

О РЕЗОНАНСНОМ РАССЕЙАНИИ ФОНОНОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ А³В⁵

Р.Н.РАГИМОВ, Д.Г.АРАСЛЫ, А.А.ХАЛИЛОВА, М.И.АЛИЕВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр.Г.Джавида, 33*

Исследована фононная теплопроводность твердых растворов $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, $(2\text{InSb})_{(1-x)}-(\text{In}_2\text{GeTe})_x$, $(\text{GaSb})_{3(1-x)}-(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ в интервале температур $80\div 300\text{K}$. Обнаруженные температурные аномалии в температурной зависимости $K(T)$ анализируются, используя время релаксации резонансного рассеяния акустических фононов в модели Каллауэя. Предполагается, что наблюдаемые аномалии в зависимости $K(T)$ связаны с резонансным рассеянием фононов на различных комплексах.

Введение

Исследование физических свойств тройных и четверных твердых растворов в настоящее время является предметом постоянного интереса. В твердых растворах с изменением состава наблюдается образование различных дефектов, наличие которых отражается на физических свойствах. Теплопроводность очень чувствительна к присутствию дефектов в кристалле и может дать информацию о природе дефектов и их взаимодействии. С этой целью в данной работе в продолжение ранее проделанных нами исследований [1-5] изучена теплопроводность K систем $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, $(2\text{InSb})_{(1-x)}-(\text{In}_2\text{GeTe})_x$, $(\text{GaSb})_{3(1-x)}-(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ в области температур $80\text{-}300\text{K}$.

Из этих систем наиболее изучена теплопроводность твердого раствора $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ [6-10]. Так, Абрахамс и др. [6] и Кудман и др. [7] исследовали теплопроводность твердых растворов $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ для больших составов. Омер и др. [8] измерили K этой системы со стороны GaAs до 1 мол% InAs. Экспериментальные результаты, полученные в [6] и в [8], обсуждались в работах [9] и [10]. Следует отметить, что теплопроводность $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ в этих работах обсуждалась, в основном, при комнатной температуре. Результаты наших исследований K твердых растворов $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ до 10 мол% GaAs и 4 мол% InAs со стороны InAs и GaAs, соответственно, даны в работах [1].

Сведения о теплопроводности систем $(2\text{InSb})_{(1-x)}-(\text{In}_2\text{GeTe})_x$, и $(\text{GaSb})_{3(1-x)}-(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ кроме наших работ [2, 4, 5] в литературе мы не встречали.

Ранее нами исследована теплопроводность рассматриваемых твердых растворов в зависимости от состава при комнатной температуре. Анализом K в приближении времени релаксации с учетом фонон-фононного взаимодействия и рассеяния фононов на границах кристалла и на точечных дефектах показано, что в этих сплавах при $T=300\text{K}$ в рассеянии фононов на точечных дефектах наряду с процессами переброса существенную роль играют и нормальные процессы (N-процессы). Интенсивность нормальных процессов зависит от конкретного твердого раствора.

При исследовании температурной зависимости фононной теплопроводности $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ($0 \leq x \leq 0,08$) в узком интервале температур мы обнаружили аномальное понижение теплопроводности. Показано, что с увеличением содержания GaAs глубина минимума уменьшается и при $x=0,08$ исчезает. Предположено, что

аномалия в $K(T)$ связана с резонансным рассеянием акустических фононов. Однако, природа этой аномалии остается не вполне ясной. Такие исследования нами проведены и в твердых растворах $(2\text{InSb})_{(1-x)}-(\text{In}_2\text{GeTe})_x$, $(\text{GaSb})_{3(1-x)}-(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$, в которых, в отличие от $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ имеются «собственные» дефекты и разные комплексы.

Эксперимент

Монокристаллы твердых растворов $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ получены методом Чохральского. Образцы имели одинаковую концентрацию электронов $n=2\div 4 \times 10^{17}\text{см}^{-3}$ и плотность дислокаций $10^3\div 10^4\text{см}^{-2}$.

