

# Пироэлектрические свойства широкозонного полупроводника AlN в области 4.2–300 К

© Ю.В. Шалдин<sup>¶</sup>, S. Matyjasik\*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, 199333 Москва, Россия

\* International Laboratory of Strong Magnetic Fields and Low Temperature, 53-241 Wroclaw, Poland

(Получена 21 февраля 2011 г. Принята к печати 4 марта 2011 г.)

Представлены результаты измерений поляризации AlN в интервале 4.3–300 К, по которым были рассчитаны величины пирокоэффициентов в зависимости от температуры. Эксперимент ставился как на исходном образце, выращенном из газовой фазы в атмосфере азота при  $T \approx 2400$  К, так и подвергнутом внешнему электрическому воздействию в поле разной полярности. Поляризация образца при  $T = 4.2$  К привела к принципиальному изменению полярного состояния реального образца AlN: за счет дефектов структуры возникает сегнетоэлектрическое упорядочение и на порядок увеличивается суммарная поляризация образца, зависящая от  $T$ . Выявленные аномалии прежде всего связаны с вхождением в состав кристалла неконтролируемой примеси кислорода, приводящей к значительным деформациям координационных тетраэдров в структуре вюрцита. Процесс замещения вакансий азота разнозаряженными ионами кислорода приводит не только к изменению дипольных моментов координационных тетраэдров, но и к изменению их ориентации в структуре. Сегнетоэлектрическое упорядочение в „чистом виде“ в данном образце AlN существует только до  $T \approx 80$  К.

## 1. Введение

Пироэлектрики со структурой вюрцита представляют собой класс веществ, который вызывает наибольший интерес с точки зрения формирования наших представлений о природе спонтанной поляризации [1]. И хотя спонтанная поляризация  $P_s$  вводится как параметр любой феноменологической теории, ответ на вопрос о величине последней на данном этапе дает только эксперимент. Для линейных пироэлектриков, к числу которых можно отнести нитрид алюминия (AlN), экспериментально можно измерить не саму величину спонтанной поляризации, а только ее температурно-зависимую часть  $\Delta P_s$ . Однако, как показано в [2], оценку абсолютной величины  $P_s$  можно получить по данным оптических и пироэлектрических измерений.

Монокристалл AlN относится к широкозонным полупроводникам, представляющим также значительный интерес как конструкционный материал для разнообразных практических устройств [3]. Однако его широкое применение как в технике, так и в эксперименте сталкивается с его структурным несовершенством, определяемым условиями выращивания и препарирования. Реальная структура нитрида алюминия такова, что последний нестехиометричен: отклонение от идеальной структуры вызвано наличием собственных дефектов по обоим подрешеткам. Подобные реалии создают определенные трудности как при интерпретации результатов измерений пироэлектрических свойств, так и при использовании этих кристаллов в качестве конструкционного материала. И хотя для изучения реальной структуры нитрата алюминия используются разнообразные методики, данные о влиянии дефектов на пироэлектрические свойства могут

дать дополнительную информацию о реальной структуре соединений подобного типа. К их числу относятся не только кристаллы  $A^{III}B^V$  (AlN, GaN), но и  $A^{II}B^{VI}$  (BeO, ZnO, CdS, CdSe).

Данные о пиросвойствах  $A^{III}B^V$  в литературе отсутствуют; аналогичные свойства других соединений со структурой вюрцита исследованы в ряде работ, обобщенных в [4]. Выявлено существенное влияние реального строения кристаллов на их пиросвойства. Поэтому есть основание говорить о новой методике в дефектоскопии пироэлектриков — пироэлектрической, объектом исследования которой является реальная структура данных соединений. Для демонстрации возможностей пироэлектрического эффекта в решении дефектоскопических задач следует остановить свой выбор на нитриде алюминия как одном из представителей соединений  $A^{III}B^V$ , представляющих значительный интерес для практических применений.

В данной работе приведены результаты исследований температурных зависимостей спонтанной поляризации ( $P_s$ ) и пироэлектрического коэффициента ( $\gamma_s = \partial P_s / \partial T$ ) образцов AlN, выращенных из газовой фазы при  $T$  свыше 2000 К, в интервале температур 4.2–300 К.

## 2. Характеристика объекта исследований

Объемные кристаллы AlN были выращены из газовой фазы при  $T$  порядка 2300–2400 К в атмосфере азота при давлении 200–600 Торр. Скорость роста образцов была в пределах 80–120 мм/ч [5]. Качество образцов контролировалось различными методами [6,7]. Было установлено, что суммарная концентрация примеси в

