

05:08

Фокусировка фононов в кристаллах CdSe, ZnS, ZnO

© В.В. Зубрицкий

Институт физики им. Б.И. Степанова АН Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

(Поступило в Редакцию 25 января 1996 г.)

Рассчитаны распределения концентрирования энергии акустических фононов в гексагональных кристаллах CdSe, ZnS, ZnO при комнатной температуре с учетом пьезоэлектрической связи. Приведены оценки и показана немонотонность влияния на фокусировку пьезоэлектрического ужесточения, значений упругих и диэлектрических констант кристаллов, характеризующих происхождение образцов. Обнаружены пьезоэлектрическое расщепление фононных потоков и инфинитивность концентрирования медленных поперечных акустических (*STA*) мод. Предсказана возможность модификации анизотропии фокусировки *STA* фононов в гексагональных соединениях $A^{IV}B^{VI}$ путем их легирования литием. Проанализированы эксперименты по акустоэлектронной генерации в CdSe и сделаны выводы об управляемости многообразия спектров высокочастотных осцилляций тока выделяемой частью распределения фокусировки различных мод.

Введение

Фокусировка фононов наблюдалась в различных кристаллических средах и продолжает интенсивно исследоваться. Большинство работ выполнено в области низких температур, обеспечивающих функционирование сверхпроводящих детекторов. Появление же новых методов [1–3] расширяет возможности исследования этого эффекта в области более высоких температур, выяснения его роли в различных физических явлениях [4–6], работе конкретных акустоэлектронных устройств: например, монохроматические спектры генерации при исследовании акустооптических ячеек на основе селенида кадмия получены на пластинах с нормалью, совпадающей с угловой областью концентрирования сдвиговых волн [7].

Все это обуславливает необходимость детальной проработки явления. Однако для такого класса материалов как широкозонные пьезополупроводники достаточно полные сведения о фокусировке неравновесных фононов в литературе отсутствуют. Так, в [8] для соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ определены коллинеарные оси и им соответствующие коэффициенты концентрирования без учета пьезоэффекта. В [9] показано влияние пьезоэффекта на коллинеарные направления и ширины областей заостренных сечений групповых скоростей *FTA* мод в кристаллах CdS, ZnO. Очевидно, что ограниченность указанных сведений затрудняет интерпретацию результатов эксперимента при изучении соответствующих неравновесных свойств кристаллов и, как следствие, целенаправленный поиск новых режимов работы акустооптоэлектронных устройств.

Поэтому в настоящей работе для гексагональных кристаллов CdSe, ZnS, ZnO рассчитаны распределения концентрирования продольных *LA*, быстрых *FTA* и медленных поперечных *STA* акустических фононов с учетом пьезоэлектрического эффекта при комнатной температуре и проанализирована их роль в экспериментах по акустоэлектронной генерации в пластинах CdSe.

Метод и объекты исследования

Из решения уравнения распространения для смещения в анизотропной пьезоэлектрической среде [10], преобразованного к виду

$$(c_{ijkl}^E n_j n_k + e_{nij} n_n n_j e_{mkl} n_m n_k / \varepsilon_{ij}^s n_i n_j - \rho v^2 \delta_{il}) u_l^0 = 0,$$

где c_{ijkl}^E , e_{nij} , ε_{ij}^s — компоненты тензоров упругих пьезоэлектрических модулей и диэлектрической проницаемости соответственно; ρ — плотность кристалла; n_i — компоненты единичных векторов направлений распространения упругой волны; v — ее скорость; \mathbf{u} — вектор поляризации среды, находились зависимости обратных фазовых скоростей от направления распространения. Используя порождающую связь [10,11] между поверхностями медленностей и потоками концентрирования энергии, анализировались меридиальные сечения поверхностей рефракции *LA*-, *FTA*- и *STA*-фононов, содержащие ось z . Коэффициенты концентрирования A_c для сечений рассчитывались на основе метода [12,13]. При анализе учитывалось как инфинитное ($A_c \rightarrow \infty$ при $G \rightarrow 0$, где G — кривизна поверхности медленности), так и неинфинитное концентрирование ($A_c > 1$) [14]. Критерий поперечной изотропии использовался для проверки корректности вычислений.

