

Распространение неравновесных фононов в высокочистом CdTe

© А.И. Шарков, Т.И. Галкина, А.Ю. Клоков, Ю.В. Клевков

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: shark@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 25 января 2002 г.)

Исследовано распространение неравновесных акустических фононов в образцах высокочистого CdTe (содержание примесей $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) с помощью методики тепловых импульсов при импульсном фотовозбуждении. В результате анализа распространения неравновесных фононов путем сравнения экспериментальных откликов с рассчитанными методом Монте-Карло в образцах без двойников оценено значение константы спонтанного ангармонического распада фононов $A_L = 2 \cdot 10^{-52} \text{ s}^{-1} \text{ Hz}^{-5}$. Для образца с двойниковой структурой оценена вероятность свободного прохождения фононов через границу двойниковогоания $A_C = 0.96$.

Данная работа поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 99-02-17183 и 01-02-16500).

В последние годы наблюдается новый всплеск активности в исследованиях широкозонных соединений группы II–VI. Это определяется необходимостью создания как эффективных инжекционных лазеров, работающих в синей и фиолетовой областях спектра (на основе ZnSe, ZnSeS), так и детекторов рентгеновского и ядерного излучений (на основе CdTe, CdZnTe). Трудности практического использования соединений II–VI связаны с тем, что получаемые традиционными высокотемпературными методами образцы обладают большим числом дефектов и, как правило, очень большим сопротивлением. Последнее объясняется общим для всех широкозонных соединений II–VI эффектом самокомпенсации.

В настоящее время наиболее чистые поликристаллические соединения II–VI получают низкотемпературными методами, например, методом многократной пересублимации [1]. Для совершенствования технологии роста соединений II–VI необходимы знания о сложных процессах взаимодействия между различными примесями, примесями и дефектами и т.п., формирующими важную часть электронного спектра этих соединений. Дополнительную информацию о степени и природе дефектности кристаллов II–VI может дать исследование импульсного теплопереноса, т.е. режимов распространения неравновесных фононов, с помощью метода тепловых импульсов.

Кроме того, устройства на основе этих материалов, как правило, представляют собой гетероструктуры, поэтому вопрос о характеристике интерфейсов крайне важен. Изучение распространения фононов через границы раздела дает дополнительную информацию о характеристиках интерфейсов. В то же время изучение распространения фононов через границы раздела различной природы, такие как границы зерен, плоскости двойниковогоания и интерфейсы в гетероструктурах и сверхрешетках затруднено, поскольку каждый образец имеет уникальную комбинацию степени дефектности, совершенства границ интерфейсов и т.д. Поэтому даже качественное понимание поведения фононов вблизи ин-

терфейсов дает ценную информацию для совершенствования технологии создания таких структур.

Целью данной работы являлось изучение особенностей распространения неравновесных фононов в кристаллах CdTe как с наличием двойниковой структуры, так и без нее, что необходимо для дальнейшего исследования наноструктур, например ZnTe/CdTe [2].

1. Эксперимент

Исследование распространения неравновесных фононов в CdTe проводилось с помощью методики тепловых импульсов. Общая схема эксперимента методики тепловых импульсов и основные процессы с неравновесными фононами показаны на рис. 1. Неравновесные фононы генерируются в образце *S* в результате импульсного возбуждения *P*. В представленной серии экспериментов таким возбуждением являлось фотовозбуждение светом с энергией квантов больше ширины запрещенной зоны исследуемого материала, когда фононы рождаются

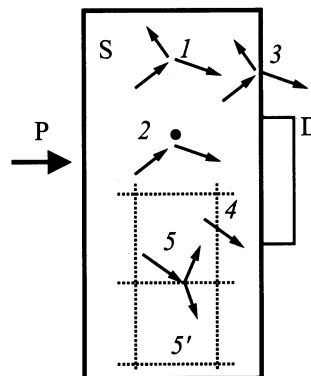


Рис. 1. Основные процессы, учитываемые при моделировании: 1 — спонтанный распад, 2 — упругое рассеяние, 3 — эффекты на границах образца, 4 — свободное прохождение через границу между „блоками“, 5 и 5' — рассеяние на границе „блоков“ „назад“ и „вперед“ соответственно.

непосредственно в образце в результате остывания горячих носителей или безызлучательной рекомбинации. Рождаемые фононы распространяются по образцу, испытывая процессы спонтанного ангармонического распада (1), упругого рассеяния (2) и т.д. Поглощаясь в детекторе D , они образуют сигнал. По виду разрешенного во времени сигнала судят об особенностях процессов, происходящих с неравновесными фононами, и о режиме их распространения.

