

Пирозлектрические свойства широкозонного полупроводника CdS в области низких температур

© Ю.В. Шалдин, S. Matyjasik*

Институт кристаллографии Российской академии наук,
119333 Москва, Россия

* International Laboratory High Magnetic Fields and Low Temperatures,
53-421 Wroclaw, Poland

(Получена 4 июля 2013 г. Принята к печати 20 августа 2013 г.)

На нестехиометричных кристаллах CdS *n*-типа, выращенных из газовой фазы в атмосфере аргона при $T = 1450$ К, проведены комплексные исследования спонтанной поляризации, термостимулированных проводимости и деполяризации в интервале от 4.2 до 300 К. Объектом исследований служили исходные образцы и образцы, поляризованные слабым электрическим полем при $T = 4.2$ К. Поляризация образца приводит к уменьшению проводимости σ_{33} вследствие перестройки всего энергетического спектра уровней, связанного с образованием донорно-акцепторных пар. Процессы образования донорно-акцепторных пар вносят свои вклады и в температурные зависимости спонтанной поляризации и пирозлектрического эффекта, характеризующиеся возникновением аномалий ниже 15 К и образованием термоэлектрического эффекта. Обсуждается роль неконтролируемой примеси кислорода в возникновении катионной проводимости CdS выше 270 К, связанной с распадом части донорно-акцепторных пар. В области температур от 20 до 250 К величины пироккоэффициента и спонтанной поляризации в пределах ошибки эксперимента не зависят от внешних воздействий и при $T = 200$ К равны: $\Delta P_s = -(6.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ C/m², $\gamma_s = -(4.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$ C/m² К.

Монокристаллы гринконита (CdS) относятся к обширному классу двухатомных пирозлектриков, представляющих (в силу относительной простоты строения) значительный интерес с точки зрения развития наших представлений о природе спонтанной поляризации кристаллических сред. Данная проблема является центральной как для линейных пирозлектриков (ЛП), так и сегнетоэлектриков (СЭ). Их различие сводится к тому, что фазовый переход первых в неполярное состояние приходится на область температур, в которой должна проявиться деструкция структуры того или иного соединения.

Возникновение спонтанной поляризации кристаллов сопровождается изменением их физических свойств и, в частности, их оптической анизотропии, характеризующейся величиной двуупреломления. В рамках феноменологии [1] можно в первом приближении установить соотношение между величиной спонтанной поляризации и параметрами двуупреломления $\Delta n = n_z - n_x$, производной двуупреломления по T $\alpha = \partial \Delta n / \partial T$ и пироккоэффициентом γ_s :

$$P_s = 2\Delta n \gamma_s / \alpha.$$

В общем случае не исключена возможность вклада мультипольных взаимодействий в суммарную поляризацию, а следовательно, в величины Δn , γ_s и α . В несобственных сегнетоэлектриках таких как Gd₂(MoO₄)₃ [2], ViFeO₃ [3], и ряде других соединений спонтанная поляризация индуцируется в основном только мультипольными взаимодействиями, что и подтверждается значениями величин спонтанной поляризации менее 0.01 C/m².

В рамках кристаллофизического подхода представляется возможным связать особенности строения нецентросимметричных кристаллов с физическими величинами,

которые отвечают за отклонение сред от центральной симметрии. Возникающая при этом дисторсия может быть описана исходя из разложения полярного тензора 3-го ранга на тензорные подпространства векторов ($L = 1$), псевдодевятериков ($L = 2$) и септоров ($L = 3$) [4]. Показано [5], что суммарная поляризация полярного класса кристаллов может быть записана как сумма вкладов:

$$P_s = V^{-1} \Sigma \{ [P(A_i) - P(B_i)] + d_{ijk}^* G_{kj}^* + g_{ijkl} S_{lkj} + \dots \}. \quad (1)$$

Здесь V — объем элементарной ячейки пирозлектрика, $P(A_i)$, $P(B_i)$ — дипольные моменты по крайне мере двух подрешеток структуры, d_{ijk}^* и g_{ijkl} — коэффициенты псевдотензора 3-го и тензора 4-го рангов, G_{kj}^* и S_{lkj} — коэффициенты псевдодевятерика и полностью симметричного тензора 3-го ранга без его векторной и псевдодевятерической частей, т.е. септора по терминологии Schouten'a.¹ Последние мы рассматриваем как физические параметры, определяющие отклонение структуры кристалла от центральной симметрии. Если в этом выражении суммарный дипольный момент структуры равен 0, то в данном случае мы будем иметь дело с несобственными сегнетоэлектриками либо пирозлектриками. Тем самым предложенную в [7] классификацию сегнетоэлектриков на три класса можно применить и к ЛП.