Поскольку фокусировка может быть чувствительна к модификации параметров кристаллов [8,14], то из множества справочных данных выбраны материальные константы, полные наборы которых измерены на однотипных высокоомных образцах. А именно CdSe, выращенный из газовой фазы и компенсированный примесью меди (~ 10 ppm), для увеличения удельного сопротивления до $10^9 - 10^{10}$ Ом·см и предотвращения образования преципитатов отжигался при 700°C в течение часа и охлаждался до комнатной температуры путем закалки [15]. Данные для ZnS соответствуют кристаллам 100%-ной вюрцитной модификации с темновым удельным сопротивлением $\sim 10^{12}$ Ом·см и содержащим 10.3 молярных

Таблица 1. Материальные параметры кристаллов, использованные в вычислениях

Кристалл	CdSe	ZnS	ZnO	Литература
Упругие модули, 10^{10} Н/м ²				[15–17]
c_{11}^E	7.41	12.94	20.70	
c_{12}^E	4.52	6.82	11.77	
c_{13}^E	3.93	5.34	10.61	
c_{33}^E	8.36	14.24	20.95	
c_{44}^E	1.317	2.72	4.48	
Пьезомодули, Кл/м ²				[15–17]
e_{15}	–0.138	–0.118	–0.37	
e_{31}	–0.160	–0.238	–0.62	
e_{33}	0.347	0.265	0.96	
Относительная диэлектрическая проницаемость				[15–17]
ϵ_{11}^s	9.33	8.25	8.33	
ϵ_{33}^s	10.20	8.59	8.81	

процента MgS [16]. Кристаллы ZnO для повышения темнового удельного сопротивления до 10^9 – 10^{10} Ом·см отжигались на воздухе при температуре 800°C в расплаве Li₂CO₃ до пяти суток [17]. Приведенные погрешности определения упругих, пьезоэлектрических постоянных и диэлектрических проницаемостей (табл. 1) для CdSe, ZnS и ZnO равны 0.2–4, 0.3–4 и 1–4% соответственно.

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим влияние пьезоэффекта на фокусировку LA-моды в CdSe, где оно менее выражено, для сравнения с имеющимися данными [8,9]. Отличие модулей упругости CdSe, использованных в настоящей работе, на 0.1–1.9% от принятых в [8] приводит к уменьшению A_c примерно на 2.3%. Пьезосвязь дополнительно уменьшает A_{\perp} на 3.5%, а вдоль оси z ее влияние обратное — A_z возрастает на 11.5%. В итоге, как видно из табл. 2, в CdSe превышение потока энергии LA-фононов вдоль оси z (ΔA_z) по сравнению с изотропным случаем составляет 78%, что в 2.15 раза меньше ΔA_z [8]. В ортогональном направлении аналогичная величина меньше в ~ 1.4 раз по сравнению с [8].

Указанные изменения в ΔA , обусловленные модификацией упругих свойств образцов и включением в рассмотрение пьезосвязи, могут служить оценкой вносимых погрешностей в анализируемые интенсивности фононных пучков и указывают на завышенные значения A_z , полученные в [8] без учета пьезоэффекта. Подтверждением тому служит тождественное совпадение результатов аналитических вычислений с численными при использовании в качестве исходных параметров [8]. Аналогичная ситуация имеет место и для других кристаллов, поэтому ниже анализируются данные численных вычислений.

Интенсивности сфокусированных LA-фононных пучков в ZnS в зависимости от значений констант модифицируются иначе. Изменение только упругих модулей на 1.1–5.1% приводит к уменьшению A_{\perp} на 2.0%, но увеличению A_z на 2.8%. Пьезовзаимодействие усиливает эту тенденцию на 3.1 и 5.5% соответственно, и результирующие интенсивности близки к полученным для CdSe (табл. 2).

