germanium, de GaAs ou de InSb ont été prévues avec une excellente précision dans des intervalles de température de 2 à 1000 K pour Ge et Si et 2 à 300 K pour GaAs ou InSb.

L'originalité et le succès de cette analyse résident dans:

- Le petit nombre de paramètres utilisés (3),

- Le choix des expressions des temps de relaxation en fonction de la fréquence et de la température,

- La possibilité d'élaborer des matériaux d'un très haut degré de perfection cristalline. Dans ce cas, les trois mécanismes intrinsèques de diffusion des phonons, déjà rencontrés, deviennent seuls opérants.

Relativement peu de mesures de conductibilité thermique ont été effectuées sur InP. Dans ce travail, nous évaluerons, à l'aide du modèle de Holland, les contribu-

tions respectives des phonons longitudinaux et transversaux à la conductibilité thermique. Dans tout le domaine de température supérieur à 300 K, nous utiliserons les résultats expérimentaux de Boutard (5) et Steigmeier (2). En dessous de 300 K, figureront également les points expérimentaux d'Aliev (6).

## II. Mesure de la Conductibilité Thermique

La conductibilité thermique a été mesurée entre 1,5 et 300 K avec un dispositif du type statique à flux unidirectionnel. L'échantillon, de forme parallélépipédique, est relié à l'une de ses extrémités à un puits de chaleur, et à l'autre à une résistance chauffante constituée par une résistance radio miniature (1/8 W). Les surfaces latérales de l'échantillon ont été dépolies. Les monocristaux étudiés correspondent à des barreaux d'environ 20 mm de long et de  $2,5 \times 0,30$  mm<sup>2</sup> de surface. Sur ces surfaces latérales, deux thermocouples (or-fer)/Chromel sont plaqués et collés; la largeur finale du contact ne dépasse pas 0,4 mm. Chaque couple entoure totalement l'échantillon suivant une section droite. Des sondes de platine et de carbone étalonnées fournissent la température moyenne. La puissance maximale de chauffage utilisée à basse température se situe autour de 20  $\mu$ W. Elle peut être inférieure à 5  $\mu$ W dans les cas d'échantillons très résistants. Un échantillon de référence ayant subi des mesures interlaboratoires permet de contrôler régulièrement le dispositif expérimental. La précision est estimée à 5% sur l'ensemble du domaine expérimental sauf au voisinage du maximum de  $K(T)$  où la dispersion atteint 10%.

L'échantillon utilisé est issu d'une plaque d'InP monocristallin non dopé intentionnellement. Elle provient de Metal Research.

## III. Modèle de Holland

A l'origine, l'auteur souhaite apporter

une réponse à deux comportements expérimentaux restés sans explication:

(i) La conductibilité thermique, au-delà du maximum de  $K(T)$ , varie en  $T^{-n}$  avec  $n > 1$ ,

(ii) La loi en  $T^{-n}$  débute à une température très inférieure à  $\theta_D$ .

L'analyse de Holland se construit sur la base de trois hypothèses:

(i) Utilisation de deux types de polarisation: un mode longitudinal et deux modes transversaux dégénérés en une branche unique,

(ii) Existence d'un spectre de Debye idéalisé comprenant: une branche longitudinale de vitesse constante  $V_L$  quelle que soit la fréquence ( $0 < \omega_L < \omega_3$ ), et une branche transversale moyenne séparée en deux composantes de vitesses respectives:

$$\begin{aligned} V_{T_1} & \text{ si } 0 < \omega < \omega_1 \\ V_{T_2} & \text{ si } \omega_1 < \omega < \omega_2 \end{aligned} \quad \text{avec } V_{T_2} < V_{T_1}$$

Le passage de  $V_{T_1}$  à  $V_{T_2}$  s'effectue pour la valeur  $q_{\max}/2$  du vecteur d'onde

(iii) Additivité des inverses des temps de relaxation ( $\tau_i$ ) des processus de diffusion supposés indépendants les uns des autres.