Одним из способов анализа сигнала является сравнение экспериментальных откликов детектора с рассчитанными методом Монте-Карло [3]. В результате оказывается возможным оценить интенсивность процессов рассеяния неравновесных акустических фононов на точечных дефектах в исследуемом образце [4,5], характерные размеры зерен, из которых состоит образец [6], и т.д.

Поликристаллические образцы CdTe стехиометрического состава, использованные в наших экспериментах, получены в результате многократных низкотемпературных процессов сублимации-кристаллизации [7]. Общее содержание 65 остаточных примесей составляло 10^{-3} – 10^{-4} весовых процента. Поликристаллические слитки, приготовленные при $T \sim 600^\circ\text{C}$, имели текстурированную структуру с направлением роста монокристаллического зерна [111].

Поликристаллические слитки разрезались поперек направления роста монокристаллического зерна на шайбы толщиной 1 мм, из которых вырезались образцы для измерений размером 8×8 мм. После шлифовки и полировки образцы травились в растворе Вг-метанол для снятия нарушенного слоя. По данным рентгеноструктурного анализа размер монокристаллического зерна составлял ~ 1.5 – 2.0 мкм в диаметре. Сами зерна могли иметь двойниковую структуру.

Двойникование является характерной особенностью соединений II–VI, в том числе и CdTe. Формирование двойников обычно связывают с неравновесными процессами при построении кристаллической решетки на интерфейсе между двумя сосуществующими фазами. Появление двойников в монокристаллических зернах высокочистых поликристаллов CdTe с текстурированной структурой в направлении роста [111] часто наблюдается в наших процессах и, как мы полагаем, связано с неравновесными условиями транспорта паров к месту кристаллизации (плотность потока паров $\sim 10^{17}$ atoms/s · cm² при температуре кристаллизации 0.5 – $0.6T_{\text{melt}}$). Двойники обычно имели ось двойникования [111] и поверхность двойникования, параллельную грани (111). Границы двойников на плоскости двойникования выявлялись с помощью травления образцов в травителе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{AgNO}_3$ (EAg–1).

Для дальнейших исследований выбирались как образцы, имеющие двойниковую структуру, так и образцы, заведомо ее лишенные.

Детектирование прихода неравновесных акустических фононов осуществлялось тонкопленочным сверхпровод-

никовым болометром в форме меандра с габаритными размерами 0.35×0.50 мм, выполненным из гранулированного алюминия толщиной ~ 300 Å, который был термически напылен на одну из поверхностей образца. В качестве источника фотовозбуждения поверхности образца использовался азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda - 337$ нм, $\tau_p \sim 7.5$ нс). Регистрация отклика осуществлялась стробоскопическим преобразователем напряжения В9-5 под управлением компьютера. Измерения проводились при температуре 1.7 К.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 кружками показан экспериментальный отклик болометра на импульсное облучение образца без двойниковой структуры. Можно отметить, что, хотя отклик довольно длинный, импульс прихода LA фононов разрешен (показан стрелкой). Начало импульсов соответствует времени баллистического пролета фононов (310 нс для LA и 550 нс для TA).

Для анализа откликов использована модель [3], в которой учитывались процессы спонтанного ангармонического распада и упругого рассеяния фононов на точечных дефектах. Известно, что времена свободного пробега относительно спонтанного распада τ_L и упругого рассеяния на точечных дефектах τ_S сильно зависят от частоты фононов ($\tau_L^{-1} = A_L \cdot \nu^5$ и $\tau_S^{-1} = A_S \cdot \nu^4$ соответственно).

Ранее при моделировании распространения неравновесных акустических фононов в кремнии и алмазе [4,5] мы использовали известные значения констант A_L и варьировали A_S , что позволяло определять значение константы A_S для конкретных образцов с неизвестным содержанием примесей. Для CdTe теоретического рас-