В ZnO модификация упругих и пьезоконстант влияет на фокусировку LA-моды более выражено. Без учета пьезоэффекта анизотропия концентрирования в оксиде цинка схожа с полученными для CdSe, ZnS (рис. 1). Варьирование модулей упругости при этом на 0.7–5.5% приводит к снижению интенсивности фокусировки вдоль и перпендикулярно к оси z на 6.8 и 7.9% соответственно. Наличие же пьезосвязи обуславливает следующие изменения: интенсивность концентрирования вдоль оси z возрастает на 45%, а в ортогональном направлении

Таблица 2. Направления и коэффициенты концентрирования для продольных и поперечных быстрых и медленных акустических фононов в меридиальной плоскости гексагональных CdSe, ZnS, ZnO при комнатной температуре

Кристалл	LA		FTA		STA	
	Θ_f , град	A_c	Θ_f , град	A_c	Θ_f , град	A_c
CdSe	0.0	1.78	40.7*	$6.85 \cdot 10^2$	60.8*	0.62
	180.0		319.3*		299.2*	
	90.0	1.23	49.2*	$5.35 \cdot 10^2$	78.7*	1.09
	270.0		310.8*		281.3*	
			90.0	1.10	101.3*	1.09
			270.0		258.7*	
			130.8*	$5.35 \cdot 10^2$	119.2*	0.62
			229.2*		240.8*	
			139.3*	$6.85 \cdot 10^2$		
			220.7*			
ZnS	0.0	1.80	40.4*	$4.11 \cdot 10^2$	55.6*	0.70
	180.0		319.6*		304.4*	
	90.0	1.38	49.9*	$8.01 \cdot 10^2$	76.9*	1.11
	270.0		310.1*		283.1*	
			90.0	1.13	103.1*	1.11
			270.0		256.9*	
			130.1*	$8.01 \cdot 10^2$	124.4*	0.70
			229.9*		235.6	
			139.6*	$4.11 \cdot 10^2$		
			220.4*			
ZnO	0.0	1.66	36.5*	$6.49 \cdot 10^2$	0.0	1.00
	180.0		323.5*		180.0	
	68.5	1.12	38.3*	$1.21 \cdot 10^3$		
	291.5		321.7*			
	111.5	1.12	90.0	1.01		
	248.5		270.0			
			141.7*	$1.21 \cdot 10^3$		
			218.3*			
			143.5*	$6.49 \cdot 10^2$		
			216.5*			

Примечание. Направления, соответствующие математически бесконечному концентрированию, отмечены звездочкой.

