

die durch chemisches Ätzen oder durch das Oxydationsverfahren auf ihre endgültige Schichtdicke gebracht wurden. Eine Nachbehandlung durch Tempern ist in keinem Fall erfolgt. Diese Gleichförmigkeit in der Qualität der Schichten ist für ihre Verwendung als Eichnormal für Gitterkonstantenmessungen von Bedeutung⁵.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. H. RAETHER, danke ich für das Interesse an dieser Arbeit, ebenso Herrn Dr. W. WITT für Diskussion.

⁵ H. KIENDL u. W. WITT, Phys. Letters **22**, 33 [1966]. — H. KIENDL, Z. Naturforsch., im Druck.

Die Wärmeleitfähigkeit von GaP und AlSb

H. WAGINI

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG in Erlangen

(Z. Naturforsch. **21 a**, 2096—2099 [1966]; eingegangen am 24. September 1966)

Die zwischen 90 °K und 500 °K gemessenen Wärmeleitfähigkeiten von GaP und AlSb zeigen einen Temperaturverlauf, der auf einen Einfluß der optischen Phononen hindeutet.

Die experimentellen Gitterwärmeleitfähigkeiten von III—V-Halbleitern bei DEBYE-Temperatur werden analysiert und unter einfachen Annahmen gelingt eine Auftrennung in Wärmeleitungsbeiträge von akustischen und optischen Phononen. Der akustische Anteil kommt durch Überlagerung der Wechselwirkung von akustischen mit akustischen und von akustischen mit optischen Phononen zustande.

Die Wärmeleitfähigkeit von GaP und AlSb oberhalb Zimmertemperatur ist bisher nur indirekt aus der Temperaturleitfähigkeit berechnet worden¹ und bei tiefen Temperaturen noch unbekannt. Es wurden daher Messungen an diesen beiden III—V-Verbindungen nach der stationären Absolutmethode² zwischen 90 °K und 500 °K durchgeführt.

Die undotierten Proben ($6 \times 6 \times 30 \text{ mm}^3$) waren polykristallin. Bei Zimmertemperatur wurde für GaP eine elektrische Leitfähigkeit $\sigma = 0,5 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ und für AlSb $\sigma = 20 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ gemessen. Die maximale Verlustkorrektur der Wärmeleitfähigkeit betrug bei den höchsten Temperaturen 17%.

Abb. 1 zeigt die gemessene Wärmeleitfähigkeit (Fehler $< \pm 5\%$) als Funktion der absoluten Temperatur. Die Zimmertemperaturwerte von WEISS³ sind damit in guter Übereinstimmung. Die Kurve von STEIGMEIER u. a.¹ für AlSb paßt sehr gut mit den eigenen Messungen zusammen, wohingegen die Ergebnisse für GaP deutlich differieren. Dies hat wahrscheinlich seinen Grund darin, daß die von STEIGMEIER u. a.¹ zur Umrechnung der Temperaturleitfähigkeit angenommenen Werte für die spezifische Wärme nicht genau sind.

¹ E. F. STEIGMEIER u. I. KUDMAN, Phys. Rev. **141**, 767 [1966].

² H. WAGINI, Z. Naturforsch. **19 a**, 1541 [1964].

³ H. WEISS, Ann. Phys. Leipzig **4**, 121 [1959].

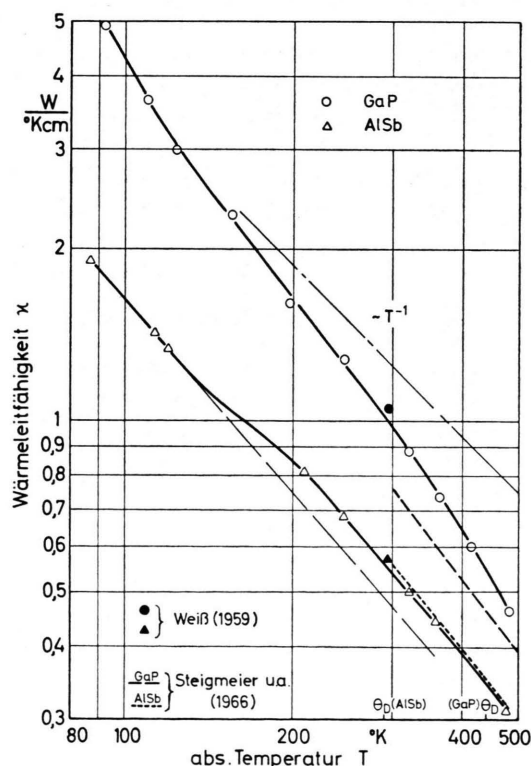


Abb. 1. Gemessene Wärmeleitfähigkeit von GaP und AlSb als Funktion der absoluten Temperatur T .