<sup>¶</sup> E-mail: yuri1999@rambler.ru

объеме выращенных образцов не превышала  $100 \text{ млн}^{-1}$ , из которой  $10 \text{ млн}^{-1}$  приходилось на концентрацию кислорода. Монокристаллическая структура нитрида алюминия соответствовала точечной группе *bmm*. Удельное сопротивление образцов варьировалось в пределах от  $10^9$  до  $10^{12} \Omega \cdot \text{см}$ . Все образцы были окрашены в светло-бурые тона, что прежде всего связано с наличием центров окраски. Данные измерений теплопроводности в области низких температур свидетельствуют о вхождении в состав кристаллов кислорода в двух возможных ипостасях  $O_i$  и  $O_N$  [8]. По данным позитронной аннигиляционной спектроскопии выявлено наличие отрицательно заряженных комплексов, связанных, по видимому, с вакансиями кислорода [6]. Результаты теоретических расчетов [9], с учетом вхождения в процессе роста кислорода, указывают на деформацию межатомных расстояний между атомами за счет образования дефектов вида  $O_N^-$ ,  $O_N^{2-}$  и  $O_N^{3-}$ . Не исключена возможность возникновения комплексов вида  $V_{Al}^{3-} - 3O_N^+$  [9], которые, по нашему мнению, должны обладать дипольным моментом. Все выше сказанное указывает на то, что в эксперименте придется иметь дело с образцами AlN, реальное строение которых недостаточно изучено.

В качестве объекта исследований использовалась предоставленная нам ориентированная по базису заготовка в виде диска, приготовленная для эпитаксиального роста. Из нее по спайности была вырезана однородно окрашенная пластинка площадью  $37.0 \text{ мм}^2$  и толщиной  $0.81 \text{ мм}$ . Материалом для электродов служила серебряная паста.

### 3. Особенности измерений нестехиометричных кристаллов

Экспериментальные исследования температурной зависимости спонтанной поляризации и пирозлектрического коэффициента нестехиометричных кристаллов вообще, и в частности AlN, представляют собой трудно разрешимую проблему. Например [10], даже в простейших двухатомных пирозлектриках возникновение вакансий по двум подрешеткам  $V_a$  и  $V_b$ , наличие межузельных атомов  $A_i$  и  $B_i$  сопровождаются ассоциацией последних в донорно-акцепторные пары  $V_a A_i$  и  $V_b B_i$ , которые неизбежно должны обладать дипольным моментом. В зависимости от условий выращивания и технологических воздействий все дефекты могут объединяться в целые подсистемы дефектов, как это имеет место в нестехиометричных кристаллах  $\text{KTiOPO}_4$  [11]. Однако из-за разницы энтальпии подсистем дефектов фактически в нестехиометричных кристаллах реализуются и доминируют некоторые из них, которые селективно проявляются только в процессе изменения температуры образцов.

*A priori* можно выделить 3 температурных интервала в исследуемой нами области от 4.2 до 300 К. Первый — область низких температур, в которой вклад

„газа“ дефектов, обладающих дипольным моментом, в суммарную поляризацию будет подчиняться закону  $1/T$ : в случае возрастания концентрации и образования некой подсистемы дефектов максимум вклада будет достигаться при некоем значении  $T_c$ , отличном от  $T = 0$  [12]. В интервале 50–250 К дополнительный вклад в суммарную  $P_s$  должны будут вносить донорно-акцепторные пары. При температуре выше 250 К должен происходить распад донорно-акцепторных пар с возникновением суперионной (при определенных особенностях структуры исследуемых соединений) и омической проводимости.

В более или менее совершенных кристаллах зависимости  $\Delta P_s(T)$  и  $\gamma_s(T)$ , как правило, монотонны. Поэтому любое отклонение от их канонического вида следует трактовать как результат возникновения вклада дефектов в суммарные значения измеряемых величин.

Во всех проведенных нами экспериментах использовался продувной гелиевый криостат. Для монтажа образцов  $z$ -среза применялся специальной конструкции кристаллодержатель, размещенный на конце вставки. Термометр типа СЕМОХ-1050СД фиксировался на уровне смонтированного образца, температура которого регулировалась в пределах от 4.2 до 310 К. Величина заряда  $Q$ , возникающая на поверхности образцов при изменении температуры, измерялась универсальным электрометром типа 617 фирмы Keithly, имеющим цифровой выход. Все измерения проводились в процессе повышения температуры. Длительность каждого эксперимента была в пределах 300 мин. Повышение температуры образцов проходило квазинепрерывно с интервалом не более 1 град/мин. Точность измерения температурных интервалов  $\Delta T_i$  варьировалась в пределах от  $\pm 0.02 \text{ К}$  ( $T < 30 \text{ К}$ ) и до  $\pm 0.1 \text{ К}$  ( $T > 100 \text{ К}$ ).

