

Эволюция фононной неравновесности в монокристаллическом ZnSe при гелиевых температурах

© А.И. Шарков, Т.И. Галкина, В.С. Кривобок, А.Ю. Клоков, П.В. Шапкин, В.С. Багаев

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

E-mail: shark@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 26 декабря 2005 г.)

В монокристаллах ZnSe, выращенных методом свободного роста на ориентированной подложке монокристаллического ZnSe в атмосфере водорода, исследовались фотолюминесценция и неравновесный теплоперенос. Неравновесный теплоперенос (распространение неравновесных фононов) исследовался методом тепловых импульсов. Обнаружено формирование области локального теплового равновесия — „горячего фононного пятна“ — и определен порог его образования. В результате анализа распространения неравновесных фононов путем сравнения экспериментальных откликов с рассчитанными методом Монте-Карло оценено значение константы спонтанного ангармонического распада фононов для ZnSe.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 03-02-16854 и 05-02-17545), а также программой Президиума РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“.

PACS: 66.70.+f, 63.20.Kr, 63.20.Mt

1. Введение

В последние годы наблюдается новый всплеск активности исследований широкозонных соединений группы II–VI. Это определяется использованием этих материалов как для создания эффективных инжекционных лазеров, работающих в синей и фиолетовой областях спектра (на основе ZnSe, ZnSeS), так и для разработки приборов спинтроники на основе гетероструктур ZnSe/GaAs [1]. Соединение ZnSe используется также в качестве окон криостатов и подложек для многих наноструктур [2]. Почти для всех используемых приложений остро стоит вопрос о деградации, механизмы которой весьма разнообразны [3]. В частности, из-за достаточно низкой теплопроводности при эксплуатации, т.е. в результате внешних воздействий, например протекания транспортных токов и/или поглощения энергии, возникают микро- и макродефекты, еще более ухудшающие отвод тепла. Поэтому фундаментальными задачами при изучении ZnSe являются исследование процесса теплопереноса и определение влияния разного типа дефектов — точечных или протяженных — на длины свободного пробега фононов. Кроме того, исследование наравновесного теплопереноса, т.е. режимов распространения неравновесных фононов, с помощью метода тепловых импульсов вместе с измерениями фотолюминесценции (ФЛ) могут дать дополнительную информацию о степени и природе дефектности кристаллов II–VI. Заметим, что данные об исследовании неравновесного теплопереноса в ZnSe в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы состоит в изучении особенностей распространения неравновесных фононов в монокристаллах ZnSe, выращенных методом свободного роста на ориентированной подложке, и получении данных о характерных длинах свободного пробега акустических фононов разной поляризации.

2. Образцы

Исследованные образцы монокристаллического ZnSe были получены методом свободного роста на ориентированной подложке монокристаллического ZnSe в атмосфере водорода при давлении 0.45 bar и температуре роста 1190°C [4]. Они имели вид пластин толщиной 1.3 mm с ориентацией (100). Образцы ZnSe травились в смеси CrO₃ и концентрированной HCl, а затем в 12.5N NaOH в течение 6–8 min с последующим кипячением в дистиллированной воде.

3. Эксперимент

Измерения спектров ФЛ проводились в парах He в интервале температур от 5 до 45 K. Оптическое возбуждение осуществлялось He–Cd- ($\lambda = 320.0$ nm) и

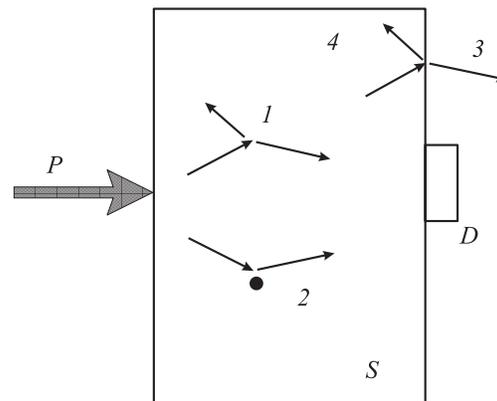


Рис. 1. Общая схема эксперимента. *S* — образец, *P* — импульсное возбуждение, *D* — детектор. Основные процессы с неравновесными фононами: *1* — спонтанный ангармонический распад, *2* — упругое рассеяние на точечных дефектах, *3* — выход из образца, *4* — отражение от границ образца.