Твердые растворы $(2\text{InSb})_{1-x}-(\text{In}_2\text{GeTe})_x$ получены методом быстрого охлаждения расплава с последующей гомогенизацией отжигом. Растворимость In_2GeTe в InSb составляет 10 мол%. Полученные образцы имели n-тип проводимости с концентрацией электронов $n=3\div 7 \times 10^{18}\text{см}^{-3}$.

Образцы твердых растворов $\text{GaSb}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ синтезированы в кварцевых ампулах при вибрационном перемешивании с последующей гомогенизацией отжигом. Растворимость второго компонента в GaSb 11 мол%. Концентрация электронов меняется в пределах $n=(0,9\div 2,4) \times 10^{18}\text{см}^{-3}$. Предел растворимости в твердых растворах $(2\text{InSb})_{1-x}-(\text{In}_2\text{GeTe})_x$ и $(\text{GaSb})_{3(1-x)}-(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ контролировали микроструктурным и рентгеноструктурным анализом, была измерена и их микротвердость. Образцы в этих твердых растворах были крупноблочными.

Измерения теплопроводности проводились абсолютным стационарным методом и методом светового импульсного нагрева. Средний размер образцов составлял $2 \times 3 \times 12(\text{мм}^3)$ и $5 \times 5 \times 1,5(\text{мм}^3)$, соответственно.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурные зависимости общей теплопроводности исследованных растворов представлены на Рис.1-Рис.3. Видно, что с увеличением содержания второго компонента величина теплопроводности уменьшается, ослабляется ее зависимость от температуры и на кривых $K(T)$ появляются аномалии резонансного характера. Кроме того, можно заметить, что в отличие от $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ и $(2\text{InSb})_{1-x}-(\text{In}_2\text{GeTe})_x$, где изгиб наблюдается при $\sim 90\text{K}$ и 110K , соответственно, в $(\text{GaSb})_{3(1-x)}-(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$ при малых содержаниях теллурида наблюдается один изгиб при $T \sim 90\text{K}$, а при увеличении содержания Ga_2Te_3 и второй.

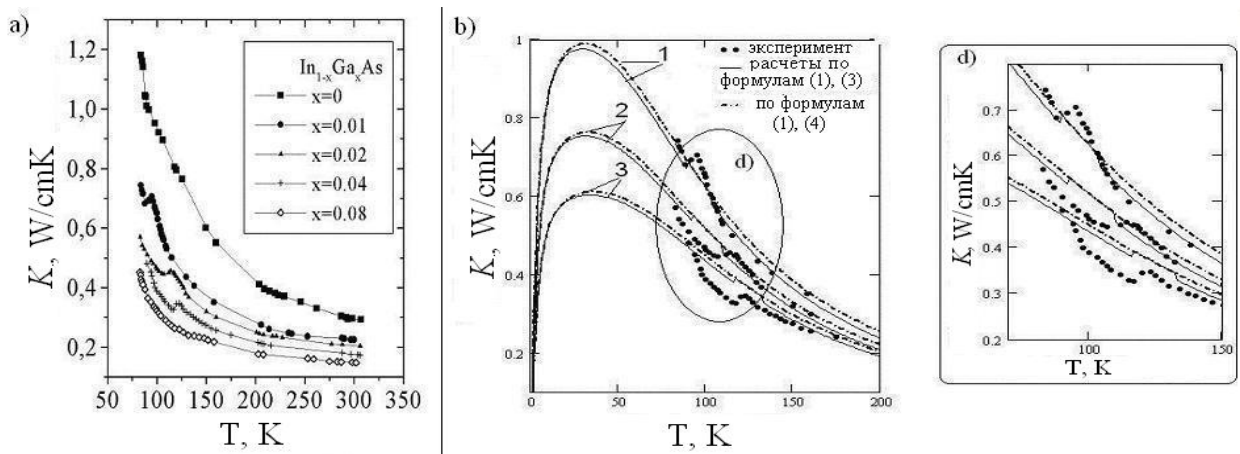


Рис.1.