Далее мы постараемся отойти от общепринятой терминологии, ибо так называемый пирозаряд образца является следствием изменения спонтанной поляризации любого пирозлектрика как функции температуры. В общем случае спонтанную поляризацию образца AlN  $z$ -среза запишем в виде определенного интеграла:

$$P_s = P_0 - \int_0^{T_c} \gamma_s(T) dT, \quad (1)$$

где  $P_0$  — величина спонтанной поляризации при  $T = 0 \text{ К}$ , а  $\gamma_s(T)$  — пирозлектрический коэффициент. Интегрирование идет от  $T = 0 \text{ К}$  до  $T_c$ , соответствующей температуре перехода образца в непирозлектрическое состояние кристалла. В условиях выбранной нами методики интеграл можно представить в виде суммы  $\sum \gamma_s(T_i) \Delta T_{i+1}$ . Тогда температурная зависимость спонтанной поляризации будет описываться следующим выражением:

$$\Delta P_s(T) = P_0 - \sum \gamma_s(T_i) \Delta T_{i+1}, \quad (2)$$

где  $\Delta T_{i+1} < T_i$  (до 10 К) и  $\Delta T_{i+1} \ll T_i$  свыше 10 К. Разность величин  $P_s(T) - P_0$  будет соответствовать изменению величины спонтанной поляризации  $\Delta P_s(T)$  в

практически совершенном высокоомном пироэлектрике. Тогда  $\Delta P_s(T)$ , будучи умноженной на площадь электродов образца  $S$ , будет определять величину непосредственно измеряемого заряда  $Q = SP_s$ .

При повышении температуры образца от „стартовой“ 4.2 К и выше возможно возникновение систематических ошибок, обусловленных, во-первых, неоднородностью распределения  $T$  по образцу при выходе из гелиевой ванны и, во-вторых, дрейфом во времени нуля измерительного комплекса. Поэтому в дальнейшем данные эксперимента при  $T < 4.3$  К учитываться не будут. Регистрация дрейфа нуля измерительной системы проводилась в течение 60 мин, что соответствовало бы изменению температуры образца примерно на 60 К. По истечении некоего временного интервала регистрации дрейфа нуля измерительной системы можно было аппроксимировать простейшей аналитической зависимостью вида

$$q(t) = (a \pm bt),$$

где  $t$  — некий выбранный нами временной интервал, а величина  $a$  выбирается равной нулю. Выбор знака соответствует полярности подключения образца к электрометру. Величина коэффициента пропорциональности  $b$  для высокоомных образцов AlN порядка  $10^{-14}$  град/мин при температуре жидкого гелия. Для описанного выше способа измерений была разработана программа, позволявшая автоматизировать процесс измерений с учетом дрейфа нуля всего измерительного комплекса. При повышении температуры свыше 10 К влияние дрейфа нуля становится пренебрежимо мало.

Наличие примесных уровней в запрещенной зоне может привести к уменьшению сопротивления образца. В этом случае можно показать [2], что соотношение (2) преобразуется к следующему виду [15]:

$$\Delta P_s(T) = P_0 - \sum \gamma_s(T_i) \left( 1 - \frac{\alpha \Delta T_{i+1}}{RC} \exp\left(-\sum \frac{\Delta E_i}{kT}\right) \right), \quad (3)$$

где  $\alpha$  — коэффициент, определяемый из условий эксперимента;  $R$  и  $C$  — сопротивление и емкость образца;  $\Delta E_i$  — положение примесных уровней в запрещенной зоне.

Несомненно, что в реальных образцах, и в частности AlN, ситуация значительно усложняется из-за неопределенности наших представлений о процессах дефектообразования и возможной кластеризации дефектов. Нашу информацию о дефектности исследуемых образцов можно уточнить за счет создания термоэлектретного состояния в образцах [13]. Последнее без труда возникает при воздействии на образец AlN электрического поля с последующим его охлаждением до температуры жидкого гелия. Предлагаемый нами прием, по-видимому, — более сложный аналог метода термостимулируемой деполяризации, широко используемой в ионике твердого тела [14]. Тогда в нашем случае суммарный заряд образца с учетом вклада термоэлектретов можно представить

в виде суммы

$$Q = S\Delta P_s \pm CU = S(\Delta P_s \pm \epsilon_a E) = S(\Delta P_s \pm D_i), \quad (4)$$

где  $D_i$  — суммарная индукция, величина которой определяется концентрацией дефектов;  $\epsilon_a$  — абсолютное значение диэлектрической проницаемости реального образца AlN. Тогда очевидно, что соотношение

$$S^{-1} \frac{\partial Q}{\partial T} = \gamma'_s = \gamma_s \pm \frac{\partial D_i}{\partial T} \quad (5)$$

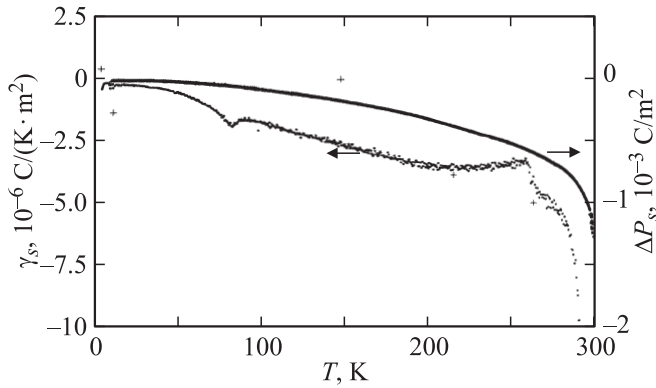
будет определять эффективное значение пироэлектрического коэффициента в реальном образце AlN. Второе слагаемое есть ничто иное как вклад термоэлектретов. Очевидно, что величина этого вклада является довольно сложной функцией температуры. Детализация наблюдаемых явлений выходит за рамки данной работы.

