

Распространение неравновесных акустических фононов в высокочистом крупнозернистом ZnTe

© В.С. Багаев, Т.И. Галкина, А.И. Шарков, А.Ю. Клоков, В.П. Мартовицкий, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков

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

E-mail: shark@lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 27 марта 2003 г.)

Методом тепловых импульсов как при оптической генерации фононов, так и при генерации металлическим нагревателем исследовано распространение неравновесных акустических фононов в крупнозернистом ZnTe, полученном вакуумной сублимацией. Показано, что в исследованных образцах длины свободного пробега фононов составляют $14 \mu\text{m}$ и определяются в основном рассеянием на двойниковых границах.

Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 02-02-17392 и 01-02-16500) и Комиссией РАН по работе с молодыми учеными (грант № 24 6-го конкурса-экспертизы).

Исследование широкозонных полупроводниковых соединений группы II–VI стимулируется их возможным практическим применением в многочисленных областях. Все эти соединения относятся к полупроводникам с прямыми переходами, что определяет высокую эффективность рекомбинационного излучения. Кроме того, они имеют достаточно высокие электрооптические коэффициенты и относительно низкие значения диэлектрических констант. Все это позволило предложить и частично реализовать целый ряд устройств и приборов на их основе. Это прежде всего светодиоды и лазеры, работающие в области ближнего ИК и видимого диапазона, оптические фильтры, солнечные элементы и счетчики рентгеновского и гамма излучения, электрооптические сенсоры с высокой чувствительностью для когерентного детектирования в области частот выше 30 THz [1]. Даже такое не слишком выгодное для упомянутых выше приложений свойство как достаточно низкая теплопроводность может найти применение для создания теплоизолирующих слоев (тепловых барьеров) в некоторых устройствах, а также для интеркаляции специальных керамик.

Однако широкому применению соединений II–VI до сих пор препятствуют значительные технологические трудности получения этих соединений с управляемыми и контролируруемыми электрофизическими параметрами. Для устранения этих трудностей и создания управляемой технологии получения монокристаллов, зернистых и поликристаллических материалов, пленок и многослойных гетероструктур на их основе в настоящее время проводятся детальные исследования сложных процессов электрон-фононных и межпримесных взаимодействий, роли протяженных дефектов в образовании глубоких электронных состояний (см., например, [2,3]).

Практически не изученной проблемой соединений II–VI является исследование длин свободного пробега акустических фононов, необходимых для расчета теплопереноса при низких температурах. Эти данные в весьма приближенном виде могут быть получены из измерений теплопроводности. В то же время техника тепловых

импульсов предоставляет возможность получать информацию о раздельном распространении продольных и поперечных акустических фононов. Так, в работе [4] на монокристаллическом ZnTe был зарегистрирован раздельный приход фононов разных поляризаций.

Крупнозернистый ZnTe, изготавливаемый методом вакуумной сублимации, по измерениям фотолюминесценции содержит значительно меньшее число примесей [2]; тем не менее заранее ясно, что акустические фононы будут претерпевать дополнительное рассеяние на границах зерен, как это было показано в [5] для CVD алмазных пленок, и плоскостях двойникования, как это было получено в [6] для CdTe. Настоящая работа выполнена с целью получения сведений о длинах пробега акустических фононов в крупнозернистом материале (ZnTe).

1. Образец

Толстые (1.5–2 mm) крупнозернистые конденсаты ZnTe, близкие к стехиометрическому составу в зерне, осаждались на стенках кварцевой трубы при температурах, меньше 650°C , в динамическом вакууме. Исходный поликристаллический ZnTe был синтезирован из предварительно очищенных компонентов при температуре $\sim 0.5 T_{\text{melt}}$ с последующей трехкратной очисткой соединения от химических примесей с одновременным приведением его состава к стехиометрическому (так называемая точка P_{min} при 650°C). Полный примесный состав был определен методом искровой масс-спектрометрии в аналитическом центре (Лаборатория масс-спектрометрии и хроматографии, Гиредмет). Суммарное содержание примесей в поликристаллическом ZnTe (без учета содержания газообразных примесей H, C, N, O, F, S, Cl) не более 0.0006 wt.%.