Температурные зависимости теплопроводности $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$. а) экспериментальные данные; б) сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными; кривые 1, 2 и 3 рассчитаны при значениях $x=0.01, 0.02$ и 0.04 .

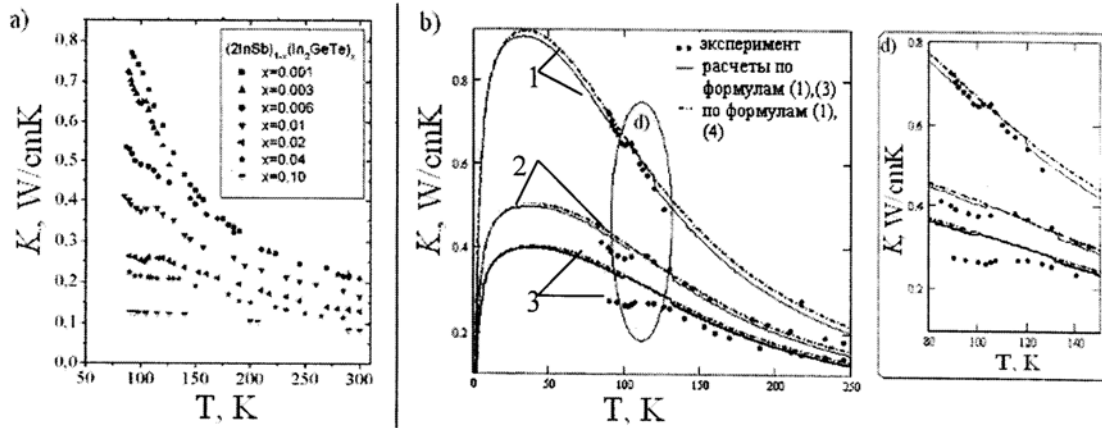


Рис.2

Температурные зависимости теплопроводности $(2\text{InSb})_{1-x}(\text{In}_2\text{GeTe})_x$.

а) экспериментальные данные; б) сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными; кривые 1, 2 и 3 рассчитаны при $x=0.001, 0.01$ и 0.02 .

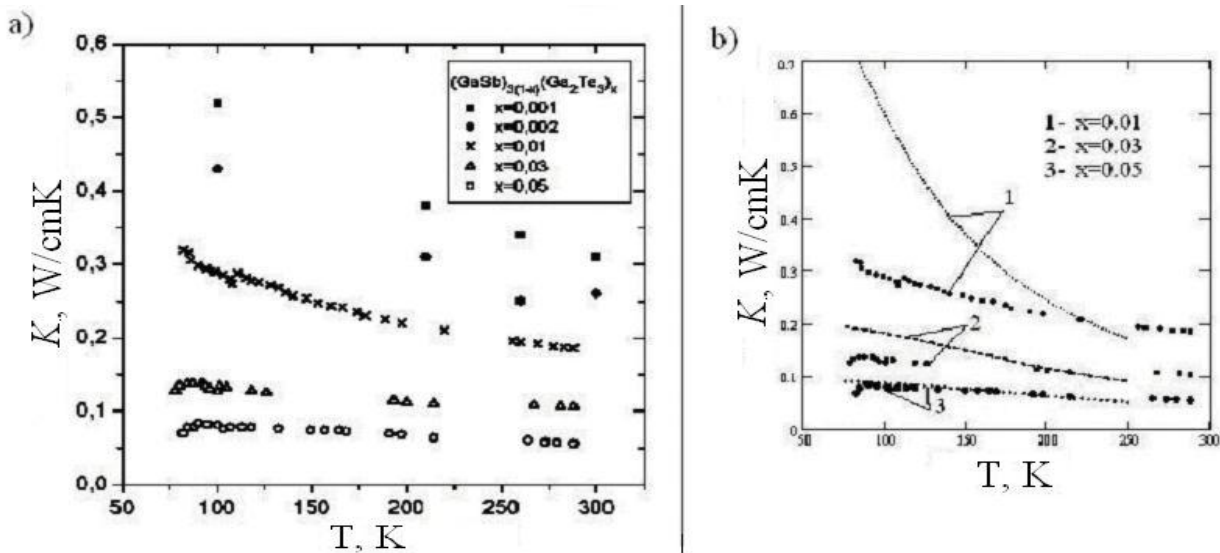


Рис.3.