## 4. Результаты экспериментов и их обсуждение

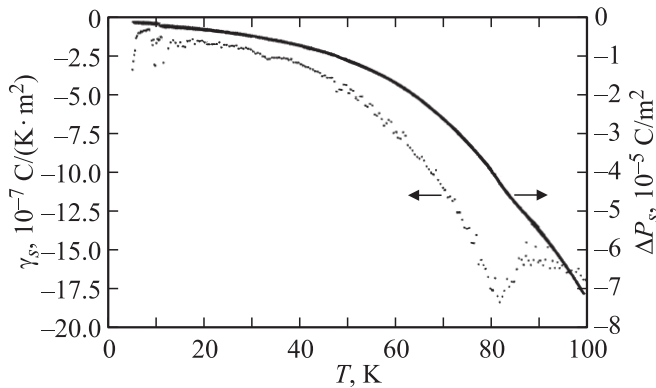
Представленные далее результаты экспериментов характеризуют температурные зависимости спонтанной поляризации и пироэлектрического коэффициента в реальном образце нитрата алюминия от 4.3 до 300 К. С целью углубления наших представлений о структуре дефектов AlN, полностью определяемой условиями выращивания и технологическими воздействиями, были выполнены аналогичные эксперименты на этом же образце, в котором было индуцировано термоэлектрическое состояние. Сопоставление полученных результатов демонстрирует всю глубину возникающих противоречий между реальной ситуацией и возможными теоретическими подходами [9]. Несомненно, приводимые далее результаты будут отражать только индивидуальный характер поведения пироэлектрических свойств исследованного образца. Однако основные закономерности в поведении нестехиометричных образцов должны сохраняться.

### 4.1. Температурные зависимости спонтанной поляризации и пироэлектрического эффекта в исходном образце AlN

Общее впечатление о характере поведения температурно-зависимой части  $P_s$  и пироэлектрического коэффициента  $\gamma_s$  для механически свободного образца AlN в области от 4.3 до 310 К можно получить из анализа данных, представленных на рис. 1 и 2. Значительное отклонение  $\Delta P_s$  от канонических зависимостей спонтанной поляризации в пироэлектриках, установленное при  $T$  свыше 250 К, можно связать с ионизацией примесных уровней в запрещенной зоне в реальном образце AlN. Представленные на тех же рисунках температурные зависимости  $\gamma_s(T)$  позволяют выявить ряд дополнительных аномалий при  $T \approx 82$  К и  $\sim 10$  К. Если на зависимости  $\Delta P_s(T)$  имеет место слабая аномалия около 11 К (рис. 1), то данные измерений  $\gamma_s(T)$  указывают на более



**Рис. 1.** Температурные зависимости спонтанной поляризации  $\Delta P_s$  и пирозлектрического коэффициента  $\gamma_s$  образца AlN в интервале 4.3–310 К.



**Рис. 2.** Температурные зависимости спонтанной поляризации  $\Delta P_s$  и пирозлектрического коэффициента  $\gamma_s$  образца AlN в интервале 4.3–60 К.

сложный характер зависимости (рис. 2). Аномалию при  $T \approx 9$  К можно связать с вкладом взаимодействующих между собой однотипных дефектов, обладающих дипольным моментом. По-видимому, их вклад в  $\gamma_s$  зависит от знака внешнего воздействия. В этом случае мы имеем дело с ориентационной поляризуемостью дефектов.

В первом приближении температурные зависимости этого вклада можно описать при помощи функции Ланжевена [12]:

$$L(x) = \text{cth} x - \frac{1}{x},$$

где  $x = d_i E_i^{(1)}/kT$ . Здесь  $d_i$  — дипольный момент  $i$ -го дефекта,  $E_i^{(1)}$  — локальное поле,  $k$  — постоянная Больцмана. При  $T \rightarrow 0$  функция Ланжевена стремится к насыщению. В этом случае вклад „газа“ дефектов будет стремиться к своему максимальному значению  $d_i N_i$  при  $d_i E_i^{(1)}/kT \rightarrow \infty$ . Наиболее ярко все эти аномалии проявляются на температурной зависимости пирозлектрического коэффициента (рис. 2). Из-за наличия разнообразных дефектов, связанных с вхождением кислорода в объем

выращенного образца, поведение пирозлектрического коэффициента в области температур ниже 20 К значительно отклоняется от канонического вида  $T^3$  [16].