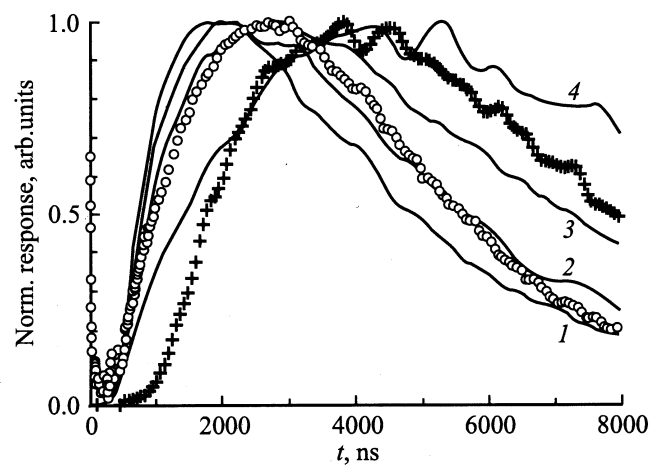


Рис. 2. Сравнение экспериментального отклика для образца без двойников (кружки) с рассчитанными методом Монте-Карло при A_L : $3 \cdot 10^{-53}$, $2 \cdot 10^{-53}$, $1 \cdot 10^{-53}$ и $3 \cdot 10^{-54}$ s⁻¹ · Hz⁻⁵ для кривых 1–4 соответственно. Крестиками показан экспериментальный отклик [10] для образца с двойниками.

чета значений A_L в литературе найти не удалось. Не удалось найти также и значений констант упругости 3-го порядка, необходимых для вычисления A_L , например согласно [8]. В то же время, как уже указывалось, исследуемые образцы стехиометрического CdTe имели крайне низкую концентрацию примесей ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Следует сказать, что если, например, в алмазе присутствуют лишь три изотопа, причем содержание основного изотопа ^{12}C составляет около 99% (в то время как содержание азота составляет не менее 10^{17} cm^{-3}), то в CdTe и кадмий, и теллур имеют по восемь стабильных изотопов, причем содержание наиболее распространенных составляет около 30%. Все это дает основания для того, чтобы при вычислении константы A_S учитывать рассеяние фононов только на изотопах, а рассеянием на примесях пренебречь. При этом вычисления в соответствии с [9] дают величину константы упругого рассеяния фононов на изотопах $A_S = 2.5 \cdot 10^{-40} \text{ s}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-4}$.

Тогда при моделировании можно использовать вычисленное значение A_S и варьировать величину A_L . Моделирование проводилось в геометрии эксперимента. При моделировании предполагалось (за отсутствием в литературе данных для CdTe), что для процесса распада фононов справедливы те же относительные вероятности, что и для кремния. Сравнение рассчитанных откликов (сплошные линии) с экспериментальными (кружки) показано на рис. 2. Видно, что наилучшее согласие достигается при $A_L = 2 \cdot 10^{-53} \text{ s}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-5}$, т.е., например, для LA фононов частоты 1 THz длина пробега относительно распада составляет $\sim 160 \mu\text{m}$.

На этом же рисунке приведен экспериментальный отклик, полученный на образце с двойниковой структурой (крестиками). Виден ряд существенных отличий.

1) Хотя толщина образца с двойниковой структурой ($800 \mu\text{m}$) меньше, чем образца без нее ($1000 \mu\text{m}$), отклик заметно длиннее (7500 ns вместо 4500 ns).

2) Начало отклика существенно задержано (более чем на 500 ns).

3) Не разрешен импульс, соответствующий приходу LA фононов.

Наличие плавного переднего фронта, задержанного на время, большее времени баллистического пролета, означает, что есть еще один механизм рассеяния, который ограничивает длины свободного пробега в том числе и низкочастотных фононов, формирующих передний фронт отклика на временах, близких ко времени баллистического пролета фононов через образец. Попытки подгонки расчетного отклика к экспериментальному при учете только процессов спонтанного распада и упругого рассеяния на точечных дефектах с их сильной зависимостью от частоты фононов, проведенные в [10], не дают положительного результата. Поэтому в [10] было проведено моделирование распространения неравновесных фононов по другой модели, в рамках которой распространение фононов предполагалось диффузионным с единственным варьируемым параметром — длиной