Температурные зависимости теплопроводности $(\text{GaSb})_{3(1-x)}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_x$.

а) экспериментальные данные; б) сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными; кривые 1, 2 и 3 рассчитаны по формулам (1), (4).

Уменьшение величины K и показателя степени α в зависимости $K \sim T^\alpha$ по мере увеличения состава в исследуемых растворах характерно и для других твердых растворов и связано с увеличением вклада рассеяния фононов на беспорядке сплава.

Наибольший интерес представляют аномалии, наблюдаемые в температурной зависимости теплопроводности. Подобная аномалия в литературе наблюдается во многих кристаллах [11-15] и связывается с резонансным рассеянием фононов. Природа резонансного рассеяния фононов может быть разной. При присутствии в кристаллах атомов замещения резонансное рассеяние связано с совпадением частоты фононов с частотой квазилокальных мод. Если примесь замещения молекула, то фононы могут возбудить свободное вращение молекулы, а затем поглотиться резонансным образом. В кристаллах с переходными элементами

резонансное рассеяние фононов возможно при такой частоте фононов, которые вызывают переходы между энергетическими состояниями примесного центра. В [15] показано, что динамический эффект Ян-Теллера может привести к дополнительному рассеянию акустических фононов, имеющему резонансную природу, и могут значительно повлиять на $K(T)$ полупроводников. Перегиб в $K(T)$ наблюдался и в некоторых соединениях A^3B^5 ниже 50К и в их твердых растворах [13].

Считаем, что наблюдаемые особенности в $K(T)$, (Рис.1-Рис.3) также указывают на осуществление резонансного рассеяния акустических фононов. Для подтверждения такого вывода необходимо полученные результаты сопоставить с существующими теоретическими моделями теплопроводности твердых тел.

Сначала такой анализ зависимости $K(T)$ рассмотрим на примере твердого раствора $In_{1-x}Ga_xAs$, который является удобной моделью для изучения рассеяния фононов в дефектных кристаллах. Это прежде всего связано с тем, что исходные соединения $InAs$ и $GaAs$ всесторонне изучены, с другой стороны при образовании твердого раствора атомы индия замещаются атомами галлия и возникают дефекты – примеси замещения.

Анализ теплопроводности проведен в рамках приближения времени релаксации по формуле:

$$K = \frac{k}{2\pi v} \left(\frac{2\pi k}{h} \right)^3 T^3 \int_0^{\theta/T} \frac{\tau_i z^4 e^z}{(e^z - 1)^2} dz, \quad (1)$$

где $z = \frac{\hbar\omega}{kT}$, τ_i -полное время релаксации для всех возможных процессов рассеяния фононов и

$$\tau_i^{-1}(z) = \sum_i \tau_i^1(z) \quad (2)$$

При расчете $\tau_i(z)$ первоначально учтены процессы: рассеяние фононов на границах кристалла, нормальные фонон-фононные процессы, фонон-фононные процессы переброса и релеевское рассеяние фононов на точечных дефектах:

$$\tau_i^{-1}(\omega) = v/L + (B_N + B_U)\omega^2 T^3 + A\omega^4, \quad (3)$$

где v -скорость звука в кристалле, L -размер образца, B_N , B_U и A – интенсивности рассеяния N и U - процессов и рассеяния фононов на точечных дефектах, соответственно.