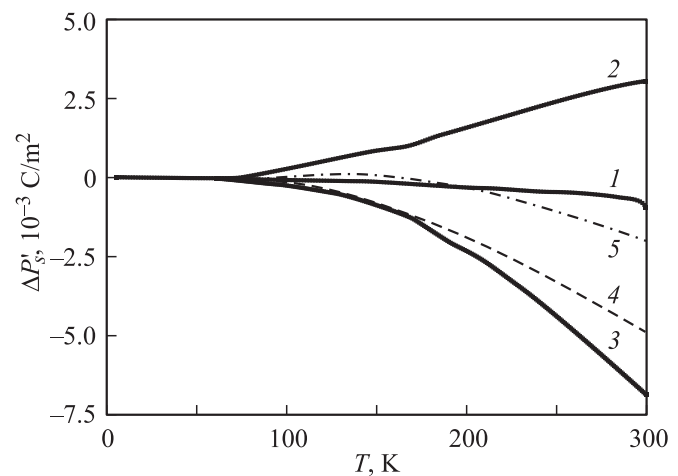
Вклады в суммарный пирозлектрический эффект дефектов вида  $O_N$  и  $O_i$  принципиально различны. Для „газа“ дефектов вклад пропорционален  $T^{-2}$ ; в случае более сложных подсистем дефектов их вклад описывается функцией вида

$$\gamma_d^i \approx N_i \left\{ \left( \frac{d_i E_i^{(1)}}{kT_i} \right)^2 \text{sh}^{-2} \left( \frac{d_i E_i^{(1)}}{kT_i} \right) - 1 \right\}$$

для каждого  $i$ -го дефекта. Из-за отсутствия точных сведений о концентрации донорно-акцепторных пар разрешить данное трансцендентное уравнение пока не представляется возможным. Вполне очевидно, что отклик дефектного пирозлектрика на изменение температуры строго индивидуален, и поэтому сами результаты могут быть использованы для оценки качества выращенных монокристаллов.

#### 4.2. Температурные зависимости спонтанной поляризации и пирозлектрического коэффициента в условиях образования термоэлектрического состояния в AlN

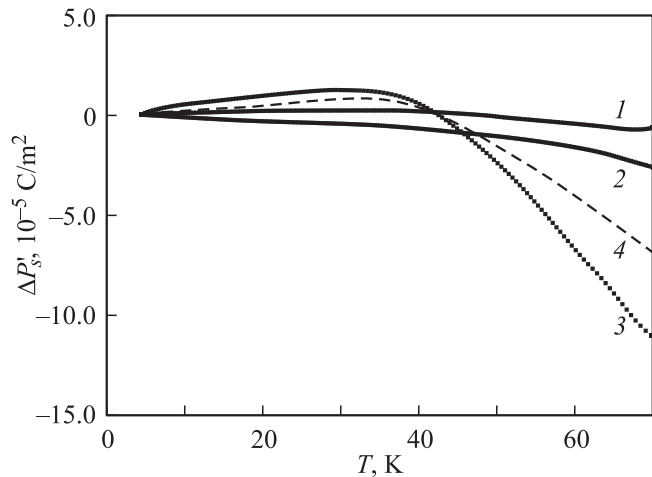
Для исследования возникновения термоэлектрического состояния AlN к образцу прикладывалось поле напряженностью порядка  $\pm 10^3$  В/см, которое снималось при  $T = 4.2$  К. Результаты измерений  $\Delta P'_s$  (с учетом вклада термоэлектричества) приведены на рис. 3 и 4. Первые три зависимости соответствуют данным измерений при  $E = 0$  (1), кривые 2 и 3 — при поляризации полем  $E \approx \pm 10^3$  В/см. Кривые 4 и 5 описывают температурные зависимости ориентируемой и неориентируемой полем



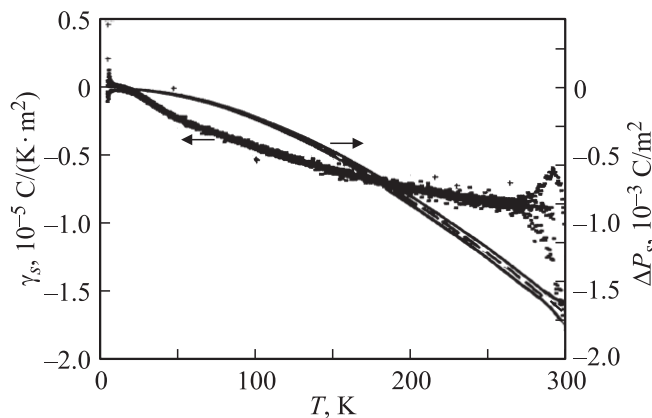
**Рис. 3.** Температурные зависимости спонтанной поляризации  $\Delta P'_s$  образца AlN с учетом образования термоэлектричества в интервале от 4.3–300 К: 1 — без поля; при воздействии поля разной полярности: 2 — ( $-E$ ) и 3 — ( $+E$ ); 4 — полуразность кривых 2 и 3; 5 — их полусумма.

частей суммарного изменения спонтанной поляризации AlN. Данные измерений четко указывают на возникновение в образце термоэлектрета. Достоверность полученных результатов можно подтвердить экспериментальными данными для легированного литием образца окиси цинка, полученными в тех же условиях (рис. 5). В пределах ошибки экспериментальные зависимости  $\Delta P_s(T)$  в оксиде цинка практически совпадают, что свидетельствует об отсутствии условий образования термоэлектрета в этом образце.