При рассмотрении природы возникновения спонтанной поляризации в кристаллах со структурой вюрцита были предприняты попытки связать величину P_s с деформацией тетраэдров вида A^{IV}B и AB^{IV} только в

¹ В зависимости от симметрии сведения о структурных параметрах, определяющих отклонение структур от центральной симметрии, можно найти в работе [6].

направлении оси 6-го порядка [8]. В этом случае возможность деформации структуры в неполярных направлениях не рассматривалась. Данные о величине вклада и его знака $g_{3131}S_{113}$ в (1) нам пока не известны. Можно предположить, что оценку этого вклада можно оценить по данным измерений кристаллов, тетраэдры которых будут собраны из атомов одинаковой валентности, например SiC.

Так как на данном этапе основные положения теории спонтанной поляризации в рамках неких моделей находятся в противоречии с реальной ситуацией, на первый план выходит задача экспериментальных исследований спонтанной поляризации в широком интервале температур и внешних воздействий. Постановка таких экспериментальных исследований прежде всего упирается не в аппаратные возможности, а в отсутствие надежной информации о реальной структуре объектов исследований, степень дефектности которых (с учетом сохранения электронейтральности объема образца) в процессе охлаждения будет экспоненциально возрастать [9].

Приводимые выше соображения в полной мере могут быть отнесены и к нашему объекту исследования CdS. В обнаруженных нами двух экспериментальных работах [10,11] величины пироккоэффициентов γ_s различаются при $T = 200$ К более чем в 2 раза: в первой из них измерения выполнены в интервале от 80 до 300 К и обнаружены аномалии выше 210 К; в другой измерения проведены от 4.2 и только до 200 К. Возможность влияния реальной структуры на результаты измерений в этих работах даже не рассматривалась.

В то же самое время изучению дефектности образцов сульфида кадмия посвящено большое число работ, обсуждение которых приведено в обзоре [12] и монографии [13]. Из представленных результатов для нас наиболее интересны данные о термостимулированной проводимости нестехиометричных образцов CdS [13]: были обнаружены два типа уровней прилипания от 0.05 до 0.14 эВ (мелкие) и от 0.41 до 0.83 эВ (глубокие), определяющих проводимость сульфида кадмия. Попытки исследования центров прилипания в сульфиде кадмия методом термостимулированной деполяризации нам не известны. И только совсем недавно влияние поляризации образцов электрическим полем, снимаемым при 4.2 К, было продемонстрировано на примере изучения пирозлектрических свойств нестехиометричных образцов ЛП AlN [14] и CdSe [15].

В данной работе приведены результаты измерений температурозависимой части спонтанной поляризации $\Delta P_s(T)$ и пирозлектрического коэффициента γ_s реальных образцов CdS в области T от 4.2 до 300 К. Эти результаты были дополнены данными измерений ΔP_s и γ_s в условиях внешнего воздействия $U = \pm 100$ В. Все экспериментальные зависимости как для $\Delta P_s(T)$ и $\gamma_s(T)$, так и $\Delta P_s(T \pm U)$, $\gamma_s(T \pm U)$ совпадают в пределах ошибки измерений, за исключением областей низких ($T < 20$ К) и высоких ($T > 260$ К) температур. При

подобии зависимостей выявлено четкое различие между $\Delta P_s(T)$ и $\Delta P_s(T, U = -100$ В), разница между которыми практически постоянна от 5 до 300 К. Рассматривается роль донорно-акцепторных пар и их ассоциатов в процессах, протекающих в объеме исследованных образцов в области $T < 300$ К.