Ar⁺- ($\lambda = 488.0$ и 514.5 nm) лазерами, излучение которых фокусировалось на образец в пятно размером $\sim 100 \mu\text{m}$. Увеличенное изображение пятна ФЛ фокусировалось на входную щель двойного монохроматора ДФС-24. Запись спектров производилась с помощью метода расчета фотонов с разрешением 0.5 meV.

Исследование распространения неравновесных фононов проводилось в геометрии „на прохождение“, когда генерация и регистрация фононов производится на противоположных сторонах пластины (рис. 1). В качестве генератора фононов использовались либо фотовозбуждение поверхности ZnSe импульсами азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda = 337$ nm, $\tau = 7.5$ ns), либо нагрев этими импульсами золотой пленки, напыленной на поверхность образца. Детектирование фононов осуществлялось сверхпроводниковым болометром с размером активной части $50 \times 70 \mu\text{m}$ при температуре ~ 1.7 K.

4. Экспериментальные результаты и обсуждение

4.1. Люминесценция. Спектр низкотемпературной ФЛ, записанный со свежетавленной поверхности кристалла при возбуждении He–Cd-лазером, приведен на рис. 2 (на вставке показан фрагмент в области энергий 2.76–2.82 eV). В спектре присутствует излучение свободных экситонов (FE), излучение экситонно-примесных комплексов (ЭПК) и донорно-акцепторных пар (DA), а также фононные (LO) повторения некоторых оптических переходов. Линии I_1 , I_2 , I_3 и излучение DA-пары с максимумом в области 2.680 eV обусловлены наличием мелких доноров и акцепторов [5,6]. Линия I_2 (2.7974 eV) представляет собой излучение ЭПК на нейтральном доноре (предположительно Cl_{Tc}). I_3 (2.7950 eV) соответствует экситону, локализованному на той же примеси, но находящейся в заряженном состоянии. Линия I_1 (2.7924 eV) близка по своему спектральному положению к основной линии ЭПК на Li_{Zn}. В длинноволновой части спектра проявляются четыре широкие бесструктурные полосы со слабыми максимумами при ~ 1.95 , ~ 2.34 , ~ 2.42 , ~ 2.54 eV.

Два длинноволновых максимума определяются излучением донорно-акцепторных пар с участием Cu_{Zn} и Ag_{Zn}. Коротковолновые максимумы, наблюдаемые в ряде работ, имеют различную интерпретацию. В разных работах они связываются с наличием кислорода, азота или отдельных дислокаций [4].

О наличии в кристалле акцепторов Li, Ag и Cu можно судить по линиям ЭПК I_1 –Li_{Zn} (2.7924 eV) и I_{1D} –Cu_{Zn}; Ag_{Zn}. Максимумы последних двух линий различаются всего на 0.5 meV, что может приводить к наблюдаемому уширению линии I_{1D} . При подзонном возбуждении кристалла линией аргонового лазера ($\lambda = 514.5$ nm), исключаящим эффективную люминесценцию в экситонной области, наряду с заметным поглощением в спектре люминесценции регистрируется широкая бесструктурная полоса (2.3–2.6 eV), характерная для излучения дефектно-примесных комплексов.

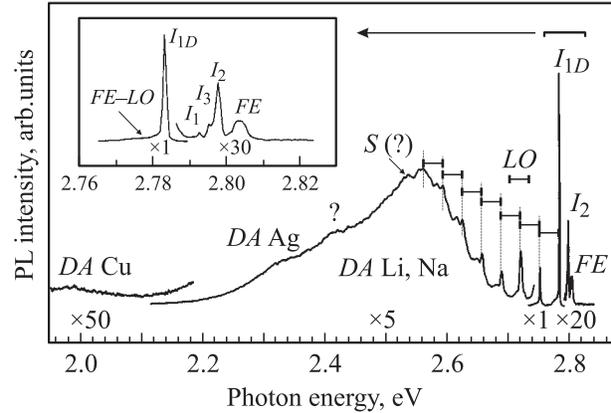


Рис. 2. Спектр ФЛ монокристалла ZnSe при температуре 5 K и возбуждении He–Cd-лазером.