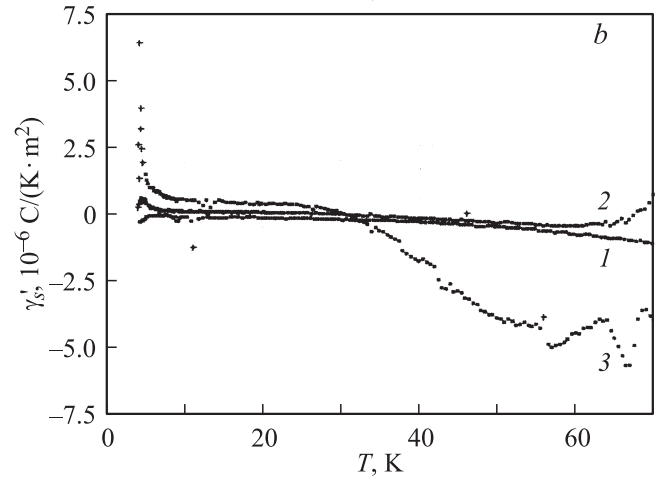
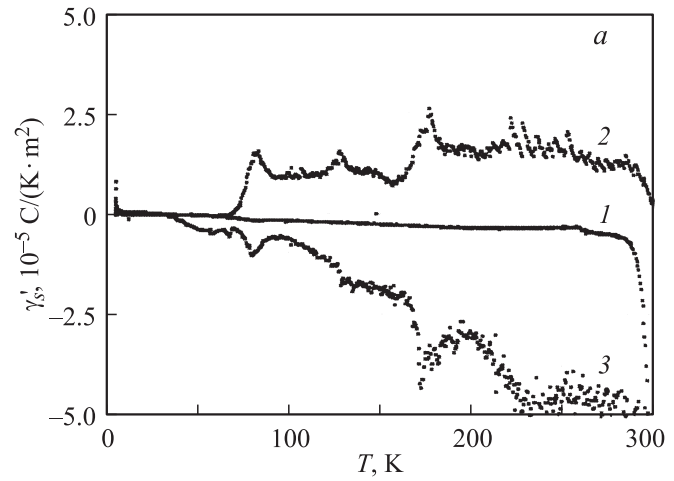
Представленные на рис. 6 и 7 температурные зависимости пирокоэффициентов AlN носят резко выраженный немонотонный характер. Относительно исходной кривой 1 на рис. а ( $E = 0$ ) величины пирокоэффициентов с учетом образования термоэлектрета не только значительно возрастают, но и существенно отличаются друг от друга. Образование термоэлектрета принципиально не влияет на аномалии при  $T \approx 85$  К и при  $T \rightarrow 0$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости спонтанной поляризации в интервале 4.3–70 К: 1 — без термоэлектрета; 2, 3 — с учетом образования термоэлектрета разной полярности; 4 — полуразность кривых 2 и 3.



**Рис. 5.** Температурные зависимости спонтанной поляризации и пирозлектрического коэффициента ZnO, легированного литием, в интервале 4.3–300 К.



**Рис. 6.** Температурные зависимости эффективного значения пирозлектрического коэффициента AlN в условиях образования термоэлектрета  $\gamma'_s$  в интервале 4.3–300 К (а, кривая 1), рис. б — без поля (кривая 1), 2 и 3 — при поле разной полярности.

Возникшие дополнительные аномалии при изменении знака поля в ряде случаев по  $T$  не совпадают. Сопоставляя эти результаты с аналогичными для оксида цинка (рис. 5), видим их принципиальное различие. Наблюдаемое при  $T > 280$  К расхождение зависимостей  $\gamma_s(T-E)$  и  $\gamma_s(T+E)$  в ZnO можно объяснить распадом донорно-акцепторных пар, что сопровождается возникновением суперионной и электронной проводимости.<sup>1</sup>