1. Характеристика объекта исследований CdS

Исходное соединение CdS синтезировали из реактивов чистоты 6N. Синтез происходил в паровой фазе до образования пористой массы сульфида кадмия в специально сконструированном вертикальном кварцевом реакторе. Полученная масса измельчалась и загружалась в кварцевую ампулу с целью получения плотного слитка. Процесс сублимации проходил в горизонтальной трубчатой печи при $T \sim 1300$ К в течение суток. Затем методом физического осаждения (PVD) из паровой фазы слитка проходил рост монокристалла в атмосфере аргона при $T \sim 1450$ К в статических условиях без контакта со стенками кристаллизатора [16]. Размеры полученных монокристаллов при скорости роста ~ 0.2 мм/ч, как правило, были диаметром около 50 мм и высотой 20 мм. Образцы кристаллов относились к n -типу при концентрации электронов $\sim 10^{-15}$ см⁻³. Для понижения концентрации электронов проводился отжиг образцов в запаянных вакуумированных ампулах кварцевого реактора в атмосфере ненасыщенных паров серы при давлении 1 атм. Температура поддерживалась в пределах 1250–1300 К в течение 24 ч. Концентрация электронов уменьшалась более чем на 6 порядков. В качестве объектов исследований были использованы образцы z -среза размером $4.65 \times 4.65 \times 1.65$ мм. Материалом для электродов служила серебряная паста, нанесенная на предварительно протравленные поверхности образцов. Как показали измерения пирозаряда, индуцированного изменением спонтанной поляризации, электрические контакты получились практически омическими. На этих же образцах были выполнены измерения термостимулируемой проводимости (ТСП) и термостимулируемой деполяризации (ТСД).

2. Методика измерений реальных образцов CdS

Как показали результаты измерений спонтанной поляризации двухатомных кристаллов AlN, ZnO [14] и CdSe [15], получение в области от 4.2 до 300 К надежных экспериментальных результатов, а также их интерпретация представляется трудно разрешимой задачи из-за отсутствия четких представлений о поведении собственных дефектов решетки и возможности их объединений в некие ассоциаты и кластеры.

Даже в „чистых“ соединениях ситуация весьма сложная на что и указал Крёгер [17]. Для сохранения электронейтральности объема нестехиометричного образца собственные дефекты образуют ДАП. Из таких пар группируются шесть основных типов собственного атомного разупорядочения: три симметричных, состоящих из дефектов одного типа, и антисимметричных, формируемых из дефектов p - и n -типов. Еще более резкое различие следует ожидать в соединениях типа A^nB^m , к числу которых и относится CdS. Если провести сравнение с ситуацией в теллуриде свинца [17], то может оказаться, что в сульфиде кадмия при антисимметричном разупорядочении компенсации проводимости не происходит, так как все парные дефекты одного типа либо доноры, либо акцепторы. В процесс упорядочения образца CdS, за что могут быть ответственны и атомы S, дефекты упаковки Cd_i и S_{Cd} приводят к возникновению трех доноров, а сам кристалл оказывается полупроводником n -типа. Неизбежное вхождение кислорода существенно усложняет картину дефектообразования в сульфиде кадмия, о чем говорят ниже приводимые данные измерений реальных образцов этого соединения.

Для уточнения энергетической картины дефектообразования в процессе роста сульфида кадмия будет привлечен метод ТСД, широко используемый в ионике твердого тела [18]. Однако в случае пироэлектриков имеет место существенное различие: ТСД будет проявляться на фоне температурной зависимости спонтанной поляризации.

Для получения более полной информации о влиянии дефектной структуры на спонтанную поляризацию реальных образцов CdS были проведены измерения самой температурной зависимости спонтанной поляризации исходных образцов в интервале от 4.2 до 300 K; затем измерения проводились на тех же образцах, но поляризованных полем разной полярности, снимаемым при $T \approx 4.2$ K. Во всех проведенных экспериментах использовался продувной гелиевый криостат. Для монтажа образца с электродами применялся кристаллодержатель специальной конструкции. Термометр типа СЕМОХ-1050CD фиксировался рядом на уровне исследуемого образца. Измерения индуцированного заряда и электрической проводимости проводились электрометром типа 617 фирмы Keithly, имеющим цифровой выход. Как и в предыдущих наших работах, длительность экспериментов была не больше 300 мин. Повышение температуры образцов осуществлялось при помощи программируемого источника тока с интервалом не более одного градуса в минуту. Точность фиксации последних варьировалась в пределах от ± 0.02 K ($T < 10$ K) до ± 0.1 K ($T > 100$ K). Более подробно остальные детали эксперимента описаны в работе [19].

В условиях выбранной нами квазистатической методики измерений суммарного заряда $Q(T)$, обусловленного температурной зависимостью спонтанной поляризации реального образца CdS, величину последнего можно