На Рис.1b приведено сравнение экспериментальных данных (точки) и сплошных кривых, рассчитанных по формулам (1) и (3), для сплавов с $x=0,01$; $x=0,02$ и $x=0,04$. Интенсивность этих процессов найдена в результате подгонки расчетных кривых к экспериментальным данным. Параметр граничного рассеяния не варьирован, а был рассчитан, используя размеры образцов. Параметры аппроксимации приведены в таблице. Из рис.1b видно, что расчетные кривые за исключением области аномалии хорошо описывают экспериментальные данные. Для описания аномалии в полное время релаксации включено и время релаксации резонансного рассеяния τ_R :

$$\tau_i^{-1}(\omega) = v/L + (B_N + B_U)\omega^2 T^3 + A\omega^4 + \phi_R^{-1}(\omega) \quad (4)$$

В связи с тем, что в $In_{1-x}Ga_xAs$ дефектом является примесь замещения и в исследуемом температурном интервале преобладают трехфононные процессы, то для $\phi_R(\omega)$ использовано выражение, предложенное Валкером и Полом [16]:

$$\phi_R^{-1}(\omega) = \frac{R\omega^2 T^2}{(\omega^2 - \omega_R^2)^2}, \quad (5)$$

где ω_R - резонансная частота.

Сравнение экспериментальных данных и кривых (пунктирные кривые), рассчитанных по формулам (1), (4) и (5) для $In_{1-x}Ga_xAs$ при $x=0,01$, $x=0,02$ и $x=0,04$ приведено на Рис.1b. Видно, что включение в полное время релаксации резонансного рассеяния фононов качественно описывает наблюдаемую аномалию в температурной зависимости теплопроводности. Интенсивность и частота резонансного рассеяния фононов приведены в таблице.

Следует отметить, что несмотря на то, что аномалии в $K(T)$ в исходных соединениях наблюдаются при более низких температурах, чем в твердых растворах, хорошее совпадение экспериментальных данных с расчетными в твердом растворе происходит при частоте ω_R исходных соединений. Однако, на данном этапе нам не удалось найти удовлетворительного объяснения этому факту.

Аналогичные расчеты проведены и для сплавов $(2InSb)_{1-x}-(In_2GeTe)_x$ при $x=0,01$, $x=0,04$. Сравнение экспериментальных данных с расчетными приведены на рис. 2b. Отметим, что для твердых растворов $(GaSb)_{3(1-x)}-(Ga_2Te_3)_x$ такие расчеты проведены при малых содержаниях теллурида ($x=0,01$). При увеличении содержания теллурида в GaSb никакими подгоночными параметрами описать зависимость $K(T)$ невозможно. По-видимому, это связано с присутствием в них различных комплексов. Известно, что в системе $(GaSb)_{3(1-x)}-(Ga_2Te_3)_x$ происходит последовательный переход процесса замещения сурьмы теллуридом к замещению сурьмы теллуридом с образованием катионных вакансий и комплексов: вакансия с одним или двумя атомами теллура. Наличие комплексов может быть возможной причиной резонансного рассеяния в этих твердых растворах. Наблюдаемые два изгиба на температурной зависимости, по-видимому, указывают на рассеяние фононов на обоих комплексах. На образование комплексов или других дефектов в твердых растворах указывает и сравнение подгоночного параметра A в зависимости $\tau_{p.d}^{-1} = A\omega^4$ и его расчетного значения, определенного по формуле:

$$A = \frac{V}{4\pi\nu^3} \Gamma, \quad (6)$$

где Γ -параметр неупорядоченности. В случае точечных дефектов в параметре Γ учитываются как локальное изменение плотности ($\Delta M/M$), так и упругих свойств среды ($\Delta\delta/\delta$) при замещении одного атома другим:

$$\Gamma = x(1-x) \left[\left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 + \varepsilon \left(\frac{\Delta\delta}{\delta} \right)^2 \right]. \quad (7)$$

При выполнении закона Вегарда локальное изменение упругих свойств можно заменить относительным изменением параметра решетки [8]:

$$\Gamma = x(1-x) \left[\left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 + \varepsilon \left(\frac{a(x)-a_0}{xa_0} \right)^2 \right] \quad (8)$$

Так как в исследуемых растворах этот закон выполняется, то расчет Γ нами проведен по формуле (8). При этом в твердом растворе $In_{1-x}Ga_xAs$ учтены дефекты, связанные с заменой атома индия галлием, в $(2InSb)_{1-x}-(In_2GeTe)_x$ – изменение дефектности с составом и также перемена валентности аниона, а в $(GaSb)_{3(1-x)}-(Ga_2Te_3)_x$ и вакансии, вносимые Ga_2Te_3 в GaSb.