Исследуемый образец ZnTe (ZT04) был выполнен в форме пластины размером $10 \times 5 \text{ mm}$ и толщиной $1200 \mu\text{m}$. На рис. 1 показана фотография его поверхности, сделанная с помощью оптического микроскопа UNION 6551. Для лучшего выявления границ зерен

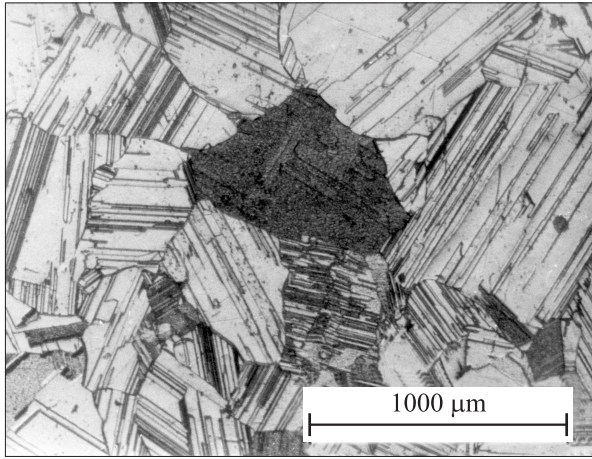


Рис. 1. Вид поверхности ZnTe после обработки травителем 12.5N NaOH. Видна поликристаллическая структура материала с размерами кристаллитов $\sim 200 \mu\text{m}$, а также выходы плоскостей двойникования.

и выходов плоскостей двойникования образец был обработан травителем 12.5N NaOH в течение 1 min. Видно, что образец состоит из беспорядочно ориентированных зерен размерами от нескольких десятков до сотен микрон, имеющих двойниковую структуру с характерным расстоянием между плоскостями двойникования от единиц до десятков микрон. Кроме того, на одной стороне пластины имелись отдельные скопления раковин размером до двухсот микрон (рис. 1).

Рентгенодифракционное исследование образца проводилось на стандартном дифрактометре ДРОН-2.0 по специально разработанной методике [7], позволяющей определять ориентацию и структурное совершенство каждого отдельного зерна, а также наличие в нем двойников. Полученные результаты полностью согласуются с приведенной на рис. 1 картиной травления образца. Профили рефлексов с большими значениями брэгговских углов $\{531\}$ ($\Theta_B = 48.44^\circ$) и $\{620\}$ ($\Theta_B = 53.13^\circ$) состоят из узких, хорошо разделенных пиков $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$. Это свидетельствует об отсутствии в зернах микронапряжений и больших размерах областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей ($> 1000 \text{ \AA}$). Одно из направлений $\langle 111 \rangle$ для большинства зерен лежит в плоскости пластины, поэтому преобладающей ориентацией зерен в плоскости пластины является (100) . У нескольких зерен практически перпендикулярно к поверхности образца выходит направление $[111]$. Такие зерна на картине травления не содержат следов двойниковых прослоек.

2. Эксперимент

Исследование распространения неравновесных акустических фононов проводилось методом тепловых импульсов в геометрии „на прохождение“, когда генерация

неравновесных фононов производится на противоположной детектору стороне образца. Общая схема эксперимента и основные процессы с неравновесными фононами показаны на рис. 2. Неравновесные акустические фононы генерируются в образце в результате импульсного возбуждения P ; в данном случае в качестве генератора фононов использовалось два способа генерации неравновесных фононов: фотовозбуждение поверхности образца импульсами азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda = 337 \text{ nm}$, $\tau_p = 10 \text{ ns}$) G_1 либо нагрев этими импульсами золотой пленки толщиной 150 nm , нанесенной на поверхность образца G_2 . Эти два случая отличаются спектром испускаемых фононов: в первом случае генерируемые фононы имеют большую частоту ($\sim 3.1 \text{ THz}$), чем во втором ($< 1.5 \text{ THz}$). Далее фононы распространяются по образцу, испытывая процессы спонтанного ангармонического распада (1), упругого рассеяния на точечных (изотопы, атомы примесей) дефектах (2) и плоских (границы зерен, плоскости двойникования) дефектах (3). При попадании на границу образца в случае, если она соприкасается с жидким гелием, большая часть фононов выходит из образца (4).