В целом, на основе представленных спектроскопических данных можно сделать вывод, что оптические переходы в области 2.3–2.55 eV обусловлены достаточно высоким ($\sim 10^{16}$ – 10^{17} cm⁻³) содержанием фоновых примесей и собственных точечных дефектов (по-видимому, избыток Zn). При этом наблюдаемые особенности связаны как со спецификой электронного спектра, так и с механизмами передачи возбуждения в системе дефектов.

Таким образом, на основе анализа полученных спектров могут быть сделаны следующие выводы.

- 1) Сравнительно высокий квантовый выход ФЛ, наличие собственного излучения в области свободного экситона, а также соотношение интенсивностей между ЭПК и различными длинноволновыми полосами свидетельствуют о достаточно совершенном качестве кристалла.
- 2) В кристалле проявляются по крайней мере три акцептора в замещенном состоянии (Ag, Cu, Li) и донор (предположительно Cl).
- 3) В кристалле существуют области со сравнительно высокой концентрацией точечных дефектов, представляющих собой в основном различные химические примеси, детальная идентификация которых затруднена.

4.2. Тепловые импульсы. Разрешенные во времени отклики болометра на приход потока неравновесных фононов при фотовозбуждении поверхности ZnSe показаны на рис. 3 точками. Пик в начальный момент времени соответствует засветке болометра излучением ФЛ, затем разрешен приход продольных (LA) и поперечных (TA) акустических фононов. При малых уровнях возбуждения форма откликов не зависит от уровня возбуждения и имеет вид, соответствующий кривой 1, при превышении уровня плотности мощности $15 \cdot 10^4$ W/cm² отклики несколько уширяются (кривая 2).

Анализ распространения неравновесных фононов проводился на основании результатов моделирования этого процесса методом Монте-Карло. Основными процессами, происходящими с неравновесными фононами в полупроводниках при низких температурах, являются спонтанный ангармонический распад и упругое рассеяние на точечных дефектах. Эти процессы характеризуются константами A_{LIFE} и A_{SCAT} , определяющими средние

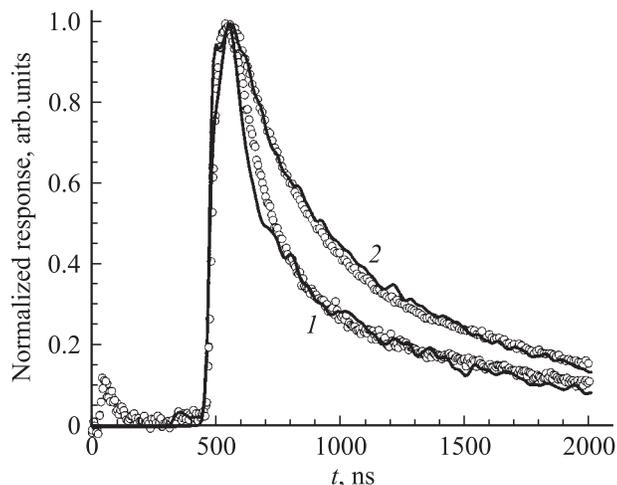


Рис. 3. Разрешенные во времени экспериментальные отклики болометра при фотовозбуждении (точки) и рассчитанные отклики (сплошные линии) при контакте возбуждаемой поверхности с жидким гелием (1) и при образовании газового „пузыря“ (2).