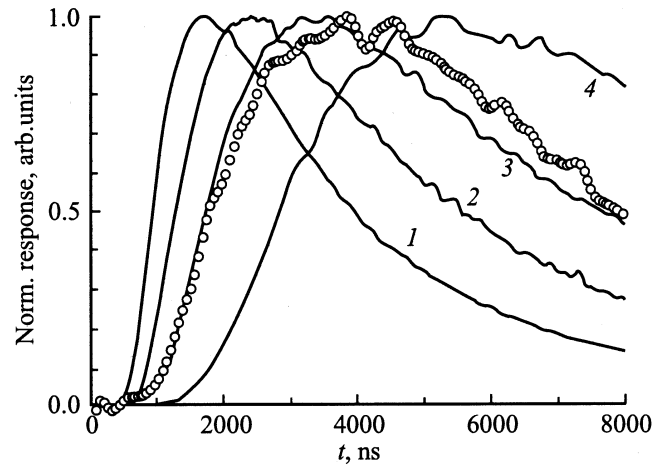


Рис. 3. Сравнение экспериментального отклика для образца с двойниковой структурой (кружки) с рассчитанными методом Монте-Карло при разных длинах свободного пробега фононов λ : 100, 70, 50 и $30 \mu\text{m}$ для кривых 1–4 соответственно (рис. 5 из работы [10]).

свободного пробега фононов λ , которая не зависела от частоты фононов.

На рис. 3 (который соответствует рис. 5 из [10]) показано сравнение экспериментального отклика (кружки) с рассчитанными при нескольких значениях длины свободного пробега λ . Видно, что в результате подобного моделирования на расчетных откликах успешно воспроизводятся как смещение переднего фронта, так и общая форма экспериментального отклика, причем наилучшее согласие достигается при $\lambda = 50 \mu\text{m}$.

Рассеяние, слабо зависящее от частоты фононов, может быть обусловлено рассеянием на плоских границах. Однако это не могут быть границы кристаллитов, поскольку, как указывалось выше, их размеры более чем на порядок превышают полученную величину λ . В то же время такое рассеяние может происходить на плоскостях двойникового, которые присутствуют в образце. Поскольку расстояние между плоскостями двойникового составляет $2-8 \mu\text{m}$, что заметно меньше, чем полученная величина λ , можно предположить, что вероятность рассеяния фононов на плоскостях двойникового значительно меньше единицы.

Проведенная оценка величины константы спонтанного распада фононов A_L в CdTe позволяет провести для него моделирование распространения неравновесных фононов как с учетом спонтанного ангармонического распада и упругого рассеяния, так и с учетом наличия внутри образца плоских границ (такая модель предложена для анализа распространения неравновесных фононов в CVD алмазе и подробно описана в [6]).

В рамках этой модели предполагается, что образец состоит из „блоков“, которые схематично показаны на рис. 1 пунктирными линиями, и возможны такие процессы как свободное прохождение фононов из одного

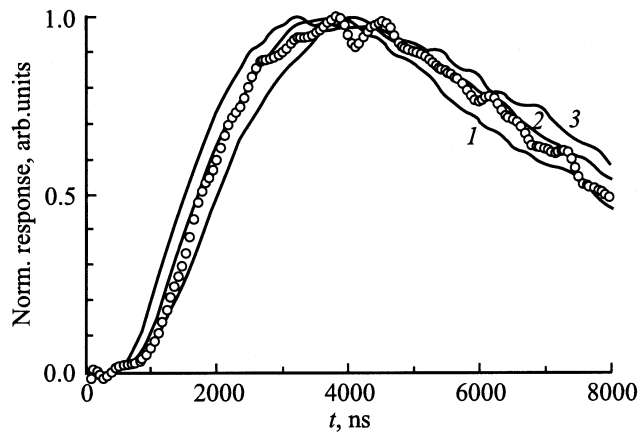


Рис. 4. Сравнение экспериментального отклика [10] для образца с двойниковой структурой (кружки) с рассчитанными методом Монте-Карло при разной вероятности свободного прохождения фононов через границу двойниковогоания A_C : 0.97, 0.96 и 0.95 для кривых 1–3 соответственно.

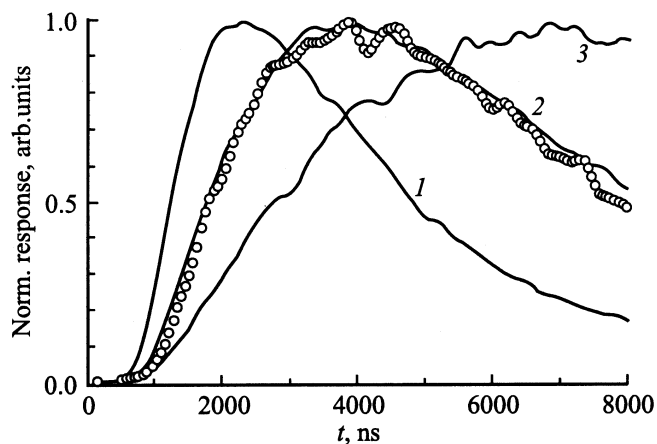


Рис. 5. Сравнение экспериментального отклика [10] для образца с двойниковой структурой (кружки) с рассчитанными методом Монте-Карло при одинаковой вероятности свободного прохождения фононов через границу двойниковогоания $A_C = 0.96$, но разных A_L : $2 \cdot 10^{-52}$, $2 \cdot 10^{-53}$ и $2 \cdot 10^{-54} \text{ s}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-5}$ для кривых 1–3 соответственно.