Регистрация прихода неравновесных фононов осуществлялась тонкопленочным сверхпроводниковым болометром D из гранулированного алюминия [8] в форме мостика размером детектирующей части $50 \times 70 \mu\text{m}$. Образец был погружен в жидкий гелий при температуре 1.8 K .

Система регистрации была построена на основе широкополосного предусилителя РУЗ-33 и стробоскопического преобразователя напряжения В9-5, управляемого компьютером. Временное разрешение системы регистрации составляло около 5 ps . Для выявления особенностей пространственного распространения неравновесных фо-

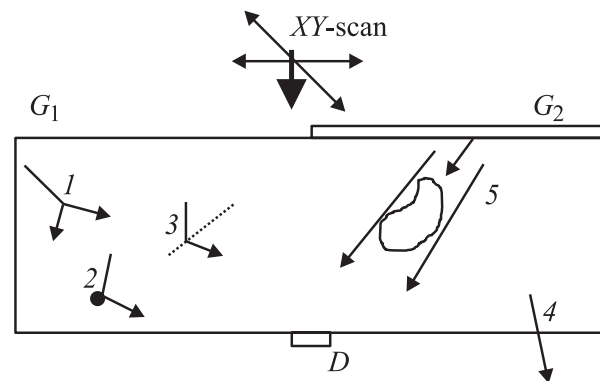


Рис. 2. Схема эксперимента и основные процессы с неравновесными фононами. P — генерация фононов излучением импульсного лазера с возможностью сканирования по передней поверхности образца, G_1 и G_2 — генерация фононов фотовозбуждением и нагревом золотой пленки соответственно, D — тонкопленочный сверхпроводниковый болометр, 1 — спонтанный ангармонический распад фононов, 2 — рассеяние фононов на точечных дефектах, 3 — рассеяние на плоских дефектах, 4 — выход из образца в жидкий гелий, 5 — „затенение“ болометра.

нонов в образце осуществлялось сканирование лучом лазера по передней стороне пластины.

Измерения спектров фотолюминесценции проводились при температуре 5 К. Оптическое возбуждение осуществлялось He–Cd лазером с квантом энергии 2.808 eV (441.6 nm). Спектр анализировался двойным монохроматором с разрешением 0.1 meV. Сигнал с ФЭУ регистрировался методом счета фотонов.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлен спектр фотолюминесценции образца ZnTe. Отметим высокую интенсивность излучения в краевой области, в которой помимо наиболее яркой линии A^0X , обусловленной фотолюминесценцией экситонов, локализованных на нейтральных акцепторах, видно также достаточно интенсивное излучение, обусловленное нижней (LP) и верхней (UP) ветвями поляритонов, а также возбужденным состоянием свободного экситона ($n = 2FE$). Заметим, что наличие достаточно интенсивного собственного излучения в экситонной области, а также его форма характеризуют высокое совершенство кристаллитов, и, кроме того, косвенно подтверждают наличие малой концентрации акцепторов, средняя величина которой не превышает 10^{15} cm^{-3} . Необходимо также отметить, что акцепторные примеси в образце распределены неоднородно, о чем говорит тот факт, что линия A^0X имеет асимметричную форму, проявляющуюся в наличии длинноволнового хвоста. Помимо основной линии A^0X в спектре видны также так называемые двухдырочные переходы (обозначения линий приведены в [2]).

В длинноволновой части спектра проявляются слабые линии (Y_1 и Y_2), обусловленные протяженными дефектами. Заметим, наконец, что в наших образцах не проявляется излучение, обусловленное кислородом, которое наблюдается как в монокристаллах, так и в пленках, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [2,9].