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

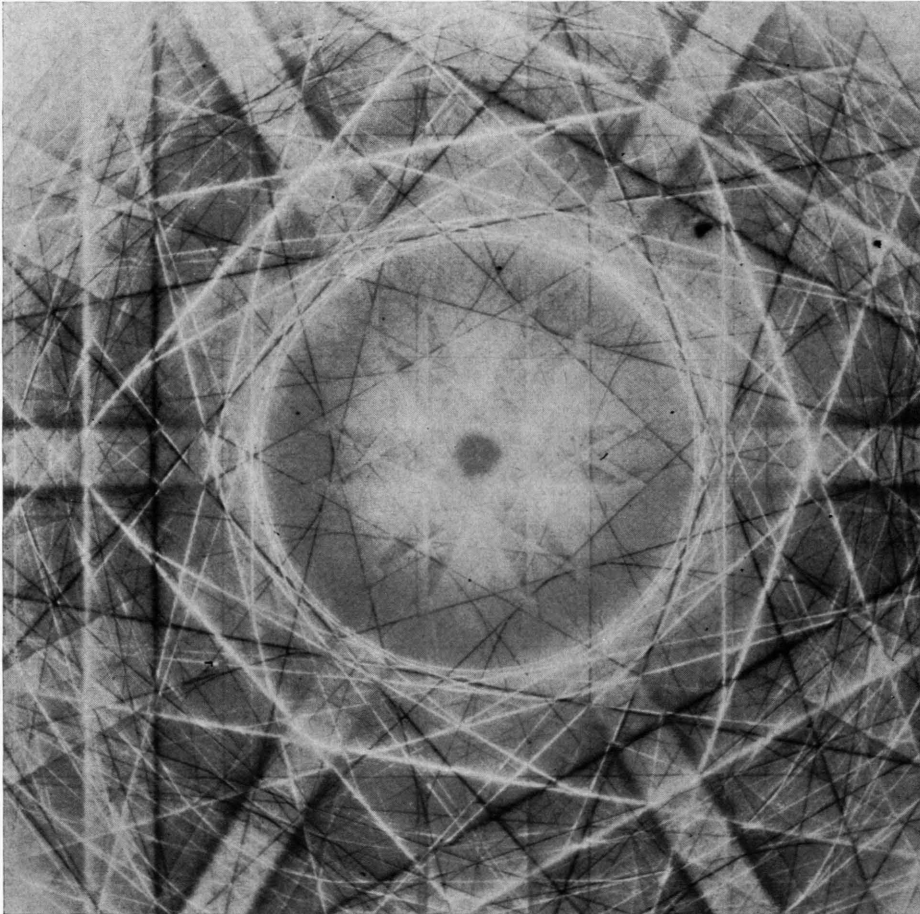


Abb. 3. Elektroneninterferenzaufnahme eines 4700 \AA dicken einkristallinen Siliciumpräparates in Durchstrahlung mit 50 keV -Elektronen. Angeregt ist der Sechsstrahlfall niedrigster Indizierung in der Nähe der 111 -Einstrahlrichtung.