Таблица.

Параметры использованные при вычислении фоновые теплопроводности
 $In_{1-x}Ga_xAs$, $(2InSb)_{1-x}(In_2GeTe)_x$ и $(3GaSb)_{1-x}(Ga_2Te_3)_x$.

Вещество	x	A (c^3) (вычисленные)	A, (c^3) (экспер.)	B, (cK^{-3})	v/L (c^{-1})	ω_R , (c^{-1})
$In_{1-x}Ga_xAs$ $R=4.3 \times 10^{26} (c^{-3}K^{-2})$ $\theta=280 K$	0.01	$0,87 \times 10^{-43}$	3×10^{-42}	1.97×10^{-24}	$0,85 \times 10^6$	5.8×10^{12}
	0.02	$5,4 \times 10^{-43}$	4×10^{-42}	1.97×10^{-24}	1.05×10^6	“—“
	0.04	$7,8 \times 10^{-43}$	4.7×10^{-42}	2.32×10^{-24}	1.51×10^6	“—“
$(2InSb)_{1-x}(In_2GeTe)_x$ $R=4.3 \times 10^{26} (c^{-3}K^{-2})$ $\theta=250 K$	0.001	$0,49 \times 10^{-43}$	4.4×10^{-42}	2.03×10^{-24}	1.23×10^6	5.8×10^{12}
	0.01	4.9×10^{-43}	8.4×10^{-42}	2.03×10^{-24}	2.05×10^6	“—“
	0.02	9.86×10^{-43}	11.4×10^{-42}	2.32×10^{-24}	2.51×10^6	“—“
$(3GaSb)_{1-x}(Ga_2Te_3)_x$ $R=4.3 \times 10^{26} (c^{-3}K^{-2})$ $\theta=270 K$	0.01	$0,43 \times 10^{-42}$	$0,5 \times 10^{-41}$	2.05×10^{-24}	$1,23 \times 10^6$	5.8×10^{12}
	0.03	1.3×10^{-42}	$2,9 \times 10^{-41}$	2.05×10^{-24}	$2,1 \times 10^6$	“—“
	0.05	2.1×10^{-42}	$8,4 \times 10^{-41}$	2.32×10^{-24}	$2,5 \times 10^6$	“—“

Из Таблицы видно, что расчетные значения A значительно отличаются от подгоночной величины параметра фонон - дефектного рассеяния и с увеличением x это различие уменьшается. Вероятно, это связано с наличием и других дефектов — таких как «собственные» дефекты, комплексы или кластеры и изменением их концентрации при изменении состава сплава. В твердых растворах благодаря хаотическому распределению атомов компонентов в решетке кристалла в окружение «примесного» центра оказываются композиции различных атомов. Неэквивалентность ближайшего окружения одного и того же атома может привести к образованию различных комплексов или кластеров, присутствие которых приводит к изменению ангармоничности колебаний и, следовательно, к трансформации частот и колебательных мод и их взаимодействию, т.е. к наличию сильных внутренних напряжений. В [17] показано, что резонансные частоты могут размываться и смещаться при наличии в образце внутренних напряжений. Вероятно, смещение температуры, соответствующей аномалии в зависимости $K(T)$ в твердых растворах по сравнению с исходными соединениями, в более высокую область температур связано с наличием в них внутренних напряжений.