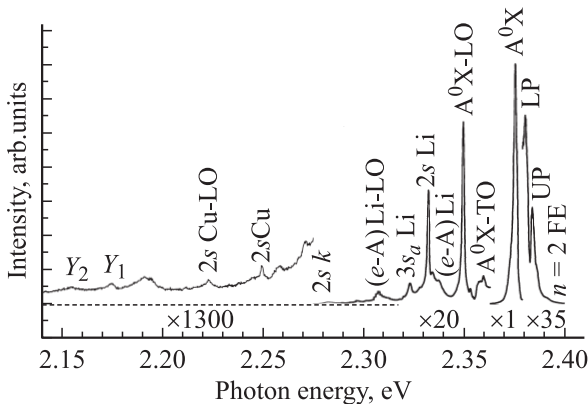


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции поликристалла ZnTe при 5 К; мощность возбуждения 20 mW, квант возбуждения 2.808 eV, размер пятна 0.5 mm.

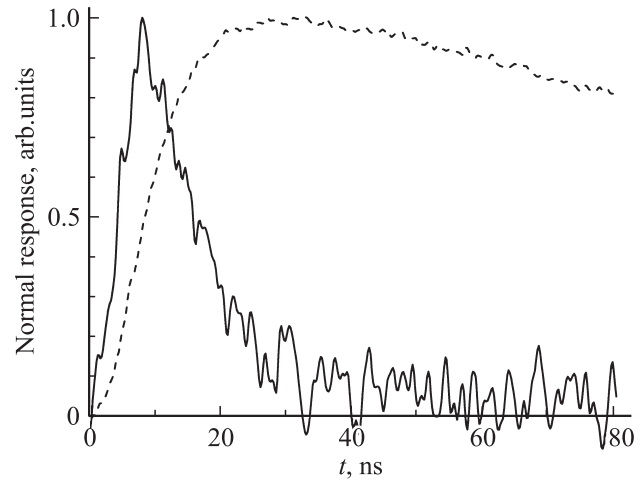


Рис. 4. Отклик болометра на приход излучения фотолюминесценции в исследуемом образце (сплошная линия) и в образце монокристаллического ZnTe [4,10] (штриховая линия). Амплитуда откликов нормирована на 1 для возможности сравнения временных зависимостей.

Таким образом, исследуемые нелегированные поликристаллические образцы ZnTe отличаются от монокристаллических образцов, использованных в [10], с одной стороны, меньшим содержанием фоновых примесей (примерно на два порядка) и на несколько порядков меньшей концентрацией точечных нестехиометрических дефектов, а с другой — наличием большого числа плоских дефектов (границы зерен и плоскости двойникования). Отсюда можно предположить, что в поликристаллических образцах рассеяние фононов в основном должно происходить на плоских дефектах, таких как плоскости двойникования и границы зерен и, следовательно, иметь иную частотную зависимость.

На рис. 4 приведен отклик болометра на временах $\sim 50 \text{ ns}$ при фотовозбуждении поверхности ZnTe. Как указывалось в [10], наблюдаемый пик связан с приходом излучения фотолюминесценции ZnTe, поскольку прямое прохождение света с длиной волны $\lambda = 337 \text{ nm}$ исключено. Амплитуда этого пика и время спада существенно меньше, чем для образца монокристаллического ZnTe [10], что, очевидно, связано с иными центрами фотолюминесценции (в [10] этими центрами являются, по-видимому, атомы кислорода).

На рис. 5 приведены разрешенные по времени отклики болометра на приход неравновесных фононов для случая фотовозбуждения (темные кружки) и при нагреве золотой пленки (светлые кружки), полученные в случае, когда генерация фононов производилась прямо напротив детектора. Можно видеть, что как в первом, так и во втором случае зарегистрированные отклики практически не отличаются друг от друга и имеют характерный диффузионный вид, т. е. большую длительность ($\sim 10 \mu\text{s}$) и плавный передний фронт ($\sim 2 \mu\text{s}$), заметно сдвинутый относительно времени баллистического прихода фононов.