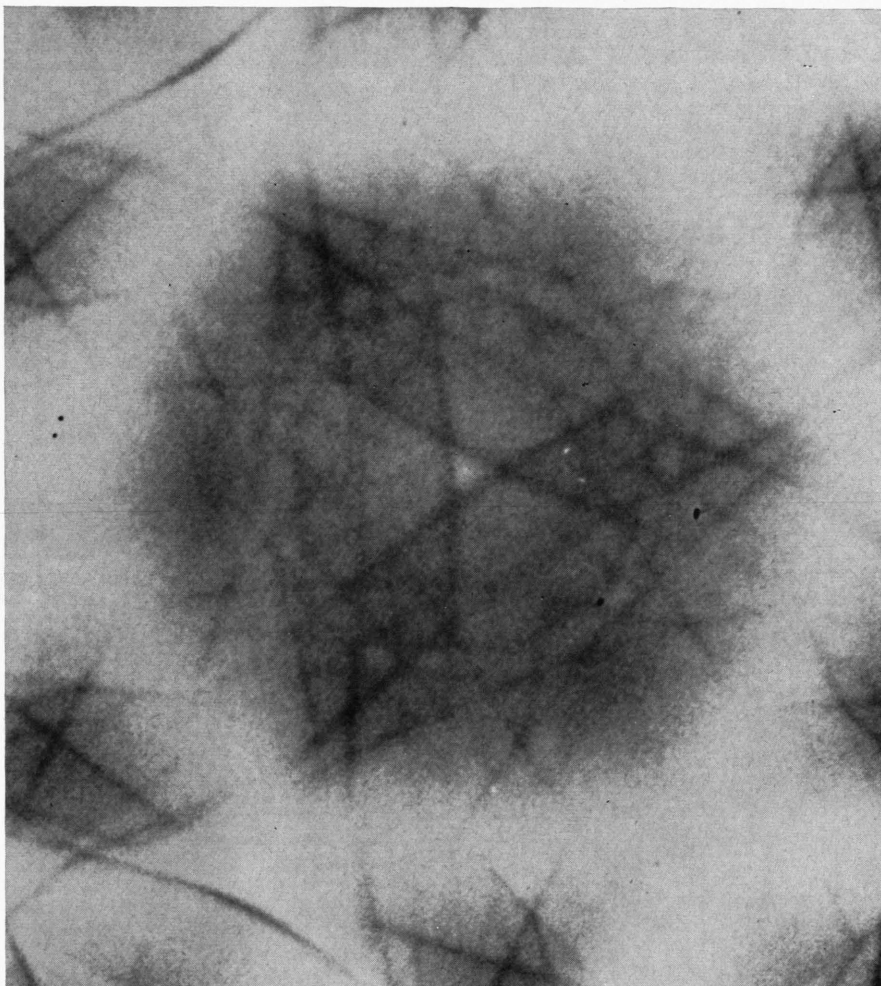


Abb. 4. Ausschnittsvergrößerung des Zentrums von Abb. 3.

Die Meßkurven in Abb. 1 geben die Gitterwärmeleitfähigkeit wieder, da die Beiträge durch Ladungsträger oder Photonen vernachlässigbar klein sind. Die Temperaturabhängigkeit für GaP ist insgesamt stärker als für AISb. Man erkennt jeweils in der Gegend von $\Theta_D/2$ (Θ_D = DEBYE-Temperatur) eine Stufe im Kurvenverlauf, und zwar scheint ein zusätzlicher Wärmeleitungsbeitrag hinzuzukommen.

Tatsächlich wurden ähnliche Beobachtungen schon von DEVYATKOVA u. a.⁴ an einer Reihe anderer binärer Verbindungen gemacht; und zwar wurde im Bereich der DEBYE-Temperatur sowohl Erniedrigung als auch Erhöhung des thermischen Widerstandes gemessen, je nachdem, ob das Massenverhältnis der an der Verbindung beteiligten Elemente größer oder kleiner als $M_1/M_2 \approx 1,7$ war. Als quantitative Erklärung wurden zwei konkurrierende Effekte angegeben, die durch optische Phononen verursacht werden. Bei einem Massenverhältnis $1 < M_1/M_2 < 1,7$ ist zwar die Dispersion des optischen Zweiges und somit der Energietransport durch optische Phononen am größten (s. Abb. 2, links/lineare Kette), jedoch überwiegt wegen der ebenfalls sehr kleinen Energielücke zwischen akustischem und optischem Zweig ($\nu_o/\nu_G \approx 1$) die Wärmeleitungserniedrigung durch Streuung der akustischen Phononen an den optischen. Erst oberhalb $M_1/M_2 \approx 1,7$ wird die Wechselwir-

kung zwischen akustischem und optischem Zweig so schwach, daß der Beitrag zur Wärmeleitung durch optische Phononen dominiert. Da das Massenverhältnis bei GaP und AISb $M_1/M_2 > 2$ ist, erwartet man somit im Temperaturgebiet beginnender Anregung des optischen Zweiges eine geringere Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit infolge des zusätzlichen optischen Wärmeleitungsbeitrages. Qualitativ sind damit die Kurven in Abb. 1 zu erklären.

STEIGMEIER u. a.¹ analysierten die Gitterwärmeleitfähigkeit der III-V-Halbleiter und fanden hierbei ebenfalls Hinweise für eine Wechselwirkung von akustischen mit optischen Phononen. LEROUX HUGON u. a.⁵ leiteten im einfachen Modell den Wärmewiderstand für den Phononenprozeß: akust. + akust. \rightleftharpoons opt., theoretisch ab.