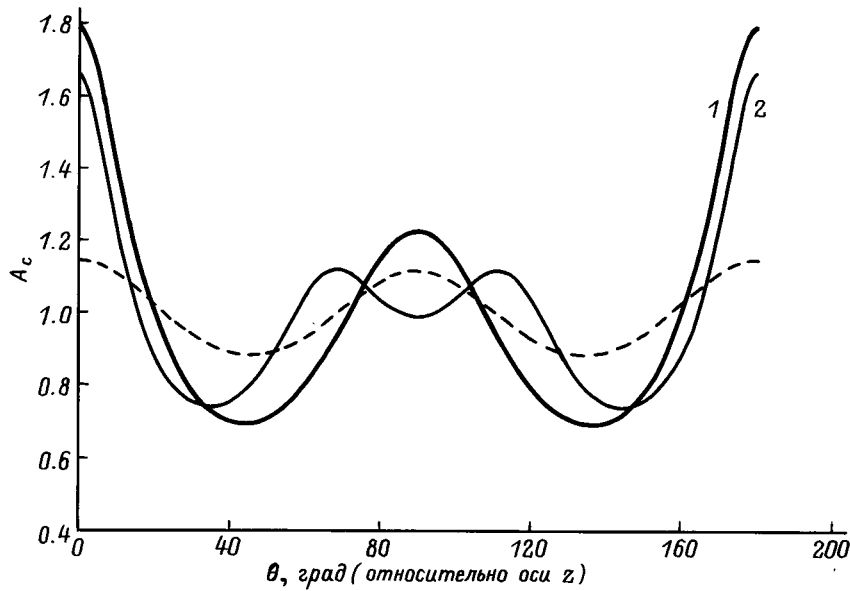


Рис. 1. Угловое распределение коэффициента концентрирования для продольных акустических фононов в $\{hk0\}$ CdSe (1) и ZnO (2) (штриховая кривая — отсутствие пьезоэффекта).

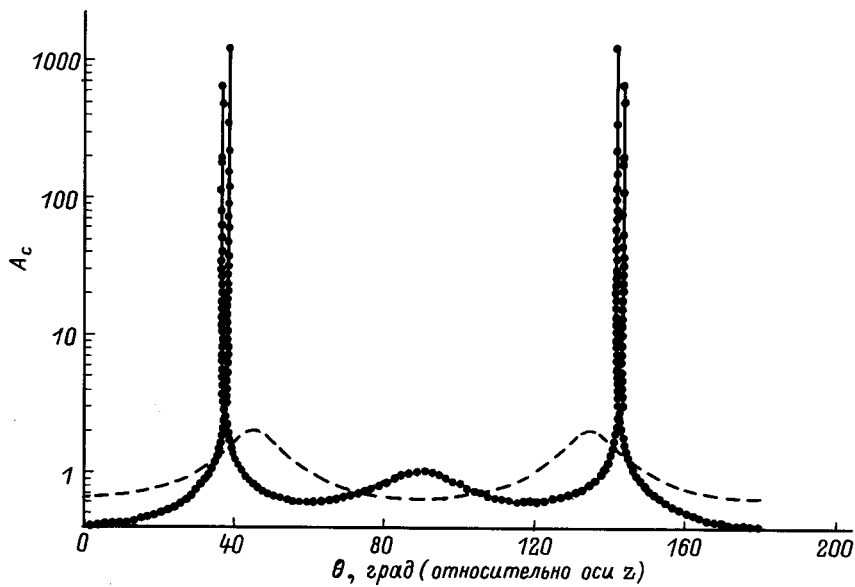


Рис. 2. Анизотропия коэффициента концентрирования ZnO для быстрых поперечных фононов без (штриховая кривая) и с учетом пьезосвязи в плоскости, содержащей ось c .

наблюдается расфокусировка $A_{\perp} < 1$. Кроме того, направление концентрирования вдоль оси второго порядка, имеющее место в отсутствие пьезосвязи, расщепляется на два (рис. 1). Другими словами, в объеме ZnO у LA-моды возникают конусы фокусировки.

Наиболее мощной фокусировкой в исследованных образцах обладают быстрые поперечные фононы. В кристаллических срезах, содержащих ось c , имеется по восемь направлений, соответствующих математически инфинитному концентрированию. Это значит, что энергия FTA-мод в объеме CdSe, ZnS, ZnO распространяется

преимущественно вдоль образующих четырех конусов под углами Θ_f^{FTA} к оси c (табл. 2). Угловым интервалом между образующими внутренних и внешних конусов для CdSe и ZnS составляет 8.5 и 9.5° соответственно, а направления максимального концентрирования в этих кристаллах практически совпадают между собой.