Dans ces conditions, la conductibilité thermique devient la somme de trois contributions qui reflètent l'influence respective:

(1) Des phonons transversaux dominant à basses fréquences (prépondérance des processus  $N$ ):

$$\begin{aligned} \tau_N^{-1} &= B_{TN} \omega T^4 & \text{pour tout } 0 < \omega < \omega_1 \\ \tau_U^{-1} &= 0 \end{aligned}$$

(2) Des phonons transversaux de vecteurs d'onde supérieurs à  $q_{\max}/2$ :

$$\begin{aligned} \tau_N^{-1} &= B'_{TN} \omega T & \text{pour } \omega_1 < \omega < \omega_2 \\ \tau_U^{-1} &= B_{TU} \frac{\omega^2}{sh \frac{\hbar \omega}{kT}} \end{aligned}$$

(3) De tous les phonons longitudinaux  $N$  ou  $U$ :

$$\tau_N^{-1} + \tau_U^{-1} = B_L \omega^2 T^3$$

La validité de ces expressions des temps de relaxation a été étudiée par Herring (7), Holland (4), et Guthrie (8).

Ainsi:  $K = K_1 + K_2 + K_3$

avec

$$K_1 = \frac{k}{3\pi^2 V_{T_1}} \int_0^{\omega_1} F_1(\omega) d\omega$$

$$K_2 = \frac{k}{3\pi^2 V_{T_2}} \int_{\omega_1}^{\omega_2} F_2(\omega) d\omega$$

$$K_3 = \frac{k}{6\pi^2 V_L} \int_0^{\omega_L} F_3(\omega) d\omega$$

$k$ , constante de Boltzmann

$$F_p(\omega) = (\sum \tau_i^{-1})^{-1} \frac{\hbar^2 \omega^4}{k^2 T^2} \frac{\exp \frac{\hbar \omega}{kT}}{\left( \exp \frac{\hbar \omega}{kT} - 1 \right)^2}$$

avec  $p = 1$  pour  $0 < \omega < \omega_1$ ,  $p = 2$  pour  $\omega_1 < \omega < \omega_2$ ,  $p = 3$  pour  $0 < \omega < \omega_3$ , et  $\sum \tau_i^{-1} = \tau_b^{-1} + \tau_{dp}^{-1} + \tau_p^{-1} + \tau_p^{-1}$

$\tau_b^{-1}$  et  $\tau_{dp}^{-1}$  représentent les temps de relaxation dus aux diffusions sur les parois du cristal et par les défauts ponctuels.

$\tau_b$  est directement calculable à partir des dimensions géométriques du cristal. Une correction de ce terme a été introduite par Berman (9) pour tenir compte des dimensions finies de l'échantillon.

$$\tau_b^{-1} = \frac{V_s}{FL}$$

$F$ , facteur correctif;  $L = 1,12\sqrt{S}$ ;  $S$ , section de l'échantillon;  $V_s$ , vitesse moyenne du son;  $V_s^{-1} = (1/3)V_L^{-1} + (2/3)V_T^{-2}$ .

$\tau_{dp}$  a été calculé par Klemens (10) pour un matériau monoatomique, puis généralisé par Holland aux composés du type  $X_x Y_y$ . D'où:

$$\tau_{dp}^{-1} = V \omega^4 \frac{\Gamma}{4\pi V_s^3} = A \omega^4$$

V, volume moléculaire du matériau.

$$\Gamma = \frac{x}{x+y} \left(\frac{M_x}{\bar{M}}\right)^2 \Gamma(X) + \frac{y}{x+y} \left(\frac{M_y}{\bar{M}}\right)^2 \Gamma(Y)$$

$$\Gamma(x) = \sum_i f_i \left(\frac{\Delta M_i}{\bar{M}_x}\right)^2 \quad \bar{M} = \frac{xM_x + yM_y}{x+y}$$

$f_i$ , abondance du  $i$  ième isotope de masse  $M_i$  de l'élément  $X$ ;  $\bar{M}_x$ , masse atomique moyenne de l'élément  $X$ .

#### IV. Application à InP

La longueur  $L$  a été déduite des mesures de la section de l'échantillon ( $L = 0,180$  cm). Les courbes de Berman (9) indiquent un facteur  $F$  de correction de 0,92. La contribution des isotopes dans le terme d'interaction phonon-défauts ponctuels a été calculée en utilisant les abondances isotopiques de l'indium et du phosphore. Soit

$$A = 1,89 \times 10^{-45} \text{ s}^3$$

La valeur de  $A$  utilisée est environ trois fois supérieure. Ce comportement est très caractéristique des composés III-V et provient vraisemblablement des impuretés résiduelles, des lacunes et des interstitiels. Le respect de la composition stœchiométrique reste un problème délicat dans tous ces matériaux (11).