Zur Diskussion der Gitterwärmeleitfähigkeit der III-V-Halbleiter nach obigen Gesichtspunkten sind in Tab. 1 einige charakteristische Werte zusammengestellt. Bis auf die Daten der beiden letzten Spalten, die eigenen veröffentlichten und unveröffentlichten Messungen entnommen sind, stimmen diese im wesentlichen mit der Aufstellung in¹ überein. Weiterhin sind die experimentellen, optischen Maximalfrequenzen ν_{l0} (nach MITRA⁶) sowie die charakteristischen optischen Temperaturen Θ_o (nach MADELUNG⁷)

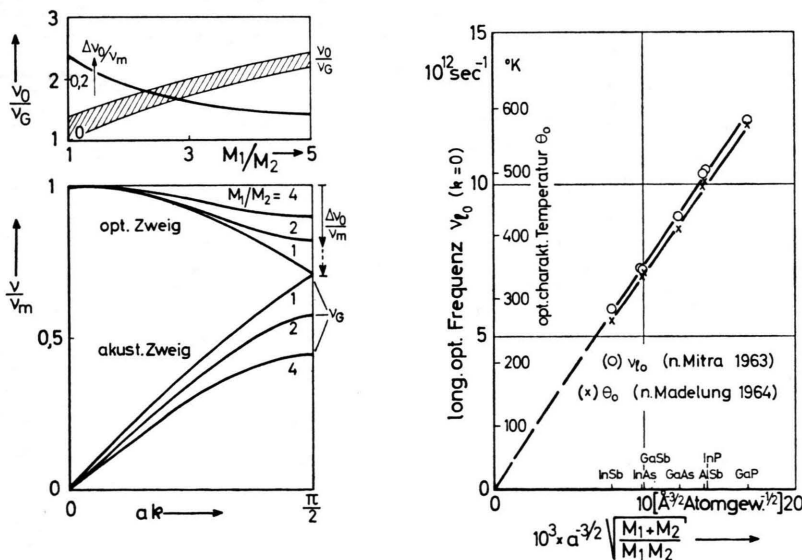


Abb. 2 (links). Theoretisches Energiespektrum der linearen Kette mit zwei jeweils im gleichen Abstand aufeinanderfolgenden Massen M_1 und M_2 (ν_G = akustische Grenzfrequenz, ν_o = mittlere Frequenz des optischen Zweiges, $\Delta\nu_o$ = Dispersion des optischen Zweiges). (Rechts) Gemessene longitudinale optische Frequenz ν_{l0} bei $k=0$ nach MITRA⁶ und aus experimentellen Werten berechnete charakteristische optische Temperatur Θ_o nach MADELUNG⁷ als Funktion einer typischen reduzierten Masse.

⁴ E. D. DEVYATKOVA u. I. A. SMIRNOV, Soviet Phys.-Solid State **4**, 1836 [1963].

⁵ P. LEROUX HUGON u. J. J. VEYSSIE, phys. stat. sol. **8**, 561 [1965].

⁶ S. S. MITRA, Phys. Rev. **132**, 986 [1963].

⁷ O. MADELUNG, Physics of III-V-Compounds, J. Wiley & Sons, New York 1964.

III-V	M_1/M_2	\bar{M} Atomgew.	Θ_D °K	Θ_o °K	a Å	c_{DP} Wsec °Kcm ³	$\kappa_L(\Theta_D)$ W °Kcm	n [$\kappa_L(\Theta_D) \sim T^{-n}$]
InSb	1,06	118	203	264	6,48	1,22	0,28	1,20
GaAs	1,07	72	344	408	5,65	1,83	0,40	1,25
InAs	1,53	95	249	334	6,06	1,50	0,36	1,25
GaSb	1,75	96	266	336	6,10	1,46	0,41	1,25
GaP	2,26	50	446	578	5,45	2,05	0,54	1,55
InP	3,71	73	321	487	5,87	1,63	0,63	1,50
AlSb	4,52	74	292	482	6,14	1,43	0,56	1,15

Tab. 1. M_1/M_2 =Massenverhältnis, \bar{M} =mittleres Atomgewicht, Θ_D =DEBYE-Temperatur, Θ_o =charakteristische optische Temperatur, a =Gitterabstand, c_{DP} =DULONG-PETIT-spezifische Wärme, κ_L =Gitterwärmeleitfähigkeit.

in Abb. 2 rechts für die verschiedenen III – V-Verbindungen durch Geraden durch den Nullpunkt wiedergegeben; dazu wurde entsprechend den Ergebnissen für die lineare Kette die Wurzel aus der reziproken reduzierten Masse mal Wurzel aus Kopplungskonstante, die proportional zu $a^{-3/2}$ (a =Gitterkonstante) anzusetzen ist, als Abszisse verwendet.