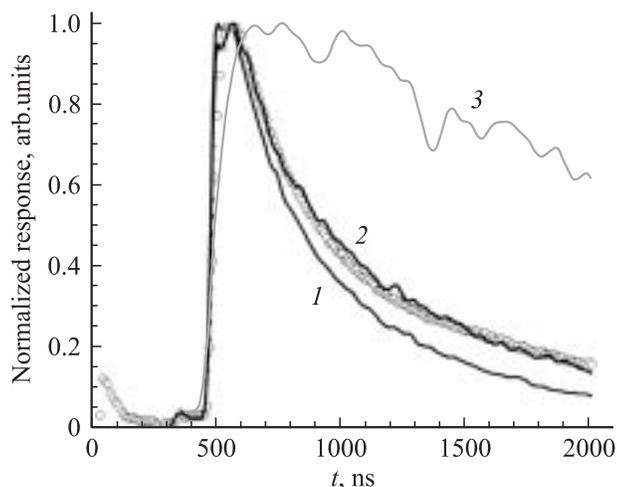


Рис. 4. Экспериментальный отклик болометра (точки) и рассчитанные отклики (сплошные линии) для $A_{LIFE}(LA) = 1.5 \cdot 10^{-53}$ (1), $8 \cdot 10^{-54}$ (2) и $8 \cdot 10^{-55} \text{ s}^4$ (3).

времена свободного пробега фононов относительно распада τ_{LIFE} и рассеяния τ_{SCAT} в зависимости от частоты ν фононов: $\tau_{SCAT} = (A_{SCAT}\nu^4)^{-1}$ и $\tau_{LIFE} = (A_{LIFE}\nu^5)^{-1}$. Как и в случае CdTe [7] и ZnTe [8], мы предполагали, что рассеяние фононов на природных изотопах является доминирующим, поскольку цинк имеет пять, а селен — шесть стабильных изотопов, причем содержание самого распространенного из них составляет менее 50% (масса и содержание стабильных изотопов цинка 64 (48.6%), 66 (27.9%), 67 (4.1%), 68 (18.8%), 70 (0.06%) и селена 74 (0.9%), 76 (9.0%), 77 (7.6%), 78 (23.6%), 80 (49.7%), 82 (9.2%) взяты из работы [9]). В этом случае константа A_{SCAT} , рассчитанная в соответствии с работами [10,11], составляет $4.38 \cdot 10^{-41} \text{ s}^{-3}$. В ли-

тературе, насколько нам известно, нет данных о величине константы A_{LIFE} для ZnSe. При расчете A_{LIFE} для продольных акустических фононов можно использовать методику [12], которая требует значения упругих модулей второго C_{ik} и третьего C_{ijk} порядков. Разброс значений модулей второго порядка, приведенных в литературе, составляет $\sim 25\%$ [13–15]. С модулями третьего порядка ситуация еще хуже: некоторые коэффициенты имеют у разных авторов противоположные знаки [15,16]. Получаемые по этим данным расчетные значения константы $A_{LIFE}(LA)$ лежат в диапазоне $(0.8–15) \cdot 10^{-54} \text{ s}^4$. Нами было проведено моделирование распространения неравновесных фононов в ZnSe по модели, описанной в работе [17], с использованием A_{LIFE} в качестве подгоночного параметра. Величина константы спонтанного распада быстрых (fast) поперечных акустических (FTA) фононов полагалась в 10 раз меньшей, чем $A_{LIFE}(LA)$, а медленные (slow) поперечные (STA) фононы считались нераспадающимися. Оказалось, что наилучшее согласие с экспериментом достигается при наборе модулей упругости $C_{11} = 85.9 \text{ GPa}$, $C_{12} = 50.6 \text{ GPa}$, $C_{44} = 40.6 \text{ GPa}$ и величине $A_{LIFE}(LA)$, равной $8 \cdot 10^{-54} \text{ s}^4$. На рис. 4 показаны экспериментальный отклик (точки) и рассчитанные отклики для различных значений $A_{LIFE}(LA)$. На рис. 3 сплошными линиями показаны отклики, рассчитанные для условий свободного выхода фононов из образца на границе (кривая 1) и их полного отражения от границы (кривая 2), что соответствует наличию либо отсутствию контакта образца с гелием. Можно отметить хорошее согласие рассчитанных откликов с экспериментальными. Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдаемое в эксперименте уширение откликов связано с кипением гелия на облучаемой поверхности и образованием газового „пузыря“. Возможные вариации величины $A_{LIFE}(FTA)$ дают погрешность в определении $A_{LIFE}(LA)$ порядка 10–20%. Как показывают результаты моделирования, характерные частоты регистрируемых детектором неравновесных фононов составляют 0.30–0.75 THz, а их типичные длины свободного пробега — $\sim 400 \mu\text{m}$.