Иная ситуация наблюдается в ZnO. Здесь практически совпадают образующие внутренних и внешних конусов — угловым интервалом, их разделяющий, равен 1.8° (табл. 2). Сами же направления фокусировки "прижаты" к оси c примерно на 4 и 11° по сравнению с CdSe и

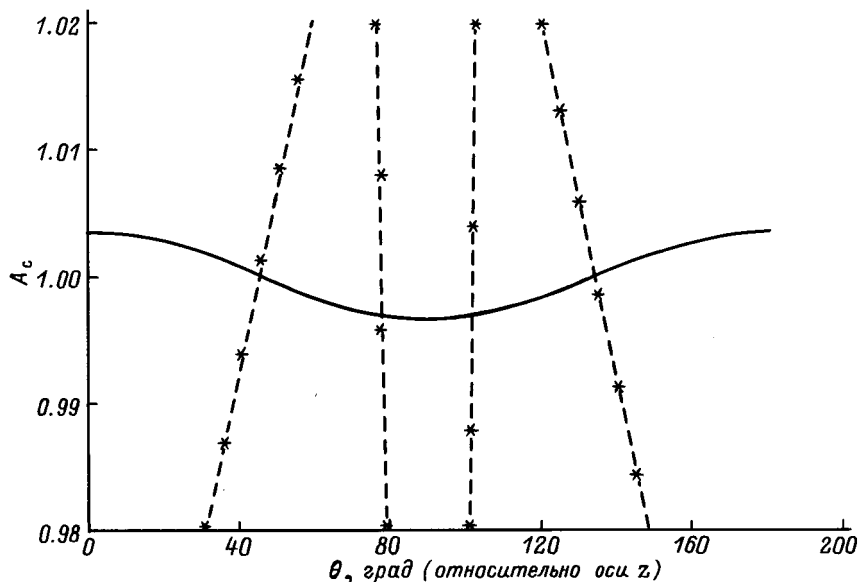


Рис. 3. Распределение коэффициента концентрации для медленных поперечных фононов в меридиальной плоскости ZnO. Штриховая кривая — зависимость, полученная в [8].

ZnS. Как видно из рис. 2, роль пьезоэффекта в данном случае сводится к расщеплению и угловому смещению распределения, мощному возрастанию интенсивностей и появлению нового пучка фокусировки в ортогональном к оси c направлению.

Анализ, выполненный для *STA*-моды, показывает, что в CdSe и стопроцентном вюрцитите имеется по 8 направлений, отвечающих условию математически инфинитного концентрирования. Соответствующие конуса фокусировки как в CdSe, так и в ZnS "охватывают" конуса концентрирования *FTA*-фононов (табл. 2). Однако в противоположность *FTA*-моду направления фокусировки *STA*-фононов в CdSe и ZnS не совпадают между собой.

Сообщения других авторов о возможности инфинитного концентрирования *STA*-фононов в гексагональных полупроводниках в известной автору литературе отсутствуют. Наличие такой фокусировки отмечалось лишь для CdS [18] в связи с проблемой неполного электрического пробоя кристаллов. Общей чертой при этом является заметное различие значений численных амплитуд инфинитного концентрирования *STA*-мод по сравнению с *FTA*-фононами, основная причина которого — особенности соответствующих акустических поверхностей: порождающие фокусировку области поверхности рефракции для быстрых поперечных фононов гораздо протяженнее аналогичных областей для *STA*-мод. Хотя вопрос о заниженных численных интенсивностях — предмет отдельного рассмотрения, полученные данные являются подтверждением наличия вышеназванной фокусировки в соединениях $A^{II}B^{VI}$.

В исследуемых кристаллах оксида цинка подобной фокусировки у медленных поперечных фононов не обнаружено. *STA*-мода ZnO наименее анизотропна и по сравнению с *LA*-модами исследованных кристаллов. Из

рис. 3 видно, что распределение ее коэффициента концентрирования практически соответствует изотропной среде.

Как известно [10], *STA*-мода пьезоэлектрически пассивна. Однако моделирование обнаруживает сильную зависимость анизотропии потока ее энергии от рассмотренной выше вариации упругих свойств образцов. *STA*-мода специально не легированного ZnO, как оказывается, обладает инфинитной фокусировкой, в то время как у термообработанных кристаллов она отсутствует. Значит, наблюдаемое (рис. 3) столь кардинальное изменение анизотропии концентрирования обусловлено изменением упругих свойств вследствие сильного легирования образцов.