Wie schon STEIGMEIER u. a.¹ gezeigt haben, liegen die reduzierten Wärmeleitfähigkeiten

$$[\kappa_L T / \bar{M} a \Theta_D^3]_{T=\Theta_D}$$

als Funktion von M_1/M_2 in doppelt-logarithmischer Darstellung annähernd auf einer Geraden. Mit unseren experimentellen Wärmeleitfähigkeiten ist die Steigung dieser Geraden etwas geringer; außerdem liegt der ursprünglich¹ weit herausfallende Punkt für GaP jetzt wesentlich näher an der Kurve. Eine Gerade mit ähnlicher Steigung erhält man, wenn κ_L/c_{DP} (c_{DP} =DULONG-PETIT-spezif. Wärme) aufgetragen wird (Abb. 3; 1, 2: $\alpha \kappa_L/c_{DP} \approx \kappa_L/\bar{M} a \Theta_D^2$). Nach der alten DEBYE-Theorie entspricht obiger Wert bis auf einen Faktor dem Produkt von mittlerer Phononengeschwindigkeit und mittlerer freier Phononweglänge ($\sim \bar{v} l$). Die Aufgabe besteht nun darin, diese Meßwerte in die einzelnen Anteile aufzuspalten, nämlich:

$$\kappa_L = \kappa_a + \kappa_o$$

mit:
$$\frac{1}{\kappa_a} = \frac{1}{\kappa_{aa}} + \frac{1}{\kappa_{ao}}$$

κ_L = Gitterwärmeleitfähigkeit,

κ_a = akustischer Anteil von κ_L ,

κ_o = optischer Anteil von κ_L ,

$\frac{1}{\kappa_{aa}}$ = Wärmewiderstand durch Streuung der akustischen Phononen untereinander,

$\frac{1}{\kappa_{ao}}$ = Wärmewiderstand durch Streuung von akustischen Phononen an optischen.

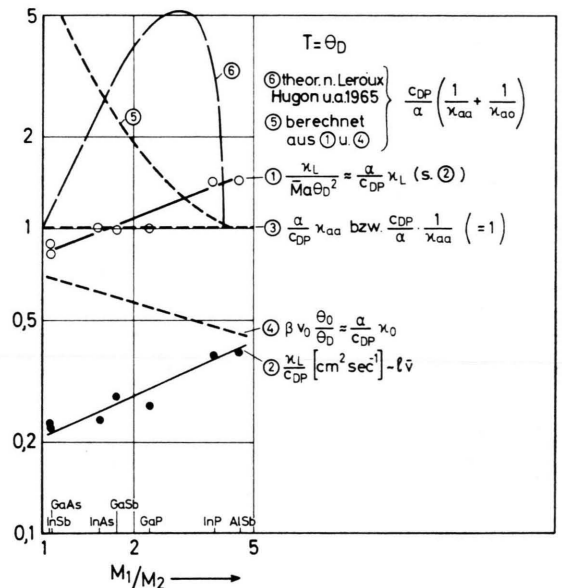


Abb. 3. Bei DEBYE-Temperatur gemessene reduzierte Gitterwärmeleitfähigkeit von III – V-Verbindungen als Funktion des Massenverhältnisses, aufgespalten in akustischen Dreiphononenanteil 3 und den Beitrag der optischen Phononen 4. Die Differenz zwischen 5 und 3 gibt den aus 1, 3 und 4 errechneten reduzierten Wärmewiderstand durch zusätzliche Streuung der akustischen an optischen Phononen wieder. Nach LEROUX HUGON u. a.⁵ sollte sich die theoretische Kurve 6 an Stelle von 5 ergeben. Gerade 2 stellt die gemessene Gitterwärmeleitfähigkeit $\kappa_L(\Theta_D)$ dividiert durch die DULONG-PETIT-spezifische Wärme als Funktion des Massenverhältnisses dar.

Nach experimentellem Befund von DEVYATKOVA u. a.⁴ ist für $M_1/M_2 \approx 1,7$ der Beitrag der optischen Phononen zur Wärmeleitfähigkeit (κ_o) gerade kompensiert durch die zusätzliche Streuung der akustischen Phononen an optischen Phononen ($1/\kappa_{ao}$), so daß für dieses Massenverhältnis nur der reine akustische Anteil (κ_{aa}) existiert.