Отклики, регистрируемые при генерации фононов золотой пленкой (рис. 5), также были достаточно узкими (кривая 1), а при повышении уровня возбуждения уширялись (кривые 2 и 3), что вызвано увеличением характерных частот фононов, инжектируемых пленкой в образец, и соответственно повышением интенсивности их рассеяния (уменьшением длин свободного пробега). При дальнейшем увеличении энергии возбуждения характер откликов менялся (кривые 4–6): на фоне баллистических пиков появлялся новый плавный диффузионный пик, время прихода максимума и величина которого увеличивались с ростом уровня возбуждения. Такой результат характерен при формировании в материале области локального теплового равновесия — так называемого „горячего фононного пятна“ [18]. Ранее мы уже наблюдали формирование горячего пятна в германии [19] и кремнии [20]. Динамика развития горячего пятна была подробно проанализирована в работе Казаковцева и

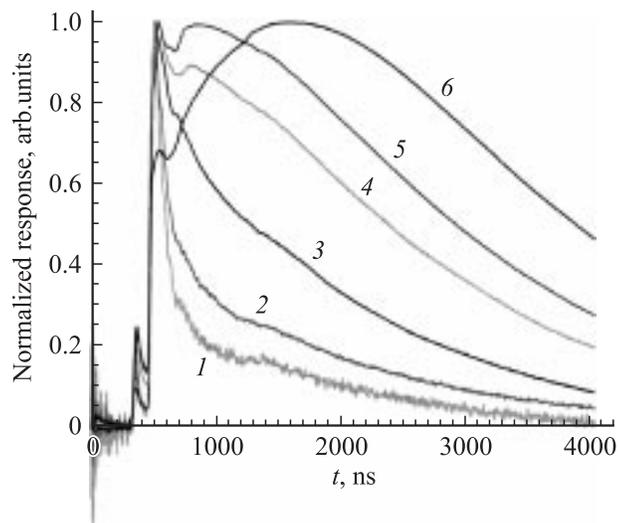


Рис. 5. Разрешенные во времени экспериментальные отклики болометра при нагреве металлической пленки, нанесенной на образец. Энергия в импульсе составляет 35 (1), 85 (2), 150 (3), 250 (4), 600 (5) и 1100 нДж (6).

Левинсона [21] и состоит в следующем. При больших уровнях возбуждения, когда числа заполнения фононов становятся порядка единицы, возрастает интенсивность процессов слияния фононов. Более высокочастотные фононы интенсивнее рассеиваются, имеют поэтому существенно меньшие длины свободного пробега и не могут покинуть данную область образца. Таким образом, развивается лавинообразный процесс, который „запирает“ часть вводимой энергии в локальной области образца на сравнительно длительное время. С течением времени горячее пятно расширяется и, постепенно теряя фононы, разрушается, что и приводит к формированию дополнительного пика при времени порядка времени жизни горячего пятна. Видно, что этот пик появляется при энергии импульса $E_p = 150\text{--}250$ нДж, а время прихода максимума при $E_p = 1100$ нДж достигает 1500 нс. Оценки порога образования горячего пятна, сделанные по модели Казаковцева и Левинсона, дают значения пороговой энергии в импульсе E_p , необходимой для формирования пятна (~ 80 нДж), и времени жизни пятна при энергии $E_p = 1100$ нДж (360 нс), что довольно близко к получаемым в эксперименте величинам.