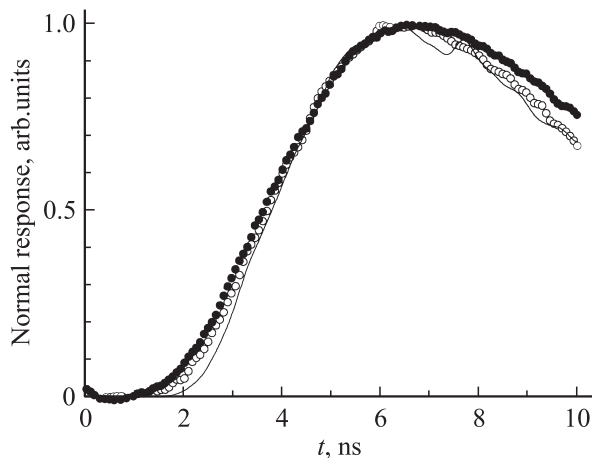


Рис. 5. Сравнение экспериментального отклика при фотовозбуждении (темные кружки) и при нагреве золотой пленки (светлые кружки) с рассчитанными методом Монте-Карло при длине свободного пробега фононов $\lambda = 14 \mu\text{m}$ (сплошная линия).

Подобные отклики обнаружены ранее на образцах крупнозернистого CdTe [6]. Для анализа полученных откликов было выполнено моделирование распространения неравновесных фононов методом Монте-Карло в геометрии эксперимента [11]. В ходе такого анализа было проведено сравнение влияния на вид отклика процессов спонтанного распада и упругого рассеяния на точечных дефектах с рассеянием на плоских дефектах. Было показано, что в случае, когда доминирует упругое рассеяние на точечных дефектах, даже при очень интенсивном рассеянии отклик имеет резкий передний фронт, начинающийся при времени баллистического пролета фононов. Это связано с тем, что некоторая часть низкочастотных фононов, образующихся при распаде, вследствие сильной зависимости времени свободного пробега относительно упругого рассеяния на точечных дефектах от частоты фононов ($\tau \sim \nu^{-4}$) может иметь сравнимые с толщиной образца длины свободного пробега, и именно они формируют резкий передний фронт. В противоположность этому интенсивность рассеяния на плоских дефектах мало зависит от частоты фононов [12], что ограничивает длины свободного пробега даже низкочастотных фононов. Поэтому в случае, когда доминируют процессы упругого рассеяния на плоских дефектах (границы зерен, плоскости двойникования), отклики имеют характерный диффузионный вид с плавным передним фронтом. Кроме того, вид откликов в этом случае практически не зависит от генерации фононов.

Именно таков вид экспериментальных откликов, показанных на рис. 5, что позволяет сделать вывод о доминирующей роли рассеяния на плоских дефектах. Поэтому в использованной для расчетов модели (как и в [6] для крупнозернистого CdTe) изменяемым параметром была длина свободного пробега фононов, которая не зависела от их частоты, а процессами распада и рассеяния на

точечных дефектах пренебрегалось. На рис. 5 сплошной линией представлен отклик, рассчитанный методом Монте-Карло для случая, когда длина свободного пробега фононов составляет $14 \mu\text{m}$ (наилучшее совпадение). Видно достаточно хорошее совпадение рассчитанного отклика с экспериментальными. То, что длина свободного пробега оказывается существенно меньше характерного размера зерен, из которых состоит образец (рис. 1), определяется дополнительным рассеянием фононов внутри зерен на границах двойникования, подобно процессам рассеяния в крупнозернистом CdTe [6].

На рис. 6 представлена картина пространственного распределения интенсивности сигнала детектора (отклика болометра), полученная при сканировании лучом лазера по поверхности образца для времени регистрации $6 \mu\text{s}$. Если бы материал был изотропен, интенсивность плавно уменьшалась бы по мере удаления луча от детектора. В противоположность этому на рис. 6 отчетливо видно наличие пространственной неоднородности в приходе фононов с „провалами“ интенсивности сигнала для некоторых направлений. Эта неоднородность, по-видимому, связана с наличием внутри образца либо пор либо скоплений дефектов в зернах, рассеивающих фононы существенно сильнее окружающего материала и „затеняющих“ таким образом детектор, как это показано цифрой 5 на рис. 2.