Обнаруженное свойство должно быть характерно и для других широкозонных соединений типа $A^{II}B^{VI}$ и может быть проверено, например, путем сравнения анизотропии фокусировки *STA*-фононов в CdSe, CdS или ZnS до и после термообработки, аналогичной вышеописанной для ZnO. После легирования литием в указанных кристаллах должна наблюдаться изотропность концентрирования энергии *STA*-мод.

Применение к экспериментам по акустоэлектронной генерации

Отсутствие тождественности фононных распределений, предположительно вытекающей из принадлежности исследуемых материалов к одному классу кристаллов, и наблюдаемая "эластичность" фононной фокусировки могут быть использованы для получения образцов с заданной анизотропией распределения фононных потоков: например, путем легирования кристаллов литием

подавлять фокусировку STA-мод и/или управлять величиной углового раstra между внутренними и внешними конусами концентрирования FTA-фононов.

В условиях конечных размеров устройств важность последнего, равно как и возможность однозначного выбора кристаллографической ориентации срезов, хорошо видна, если применить полученные результаты к данным эксперимента [7] по исследованию высокочастотных осцилляций тока при генерации ультразвука в пластинах CdSe 15- и 49°-ных срезов.

Поскольку в [7] не сообщается о структуре приконтактной области, то будем считать использованные пластины по всей толщине (0,2 мм) однородными, примем во внимание площадь электродов (1–10 мм²), а также длину свободного пробега сфокусированных фононов (I_{ph}), имеющую в объеме полупроводников различного совершенства величину порядка 2 мм [19,20]. Тогда, исходя из данных табл. 2 и геометрии эксперимента [7], видно, что и в случае минимального поперечного размера детектора в пластинах 49°-го среза в акустоэлектронном взаимодействии кроме двух мощных FTA-фононных потоков $\Theta_f^{FTA} = 40.7$ и 49.2° участвовали также пучки LA- и STA-мод, геометрические длины путей которых ($L \approx 0.3$ мм) соответствуют I_{ph} . Нелинейность частотной зависимости и переключение генерации на режим с другим спектром осцилляций при увеличении параметра дрейфа были обусловлены в основном модулирующим влиянием потоков вдоль $\Theta_f^{FTA} = 40.7^\circ$ и более быстрым (в 1.4 раз) $\Theta_f^{LA} = 0$.

Аналогичным образом в устройствах на пластинах 15°-го среза, где предполагалось отсутствие влияния фокусировки, на акустоэлектронную генерацию наибольшее влияние оказывали три группы пучков: $\Theta_f^{FTA} = 310.9$ и 319.3° (I), $\Theta_f^{LA} = 0$ (II) и $\Theta_f^{FTA} = 40.7$ и 49.2° (III). Максимальная длина пути для пучков I группы в 1.6–1.9 раз превышала L_{FTA} для их эквивалентных потоков III группы. При отключении подсветки уменьшение концентрации свободных носителей заряда оказывалось достаточным для исключения модулирующего вклада пучков I группы, что и могло способствовать появлению провалов в спектрах (см. в [7] рис. 4, в, б), равно как и возбуждению отдельных спектральных линий при варьировании проводимости образцов.

Подобное же влияние наклонных пучков сфокусированных фононов могло иметь место при регистрации аналогичных спектров в фотопроводящих пластинах CdS, ориентированных перпендикулярно оси c (см. рис. 1, а в [21] и данные [18]).

Наличие вышеуказанного воздействия сфокусированных потоков неравновесных фононов различной направленности на стабильность спектров высокочастотных осцилляций тока, наблюдаемых в других исследованиях, без привлечения трудоемких способов может быть подтверждено методом [7] путем выбора "нужной" области фононного распределения с помощью, например, более миниатюрных с соответствующей геометрией электро-

дов. При этом вклад STA-моды и роль конусов концентрирования FTA-фононов могут быть определены и путем сравнения спектров генерации на пластинах CdSe и ZnO.