5. Заключение

При исследовании нестационарного теплопереноса при гелиевых температурах в монокристаллическом ZnSe зарегистрирован разрешенный во времени приход неравновесных акустических фононов продольной и поперечной поляризации. Обнаружено формирование в ZnSe горячего фононного пятна с временем жизни до 1.5 мкс и пороговой энергией формирования $E_p = 150\text{--}250$ нДж при размере пятна возбуждения ~ 100 мкм. Анализ полученных данных позволил оценить

величину константы спонтанного ангармонического распада LA-фононов как $8 \cdot 10^{-54} \text{ s}^4$, характерные частоты неравновесных фононов — как 0.30–0.75 THz, а их длины свободного пробега — как 400 мкм.

Авторы благодарят В.П. Мартовицкого за рентгеноструктурные измерения.

Список литературы

- [1] I. Malagovich, J.J. Berry, N. Samarth, D.D. Auschalom. *Nature* **411**, 770 (2001).
- [2] K. Sato, Y. Seki, Y. Matsuda, O. Oda. *J. Cryst. Growth* **197**, 413 (1999).
- [3] M. Adachi, Zaw Min Aung, K. Minami, K. Koizumi, M. Watanabe, S. Kawamoto, T. Yamaguchi, H. Kasada, T. Abe, K. Ando, K. Nakano, A. Ishibashi, S. Itoh. *J. Cryst. Growth* **214/215**, 1035 (2000).
- [4] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin, S.K. Lee, S.S. Park, J.Y. Han, S.H. Lee. *J. Cryst. Growth* **184/185**, 1010 (1998).
- [5] H. Tews, H. Venghaus, P.J. Dean. *Phys. Rev. B* **19**, 5178 (1979).
- [6] P.J. Dean, D.C. Herbert. *Phys. Rev. B* **23**, 4888 (1981).
- [7] В.С. Багаев, Т.И. Галкина, А.И. Шарков, А.Ю. Клоков, В.П. Мартовицкий, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков. *ФТТ* **45**, 156 (2003).
- [8] В.С. Багаев, Т.И. Галкина, А.Ю. Клоков, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок, В.П. Мартовицкий, Н.Н. Сентюрин, А.И. Шарков. *ФТТ* **47**, 1032 (2005).
- [9] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [10] S. Tamura. *Phys. Rev. B* **27**, 858 (1983).
- [11] S. Tamura. *Phys. Rev. B* **30**, 849 (1984).
- [12] S. Tamura. *Phys. Rev. B* **31**, 2574 (1985).
- [13] Landolt-Börnstein Int. Tables. New Sr. Group III. Vol. 22a. Springer, Berlin (1986). P. 182.
- [14] А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, Н.В. Переломова, Ф.Н. Стрижевская, В.В. Чкалова, М.П. Шаскольская. *Акустические кристаллы. Справочник. Наука, М. (1982). 632 с.*
- [15] J. Sorgel, U. Scherza. *Eur. Phys. J. B* **5**, 45 (1998).
- [16] Devinger Pal Singh. *Ind. J. Phys.* **62A**, 205 (1988).
- [17] М.М. Бонч-Осмоловский, Т.И. Галкина, А.Ю. Клоков, А.И. Шарков, Д.В. Казаковцев. *ФТТ* **38**, 1051 (1996).
- [18] J.C. Hensel, R.C. Dynes. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 969 (1977).
- [19] В.С. Багаев, Х. Бельска-Левандовска, М.М. Бонч-Осмоловский, Т.И. Галкина, С. Левандовский, Г.Н. Михайлова, А.Г. Поярков, Г. Юнг. *ЖЭТФ* **77**, 2117 (1979).
- [20] М.М. Bonch-Osmolovskii, T.I. Galkina, A.Yu. Klovok, A.F. Plotnikov, Yu.Yu. Pokrovskii, A.I. Sharkov. *Solid State Commun.* **92**, 203 (1994).
- [21] Д.В. Казаковцев, И.Б. Левинсон. *ЖЭТФ* **88**, 2228 (1985).