1. Д.Г.Араслы, Р.Н.Рагимов, М.И.Алиев, *ФТП*, **24** (1990) 365.
2. М.И.Алиев, Д.Г.Араслы, Р.Н.Рагимов, А.А.Халилова, *Изв.РАН, Неорг. Мат.* **33** (1997) 539.
3. Р.Н.Рагимов, Д.Г.Араслы, А.А.Халилова, М.И.Алиев, *Azerbaijan National Academy of Sciences, Transactions, series of physical-mathematical and technical sciences, physics and astronomy*, **25** No 2 (2005) 48.
4. R.N.Rəhimov, *Azərbaycan MEA Xəbərlər (Fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, fizika və astronomiya)*, **24** (2004) No 5, 10-18.
5. А.А.Khalilova (Abdurakhmanova), М.И.Aliev, *Phys.Stat.Solidy*, **20** (1967) 777.
6. M.S. Abrahams, R.Braunstein, F.D.Rossi, *J.Phys.Chem.Solids*, **10** (1959) 204.
7. E.F.Hockings, I.Kudman, T.E.Seidel, E.F.Steigmeier, *J.Appl.Phys*, **17** (1966) 2879.
8. M.C.Ohmer, W.C.Mitchel, G.A.Graves, D.T.Holmes, H.Kuwamoto and P.W.Yu, *J.Appl.Phys.*, **64** (1988) 2775.
9. B.Abeles, *Phys.Rev.*, **131** (1963) 1906.

10. F.Szmulowicz, F.L.Madarasz, P.G.Klemens, J.Diller, *J.Appl.Phys.*, **66** (1) (1989) 252.
11. N.K.S.Gaur, C.M.Bhandari, G.S.Verma, *Physica*, **32** (1966) 1048.
12. A.I.Ivanov, A.N.Lukyanov, *Fizika Nizkikh Temperatur*, **28** (2002) 648.
13. K.Guckelsbergert, A.Briggst, *J.Phys.C: Solid State Phys.*, **8** (1975) L195.
14. S.K.Pal, A.Kumar. *Phys.stat.sol. (b)* **128**, (1985) K15-K19.
15. А.Т.Лончаков, В.И.Соколов, Н.Б.Груздев, *Физика твердого тела*, **47** (2005) 1504.
16. C.T.Walker, R.O.Pohl, *Phys.Rev.*, 1963, **131**, 1433.
17. V.Adolf, D.Fortier, J.H.Albany, K.Suzuki, *Phys.Rev.*, **B21** (1980) 5651.

A³B⁵ BİRLƏŞMƏLƏRİ ƏSASINDA ALINAN BƏRK MƏHLULLARDA FONONLARIN REZONANS SƏPİLMƏSİ HAQQINDA

R.N.RƏHİMOV, D.H.ARASLI, A.Ə.XƏLİLOVA, M.İ.ƏLİYEV

In_{1-x}Ga_xAs, (2InSb)_(1-x)-(In₂GeTe)_x, (GaSb)_{3(1-x)}-(Ga₂Te₃)_x bərk məhlulların 80÷300K temperatur bölümündə fonon istilikkeçiriciliyi tədqiq olunmuşdur. İstilik keçiriciliyin temperatur asılılığında müşahidə olunan minimumlar, akustik fononların rezonans səpilməsinin relaksasiya sürətindən istifadə olunaraq Kallavey modeli əsasında analiz olunmuşdur.

ON RESONANCE PHONONS SCATTERING IN THE SOLID SOLUTIONS A³B⁵ COMPOUNDS

R.N.RAHIMOV, D.H.ARASLY, A.A.KHALILOVA, M.I.ALIYEV

The thermal conductivity of In_{1-x}Ga_xAs, (2InSb)_(1-x)-(In₂GeTe)_x, (GaSb)_{3(1-x)}-(Ga₂Te₃)_x solid solutions has been investigated between of 80 and 300K. The revealed dip in the temperature dependence of the thermal conductivity have been analyzed on the Callaway's model with use resonance relaxation time of acoustic phonons. Have been assumed, that the observed anomaly is related with resonance scattering phonons on various complexes.

Редактор: С.Мехтиева