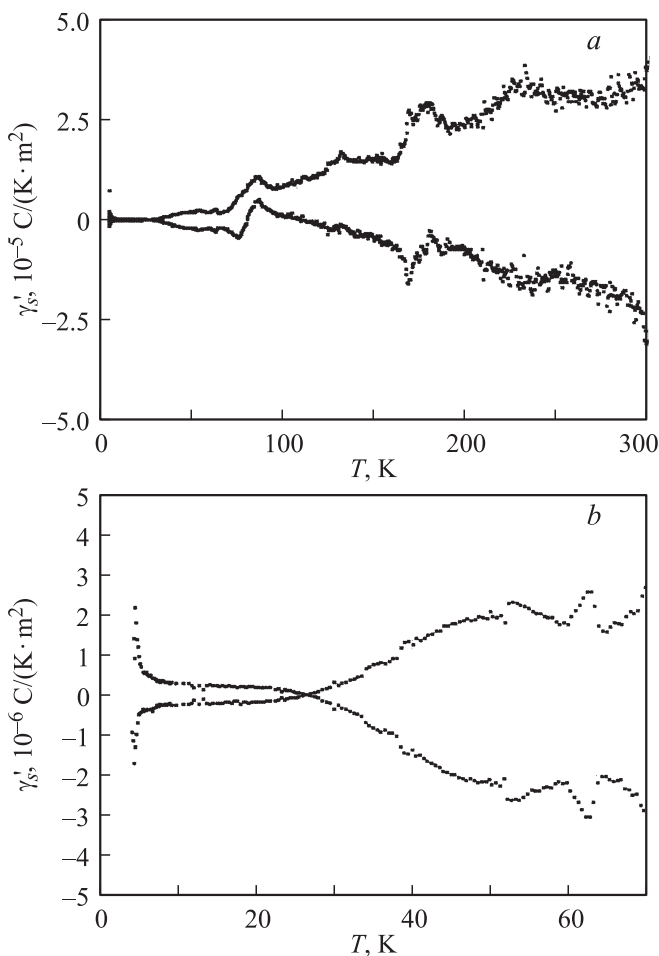
Конечно, особый интерес представляют температурные зависимости эффективных значений пирокоэффициентов, определяемых ориентируемой частью  $\Delta P'_s$  (рис. 3, 4). Участвующие в формировании величины  $\Delta P_s$  дефекты решетки с участием неконтролируемых примесей до 70 К изменяют свое зарядовое состояние в зависимости от знака внешнего поля.

Возникновение термоэлектрического состояния в пирозлектриках обсуждалось в литературе, но не полу-

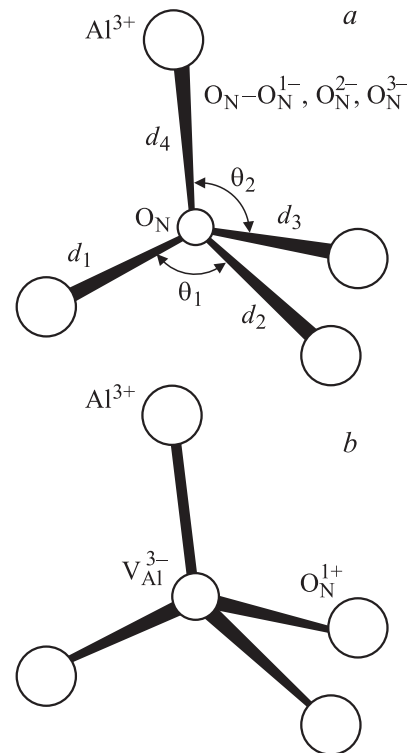
<sup>1</sup> В керамике ZnO:Li сегнетоэлектрическая фаза обнаружена при  $T = 300$  К [17].

чило своего логического развития на пути постановки экспериментальных исследований. Из-за недостатка экспериментальных данных привлечь пьезоэлектрические методы для контроля качества ряда востребованных практикой широкозонных полупроводников, в частности монокристаллов AlN, не представлялось возможным.

Теоретические расчеты [9] показали, что замещения в координационных тетраэдрах AlN<sub>4</sub> и NAl<sub>4</sub> вакансий по азотной подрешетке сопровождается их значительной деформацией, приводя к изменению их локальной симметрии. Так, в случае дефектов типа O<sub>N</sub><sup>-1</sup> и O<sub>N</sub><sup>-2</sup> локальная группа симметрии 3m изменяется на mm2 ( $d_1 = d_2, d_3 = d_4$ ), а дефект O<sub>N</sub><sup>-3</sup> понижает симметрию тетраэдра ( $d_1 \neq d_2 \neq d_3 \neq d_4$ ) до самой примитивной точечной группы 1 (рис. 8). Естественно, что при этом изменяется ориентация дипольных и октуольных моментов деформированных тетраэдров за счет изменения углов  $\theta_1$  и  $\theta_2$ . В случае образования комплексов V<sub>Al</sub><sup>-3</sup>-3O<sub>N</sub><sup>+1</sup> (рис. 8, b) изменяются лишь их величины, но не их ориентация.



**Рис. 7.** Температурные зависимости эффективного значения пьезоэлектрического коэффициента AlN, обусловленного ориентированной частью изменения  $\Delta P_s$  в интервале 4.3–300 (a) и 4.3–65 (b) К.



**Рис. 8.** Возможные варианты вхождения кислорода в координационные тетраэдры в структуре вюрцита.

При отсутствии поляризующего поля вклад в пьезоэффект может дать только комплекс V<sub>Al</sub><sup>-3</sup>-3O<sub>N</sub><sup>+1</sup>, обладающий дипольным моментом. Остальные дефекты из-за их произвольной ориентации относительно основного мотива решетки в силу усреднения будут давать незначительный вклад. Воздействие поляризующего поля при 4.2 К может привести к возможной ориентации деформированных тетраэдров вдоль полярного направления в AlN. Изменение температуры должно изменить зарядовые состояния иона кислорода. Данный процесс так же должен зависеть от полярности внешнего воздействия. Справедливость описанного здесь сценария должны прояснить дальнейшие исследования нитрида алюминия, но уже с контролем вхождения кислорода в состав кристаллов.