Заключение

В отличие от имеющихся в литературе данных в настоящей работе для гексагональных CdSe, ZnS, ZnO выполнена паспортизация фононной фокусировки и показана нетождественность распределений концентрирования энергии различных фононных мод в однотипных кристаллах. Имеющая место немонотонность влияния модификации материальных параметров кристаллов на фокусировку указывает на необходимость индивидуального рассмотрения концентрирования любой из акустических мод в конкретном образце, если измеренный набор упругих, пьезоэлектрических и диэлектрических постоянных находится вне диапазона, исследованного в настоящей работе. Полученные данные обеспечивают необходимый учет анизотропии транспорта неравновесных фононов при изучении различных физических свойств исследованных образцов и позволяют вести целенаправленную разработку акустооптоэлектронных устройств на их основе для различных диапазонов длин волн.

Автор глубоко признателен Л.А. Мелешенко (ИМАФ АНБ), В.С. Румянцеву (ИФ АНБ, ОИЯИ, г. Дубна), А.Г. Скоморохову (ИРБ АНБ), М.И. Левчуку (ИФ АНБ) за консультативную помощь и моральную поддержку, оказанные при выполнении исследований фононной фокусировки.

Список литературы

- [1] Коломенский А.А., Мазнев А.А. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. Вып. 8. С. 403–406.
- [2] Hauser M.R., Weaver R.L., Wolfe J.P. // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. N 17. P. 2604–2607.
- [3] Kolomenskii A.A., Maznev A.A. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. N 19. P. 14502–14508.
- [4] Комарь В.К., Корниенко В.А., Мигаль В.П. и др. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 10. С. 71–75.
- [5] Зубрицкий В.В. // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 5. С. 61–69.
- [6] Shields J.A., Wolfe J.P. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. N 12. P. 8297–8304.
- [7] Шорин В.Н. // Точные измерения в акустооптике и оптоэлектронике. Сб. науч. тр. М.: ВНИИФТРИ, 1985. С. 45–52.
- [8] McCurdy A.K. // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 9. N 2. P. 466–480.
- [9] McCurdy A.K. // Phonon scattering in Condensed Matter. Proc. V Intern. Conf. / Ed. by A.C. Anderson, J.P. Wolfe. Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo: Springer-Verlag, 1986. P. 296–298.
- [10] Дьелесан Э., Руайе Д. Упругие волны в твердых телах. Применение для обработки сигналов. М.: Наука, 1982. 424 с.

- [11] Федоров Ф.И. Теория упругих волн в кристаллах. М.: Наука, 1965. 386 с.
- [12] Lax M., Narayanaurti V. // Phys. Rev. B. 1980. Vol. 22. N 10. P. 4876–4897.
- [13] Every G. // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 24. N 6. P. 3456–3467.
- [14] Зубрицкий В.В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 16. С. 72–78.
- [15] Berlincourt D., Jaffe H., Shiozawa L.R. // Phys. Rev. 1963. Vol. 129. N 3. P. 1009–1017.
- [16] Даньков И.А., Кобяков И.Б., Давыдов С.Ю. // ФТТ. 1982. Т. 24. Вып. 12. С. 3613–3620.
- [17] Токарев Е.Ф., Кобяков И.Б., Кузьмина И.П. и др. // ФТТ. 1975. Т. 17. Вып. 4. С. 980–986.
- [18] Зубрицкий В.В. // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 1. С. 54–60.
- [19] Schreiber M., Fieseler M., Masur A. et al. // Proc. 18th Intern. Conf. on Physics of Semiconductors / Ed. by O. Engström. Singapore: World Scientific, 1987. P. 1373–1376.
- [20] Held E., Klein W., Huebener R.P. // Z. Phys. B. 1989. Vol. 75. N 1. P. 17–29.
- [21] Janus H.M., Meyer N.I. // Sol. St. Commun. 1970. Vol. 8. N 6. P. 417–420.