Die reduzierte Wärmeleitfähigkeit für akustische Dreiphononen-Prozesse ist unabhängig von M_1/M_2

(vgl. 1):

$$\left[\frac{\kappa_{aa} T}{M a \Theta_D^3} \right]_{T=\Theta_D} \sim (\gamma + \frac{1}{2})^{-2},$$

mit $\gamma = \text{GRÜNEISEN-Konstante}$,

so daß dieser wesentliche Anteil für alle III-V-Verbindungen gleich sein sollte; er ergibt sich aus Abb. 3, 1 für $M_1/M_2 = 1,7$ zu Eins. (Abb. 3, 3). Legt man allerdings den von STEIGMEIER u. a.¹ aus verschiedenen Messungen gemittelten GRÜNEISEN-Parameter für III-V-Halbleiter $\gamma \approx 0,65$ zugrunde, so erhält man eine reduzierte Wärmeleitfähigkeit $\kappa_{aa}/M a \Theta_D^2 \approx 2,18$ im Gegensatz zu dem empirisch gefundenen Wert Eins. Dieser Unterschied dürfte ein Hinweis für akustische Mehrphononenprozesse sein. Inwieweit dann jedoch die Unabhängigkeit vom Massenverhältnis noch gegeben ist, bleibt ungewiß. Um die anderen Anteile zu erhalten, wird mit Analogieschlüssen gearbeitet, die naturgemäß nicht sehr genau sind. Wir setzen den optischen Beitrag $\kappa_o/c_{DP} \sim v_o l_o$, wobei die Gruppengeschwindigkeit im optischen Zweig $v_o \sim \Delta v_o a$ (Δv_o nach Abb. 2, links oben) und die mittlere freie Weglänge der optischen Phononen $l_o \sim \Theta_o/T$ angenommen wird. Da der hauptsächlich für den zusätzlichen Wärmewiderstand in Betracht gezogene Prozeß: akust. + akust. \nleftrightarrow opt. aus energetischen Gründen für $M_1/M_2 > 4$ ausstirbt (da $2 v_G < v_o$, vgl. Abb. 2, links unten), ist der in Abb. 3, 1 eingetragene Wert von AlSb mit $M_1/M_2 = 4,52$ nur die Summe $\alpha/c_{DP} (\kappa_{aa} + \kappa_o)$, so daß der noch offene Proportionalitätsfaktor β für

$$[\alpha \cdot \kappa_o/c_{DP}]_{T>\Theta_D} = \beta v_o (\Theta_o/\Theta_D)$$

hierdurch gegeben wird. Numerisch beziehen wir uns immer auf die Kurve 1 in Abb. 3. Kurve 2 soll nur die ungefähre Proportionalität zu 1 zeigen. Als reziproke Differenz von 1 und 4 resultiert Kurve 5, die mit

$$\frac{c_{DP}}{\alpha} \cdot \frac{1}{\kappa_a} = \frac{c_{DP}}{\alpha} \left(\frac{1}{\kappa_{aa}} + \frac{1}{\kappa_{ao}} \right)$$

identisch ist. Für Massenverhältnisse $M_1/M_2 > 4$ verschwindet voraussetzungsgemäß $1/\kappa_{ao}$. Nach den Rechnungen von LEROUX HUGON u. a.⁵ würde man an Stelle von 5 die Kurve 6 erwarten, wenn man für v_o/v_G die untere Grenzkurve in Abb. 2 links oben wählt, da für $T = \Theta_D$ gilt:

$$(1/\kappa_{ao})/(1/\kappa_{aa}) = 1,33 R;$$

mit

$$R = \left(1 + \frac{1}{\exp(h v_o/k_o \Theta_D) - 1} \right) \cdot \left(\frac{v_o^2}{v_G^2} - 1 \right) \cdot \left(6 \frac{v_o}{v_G} - 4 - \frac{v_o^3}{v_G^3} \right).$$

Der Unterschied der theoretischen Kurve 6 und der aus den Experimenten abgeleiteten Kurve 5 für

$$\frac{c_{DP}}{\alpha} \cdot \left(\frac{1}{\kappa_{aa}} + \frac{1}{\kappa_{ao}} \right)$$

ist beachtlich. Wahrscheinlich spielen noch andere Prozesse eine Rolle.

Herrn B. REISS danke ich für die Überlassung des Probenmaterials.