Des courbes expérimentales  $\nu(q)$  obtenues par diffusion de neutrons (12) se déduisent:

(i) Les trois valeurs caractéristiques de  $\omega$ ; soit  $\omega_1 = 1,15 \times 10^{13}$  rad/s,  $\omega_2 = 1,28 \times 10^{13}$  rad/s, et  $\omega_3 = 3,62 \times 10^{13}$  rad/s.

(ii) Le pseudo spectre de Debye ou spectre idéalisé.

Les techniques optiques telles que la spectroscopie Brillouin donnent accès aux fréquences des phonons de grande longueur d'onde. Mais, en réalité, la fréquence

de chaque phonon ne peut pas être identifiée de manière absolue (12). Seule la diffusion des neutrons fournit, sans ambiguïté, les courbes de dispersion  $\nu(q)$ .

L'estimation des pulsations  $\omega_2$  et  $\omega_3$  effectuées par Boutard, à partir des mesures d'absorption optique de Mitra (13) n'est qu'approchée. En outre, cet auteur a évalué la pulsation  $\omega_1$  en admettant que le rapport  $\omega_2/\omega_1$  est identique pour InP à celui de GaAs et GaSb. Cette procédure appelle deux remarques:

(i) Il est théoriquement exact que les fréquences longitudinales acoustiques et optiques sont respectivement proportionnelles à l'inverse de la racine carrée des masses:

$$\frac{\omega_{LO}}{\omega_{LA}} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1/2} \quad \text{avec } M_1 > M_2$$

Cette relation se vérifie particulièrement bien dans le cas de GaAs, GaP, InSb, et ZnS. Par contre, un désaccord de 14% apparaît pour InP.

(ii) Dans une même branche acoustique, le rapport  $\omega_2/\omega_1$  n'est pas proportionnel aux masses, mais à la quantité  $M^*/M_2$  ( $M^*$ : masse réduite). Il faudrait donc, pour estimer assez correctement le rapport  $\omega_2/\omega_1$ , choisir un composé III-V ayant une valeur  $M^*/M_2$  voisine de celle d'InP.

Les trois vitesses du son ont été déterminées à partir du spectre réel de la manière suivante:  $V_L$  et  $V_{T1}$  représentent respectivement les tangentes à l'origine aux branches longitudinales et transversales dans la direction où nous avons mesuré la conductibilité thermique, soit [100]:  $V_L = 5,15 \times 10^5$  cm/s et  $V_{T1} = 3,08 \times 10^5$  cm/s.

La vitesse  $V_{T2}$  est beaucoup plus délicate à calculer. La valeur retenue de  $0,90 \times 10^5$  cm/s paraît être en bon accord avec celle déduite de la connaissance des constantes d'élasticité ( $V_{T2} = 1 \times 10^5$  cm/s).

La Fig. 1 représente les résultats de l'analyse des données expérimentales. Le Tableau I rassemble les paramètres utilisés

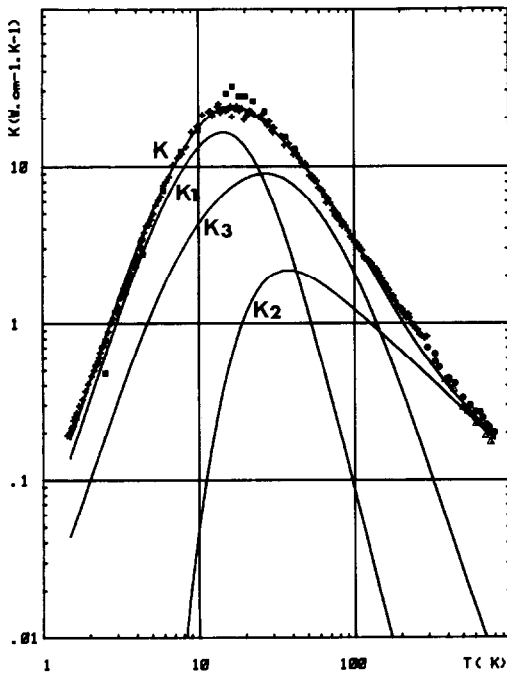


FIG. 1. Conductivité thermique de InP non dopé en fonction de la température (+) nos résultats expérimentaux; (●) résultats de Boutard (5); (Δ) Steigmeier (2); et (■) Aliev (6). La courbe continue Kest le résultat du calcul effectué avec les valeurs numériques du Tableau I.