## 5. Заключение

Изложенные выше результаты экспериментальных исследований достаточно наглядно свидетельствуют о возможности пьезоэлектрических методов изучения реального строения востребованных практикой пьезоэлектриков, термодинамическое состояние которых не в последнюю очередь определяется наличием дефектов в структуре. Внешние воздействия приводят к изменению зарядовых состояний дефектов. Тогда при определенных условиях в пьезоэлектрике, как и в других средах, может возникнуть термоэлектричество, приводящий к новому термо-

динамическому состоянию образца. В отличие от других сред в пироэлектрике разрушение термоэлектрета происходит на фоне изменения самой спонтанной поляризации, что может привести к весьма интригующим последствиям, представляющим интерес для теоретических и экспериментальных исследований самоорганизующихся в процессе роста дефектных подсистем.

Авторы признательны Т.Ю. Чемяковой из группы компаний „Нитридные кристаллы“ за любезно предоставленные заготовки AlN.

## Список литературы

- [1] M.E. Lines, A.M. Glass. *Principles and Application of Ferroelectric and Related Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1977).
- [2] R. Poprawski, S. Matyjasik, Yu. Shaldin. *Phys. Status Solidi A*, **90**, 107 (1985).
- [3] А.В. Добрынин, Н.П. Казаков, Г.А. Гайда. *Зарубеж. электрон. техн.*, 3 (1989).
- [4] Н. Гаврилова, Е. Максимов, В. Новик, С. Дрождин. *ФТТ*, **27** (7), 2596 (1985).
- [5] О.В. Авдеев, И.С. Бараш, Ю.А. Водаков, Е.Н. Мохов, С.С. Нагалюк, А.Д. Роенков, А.С. Сегаль, Т.Ю. Чемякова, Ю.Н. Макаров. *Тез. докл. XIII НКРК* (М., ИКРАН, 2008) с. 7.
- [6] Т.Ю. Чемякова, О.В. Авдеев, Е.Н. Мохов, С.С. Нагалюк, А.С. Сегаль, Ю.Н. Макаров. *Тез. докл. XIII НКРК* (М., ИКРАН, 2008) с. 185.
- [7] Т.Ю. Чемякова, Ф. Туомисто, Д.М. Маки, О.В. Авдеев, Е.Н. Мохов, А.С. Сегаль, Ю.Н. Макаров. *Тез. докл. XIII НКРК* (М., ИКРАН, 2008) с. 186.
- [8] G.A. Slack, R.M. Tanzilli, R.O. Rohl, J.W. Vandersande. *J. Phys. Chem. Sol.*, **48** (7), 641 (1987).
- [9] T. Mattila, R.M. Nieminer. *Phys. Rev. B*, **54** (23), 16 676 (1996).
- [10] *Физика соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>*, под ред. А.Н. Георгебиани, М.К. Шейнкмана (М., Наука, 1986) с. 320.
- [11] Yu.V. Shaldin, R. Poprawski. *Ferroelectric*, **106**, 399 (1990).
- [12] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела* (М., Наука, 1978).
- [13] В.М. Фридкин, И.С. Желудев. *Фотоэлектреты и фотографический процесс* (М., Изд-во АН СССР, 1960) с. 208.
- [14] C. Bucci, R. Fieshi, G. Guidi. *Phys. Rev.*, **148** (2), 816 (1966).
- [15] А.А. Буш. *Пироэлектрический эффект и его применение* (М., Изд-во МГУРЭА, 2005) с. 211.
- [16] M. Born, K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon Press, Oxford, 1954) p. 327.
- [17] A. Onodera, N. Tamaki, Y. Kawamura, T. Sawada, H. Yamashita. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 5160 (1996).

Редактор Т.А. Полянская

## Pyroelectric properties of wide-band semiconductor AlN in the temperature range 4.2–300 K

Yu.V. Shaldin, S. Matyjasik\*

Shubnikov Institut of Crystallography,  
Russian Academy of Sciences,  
119333 Moscow, Russia

\* International Laboratory of Strong Magnetic Fields  
and Low Temperature,  
53-241 Wroclaw, Poland

**Abstract** The results of measurements of polarization AlN in the range 4.3–300 K on which sizes pyrocoefficients as temperature function have been calculated are presented. Experiment was put as on the initial sample who has been grown up from a gas phase in atmosphere of nitrogen at  $T \approx 2400$  K, and subjected to external electric influence in the field of different polarity. Polarization of sample at 4.2 K has led to basic change of a polar condition to real sample AlN: at the expense of defects of structure arises ferroelectric streamlining and the total polarization of the sample depending from  $T$  increases by an order. The revealed anomalies, first of all, are connected with occurrence in structure of a crystal of an uncontrollable impurity of the oxygen leading to considerable deformations of coordination tetrahedrons in structure wurtzita. Replacement process of vacancied of nitrogen to oxigen ions results not only in change the dipolar moments of coordination tetrahedrons, but also to change of their orientation in structure. Ferroelectric streamlining in „a pure rind“ in given sample AlN exists only to  $T \approx 80$  K.