При гелиевых температурах исследована фотолюминесценция и распространение акустических фононов в высокочистом стехиометрическом крупнозернистом ZnTe, полученном методом вакуумной сублимации. Показано, что рассеяние фононов происходит в основном на плоскостях двойникования, что и определяет длины свободного пробега фононов, составляющие $\sim 14 \mu\text{m}$.

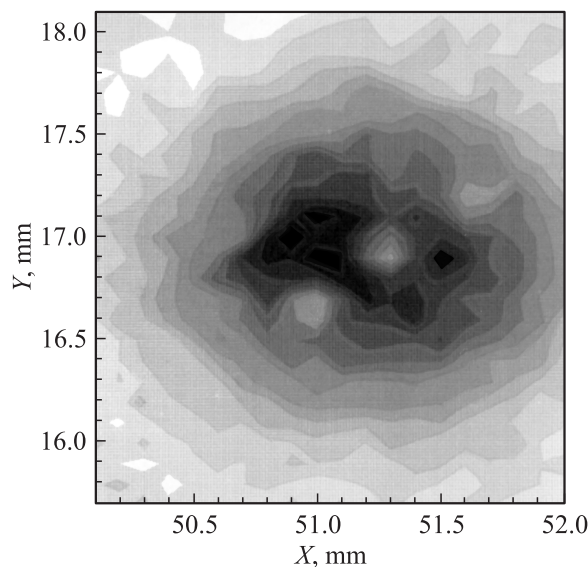


Рис. 6. Зависимость интенсивности отклика болометра от положения области генерации (луча лазера) на передней поверхности образца при времени регистрации $6 \mu\text{s}$. Болометр находился на тыльной стороне образца в точке (51.2, 17.0).

Авторы благодарны Н.Н. Сентюриной за химическую обработку образцов и В.С. Кривобоку за помощь в измерениях.

Список литературы

- [1] Q. Wu, X.-C. Zhang. Appl. Phys. Lett. **71**, 1285 (1997); A. Leitenstörter, S. Hunshe, J. Shah, M.C. Nuss, W.H. Knox. Appl. Phys. Lett. **74**, 1516 (1999).
- [2] В.С. Багаев, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко. ФТП **37**, 3, 299 (2003).
- [3] С.А. Медведев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.Ф. Плотников. ФТП **36**, 8, 937 (2002).
- [4] T.I. Galkina, A.Yu. Klokov, A.I. Sharkov, V.S. Bagaev, E.E. Onishchenko, V.V. Zaitsev, V.G. Ralchenko, V.A. Dravin, R.A. Khmel'nitskii, A.A. Gippius. Physica B **316–317**, 243 (2002).
- [5] A.I. Sharkov, T.I. Galkina, A.Yu. Klokov, R.A. Khmel'nitskii, V.A. Dravin, A.A. Gippius, V.G. Ralchenko, A.V. Karabutov. Diamond and Related Materials **9**, 1100 (2000).
- [6] A.Yu. Klokov, A.I. Sharkov, T.I. Galkina, Yu.V. Klevkov. Journal of Russian Laser Research **21**, 5, 478 (2000).
- [7] Ю.В. Клевков, В.П. Мартовицкий. ФТП **37**, 2, 129 (2003).
- [8] А.С. Алексеев, А.Ю. Блинов, М.М. Бонч-Осмоловский, Т.И. Галкина. Краткие сообщения по физике ФИАН **11**, 12 (1984).
- [9] Y. Zhang, V.J. Skromme, F.S. Turco-Sandroff. Phys. Rev. B **46**, 7, 3872 (1992).
- [10] Т.И. Галкина, А.Ю. Клоков, А.И. Шарков, Ю.В. Коростелин, В.В. Зайцев. ФТП **37**, 5, 539 (2003).
- [11] М.М. Бонч-Осмоловский, Т.И. Галкина, А.Ю. Клоков, А.И. Шарков, Д.В. Казаковцев. ФТТ **38**, 1051 (1996).
- [12] В.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. Теплопроводность полупроводников. Наука, М. (1972). 536 с.