TABLEAU I  
PARAMÈTRES UTILISÉS

$V_{T1}(\omega < \omega_1)$	$3,08 \times 10^5 \text{ cm/s}^a$
$V_{T2}(\omega_1 < \omega < \omega_2)$	$0,9 \times 10^5 \text{ cm/s}^a$
$V_L$	$5,15 \times 10^5 \text{ cm/s}^a$
$V_s$	$3,56 \times 10^5 \text{ cm/s}^b$
$L$	0,144 cm
$\omega_1$	$1,15 \times 10^{13} \text{ rad/s}^a$
$\omega_2$	$1,28 \times 10^{13} \text{ rad/s}^a$
$\omega_3$	$3,62 \times 10^{13} \text{ rad/s}^a$
$A$	$5,44 \times 10^{-45} \text{ s}^{3c}$
$B_{TN}$	$1,15 \times 10^{-11} \text{ K}^{-4c}$
$B_{TU}$	$2,9 \times 10^{-18} \text{ s}^c$
$B_L$	$4,67 \times 10^{-24} \text{ s} \cdot \text{K}^{-3c}$

<sup>a</sup> D'après Réf. (12).

<sup>b</sup> D'après formule Section III.

<sup>c</sup> Nos résultats.

dans ce calcul. Le lissage est très satisfaisant entre 1,5 et 600 K. Au-delà de 600 K, la dispersion des valeurs numériques de Kudman et Boutard nous a conduit à rechercher un compromis. D'autre part, nos résultats au-dessus de 200 K ne tiennent pas compte des pertes par rayonnements.

## V. Conclusion

Les phonons transversaux dominent aux basses et aux hautes températures tandis que, dans la région des températures intermédiaires, interviennent à part égale les phonons longitudinaux et transversaux de petits vecteurs d'onde. Ce comportement est très classique dans tous les matériaux semiconducteurs. La prépondérance des phonons transversaux à haute température apparaît plutôt comme une conséquence du modèle plutôt qu'une conclusion définitive. L'originalité du modèle réside dans son aptitude à décrire la courbe expérimentale  $K(T)$  dans un domaine très étendu de températures (1,5 à 800 K) avec seulement trois paramètres. Au niveau caractérisation d'un composé, il est évident que seul un matériau de très haute qualité cristalline et d'une très grande pureté peut présenter une courbe  $K(T)$  lissable selon Holland. En effet, une augmentation des processus résistifs rend impossible toute tentative de séparation des contributions des modes de polarisation à la conductivité thermique.

## References

1. I. KUDMAN ET E. F. STEIGMEIER, *Phys. Rev. A* **133**, 1665 (1964).
2. E. F. STEIGMEIER ET I. KUDMAN, *Phys. Rev.* **132**, 508 (1963).
3. J. CALLAWAY, *Phys. Rev.* **113**, 1046 (1959).
4. M. G. HOLLAND, *Phys. Rev.* **132**, 2461 (1963).
5. M. BOUTARD ET P. PINARD, *J. Phys.* **33**, 787 (1972).
6. S. A. ALIEV, A. YA NASHELSKII, ET S. S. SHALYT, *Sov. Phys. Sol. State* **7**, 1287 (1965).

7. C. HERRING, *Phys. Rev.* **95**, 954 (1954).
8. G. L. GUTHRIE, *Phys. Rev.* **152**, 801 (1966).
9. R. BERMAN, E. L. FOSTER, ET S. M. ZIMAN, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **231**, 130 (1955).
10. P. G. KLEMENS, *Proc. Phys. Soc. London Ser. A* **68**, 113 (1955).
11. J. BOOMGARD ET K. SCHOL, *Philos. Res. Rep.* **12**, 127 (1957).
12. P. H. BORCHERDS, G. F. ALFREY, D. H. SAUNDERSON, ET A. D. B. WOODS, *J. Phys. C.* **8**, 2022 (1975).
13. S. S. MITRA, *Phys. Rev.* **132**, 986 (1963).