„блока“ в другой (4) и упругое рассеяние на границе „блоков“ (5) и (5'). Необходимо отметить, что последовательного микроскопического описания процессов рассеяния высокочастотных фононов на границах зерен не существует.

При моделировании предполагалось, что образец является пластиной, плоскости двойниковогоания проходят параллельно поверхности образца и расстояние между ними составляет $5 \mu\text{m}$, а размеры кристаллитов в других направлениях составляют $500 \mu\text{m}$. Изменяемым параметром являлась вероятность свободного прохождения фононов через плоские внутренние границы A_C . При моделировании использовалось значение

величины A_L , полученное на образце без двойников: $A_L = 2 \cdot 10^{-52} \text{ s}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-5}$.

На рис. 4 представлено сравнение рассчитанных таким образом откликов с экспериментальным при $A_C = 0.97$, 0.96 и 0.95. Видно, что на рассчитанных откликах воспроизводится и смещение начала переднего фронта отклика, и длительность отклика. Наилучшее согласие достигается при величине $A_C = 0.96$.

Важно заметить, что для проведения такого моделирования предварительная оценка A_L является необходимой, поскольку существует сильная зависимость вида отклика от величины A_L . Такой вывод следует из рис. 5, на котором представлены отклики, рассчитанные при одной и той же величине $A_C = 0.96$, но при разных значениях A_L . Физически это означает, что при распространении фононов в CdTe существенно их рассеяние не только на границах двойниковогоания, но также и на точечных дефектах (изотопах) в толще образца.

Таким образом, в работе получены значения константы ангармонического распада акустических фононов $A_L = 2 \cdot 10^{-52} \text{ s}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-5}$ для чистого теллурида кадмия ($N \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Сравнение экспериментальных результатов для образцов CdTe с двойниками и без двойников позволяет утверждать, что плоскости двойниковогоания вносят дополнительное рассеяние для фононов, помимо преобладающего рассеяния на изотопах.

Авторы благодарны Н.Н. Сентюриной за химическую обработку образцов и В.П. Мартовицкому за проведение рентгеноструктурных исследований.

Список литературы

- [1] С.А. Медведев, Ю.В. Клевков, В.С. Багаев, А.Ф. Плотников. Наука производству **6**, 16 (2000).
- [2] V.S. Bagaev, V.V. Zaitsev, E.E. Onishchenko, Yu.G. Sadofyev. J. Cryst. Growth **214/215**, 250 (2000).
- [3] М.М. Бонч-Осмоловский, Т.И. Галкина, А.Ю. Клоков, А.И. Шарков, Д.В. Казаковцев. ФТТ **38**, 4, 1051 (1996).
- [4] М.М. Bonch-Osmolovskii, T.I. Galkina, A.Yu. Klovov, E.E. Onishchenko, A.I. Sharkov. Cryogenics **34**, 855 (1994).
- [5] T.I. Galkina, A.Yu. Klovov, R.A. Khmel'nitskii, A.I. Sharkov, V.A. Dravin, A.A. Gippius. Proc. SPIE **3484**, 222 (1998).
- [6] A.I. Sharkov, T.I. Galkina, A.Yu. Klovov, R.A. Khmel'nitskii, V.A. Dravin, A.A. Gippius, V.G. Ralchenko, A.V. Karabutov. Diamond & Related Materials **9**, 3–6, 1100 (2000).
- [7] А.В. Квит, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, В.С. Багаев, А.В. Пересторонин, А.Ф. Плотников. ФТП **34**, 1, 19 (2000).
- [8] S. Tamura. Phys. Rev. B **31**, 4, 2574 (1985).
- [9] S. Tamura. Phys. Rev. B **30**, 2, 849 (1984).
- [10] A.I. Sharkov, A.Yu. Klovov, T.I. Galkina, Yu.V. Klevkov. J. Rus. Laser Res. **21**, 478 (2000).