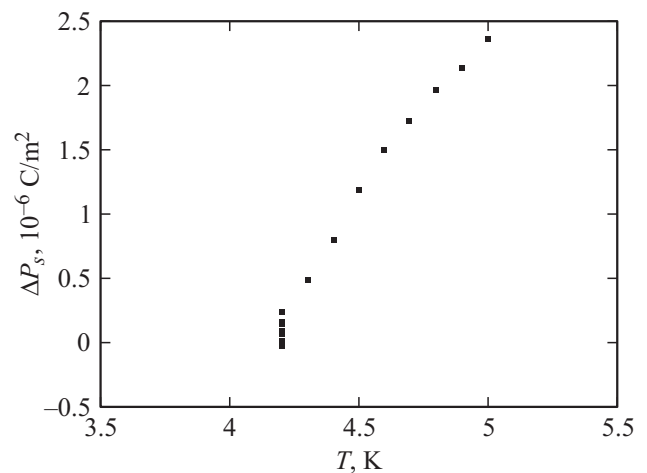


Рис. 1. Временная зависимость дрейфа нуля измерительной системы с образцом CdS в течение 324 с при $T = 4.2$ K и ее сопоставление с начальным участком измерений спонтанной поляризации от 4.3 до 5 K, что соответствует временному интервалу 5 с.

записать в виде

$$\begin{aligned} Q(T, U) &= S\{P_s(T, U) - P_s(0)\} \\ &= S\{\sum \gamma_s(T_i)\Delta T_{i+1} \pm P_d(T) \pm P_d(T, U) + \dots\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь S — площадь образца, $P_s(T, U)$ — спонтанная поляризация образца с учетом вклада дефектов, $P_s(0)$ — величина спонтанной поляризации при $T = 0$ K, $\gamma_s(T_i)$ — пироккоэффициент, соответствующий температуре T_i ; ΔT_{i+1} — изменение температуры образца, задаваемое программатором. Последние два слагаемых — вклады дефектов исходного образца и трансформации последних за счет слабого поляризующего поля.

Для обработки результатов всех экспериментов была разработана программа для ПК, основной трудностью в создании которой был выбор алгоритма описания дрейфа нуля измерительной системы как некой функции температуры. В нашем случае на рис. 1 показано поведение точки начала отсчета при $T = 4.201$ K в течение 324 с. Здесь же для сопоставления приведены результаты измерений температурной зависимости ΔP_s , соответствующие по времени развертке по температуре в течение 3 с. Из представленных результатов четко видно, что дрейф точки начала отсчета $\Delta P_s(T)$ в наших условиях эксперимента пренебрежимо мал.

Без поляризующего поля результаты измерений описываются следующим соотношением:

$$\Delta P_s(T) = \sum \gamma_s(T_i)\Delta T_{i+1} \pm P_d(T). \quad (3)$$

Здесь знак \pm введен нами из-за неопределенности вкладов в суммарную поляризацию дефектов в реальном пироэлектрике. Соответственно производная этой функции характеризует температурную зависимость пироккоэффи-

циента

$$\gamma'_s(T_i) = \gamma_s(T_i) \pm \partial P_d(T)/\partial T. \quad (4)$$

С учетом ТСД соотношения (2) и (3) преобразуются к следующему виду:

$$\begin{aligned} \Delta P_s(T, U) &= \Delta P_s(T) \pm P_d(T, U), \\ \gamma'_s(T_i, U) &= \gamma'_s(T_i) \pm \partial P_d(T, U)/\partial T. \end{aligned} \quad (5)$$

Внешнее воздействие, снимаемое при $T = 4.2\text{ К}$, приводит к возникновению метастабильного состояния дефектной подсистемы, которое, по нашим наблюдениям, сохраняется достаточно долгое время. В этой ситуации энергетически выгодно формирование из дефектов структуры термоэлектрета, который может разрушаться при дальнейшем повышении температуры. Этот процесс, как нам представляется, должен сопровождаться возникновением катионной и омической проводимости. В реальных образцах все гораздо сложнее, так как имеется возможность перегруппировки дефектов с участием неконтролируемой примеси в составе образцов.

Так как в нашем случае мы имеем дело с квазистационарным процессом, то согласно первому правилу Кирхгофа, все токи в узлах эквивалентной электрической схемы измерительной системы должны быть линейно независимыми. Все это позволяет нам вычислить вклад катионной составляющей тока как разность значений

$$P_d(T, +U) - P_d(T, -U), \quad (6)$$

измеряемой в Кл/м².

Точность измерений интересующих нас величин определяется в основном погрешностями работы программатора, что особенно будет заметно при расчетах температурной зависимости пироккоэффициентов.

Результаты измерения ТСП в двух случаях, когда $U = 0$ и $U \neq 0$, снимаемого при $T = 4.2\text{ К}$, полностью определяются паспортными данными электрометра типа 617 фирмы Keithly.

3. Результаты экспериментальных исследований

Постановка экспериментальных исследований одного из представителей двухатомных ЛП сульфида кадмия в широком температурном интервале обусловлена необходимостью получения надежных данных, не зависящих от реального их строения. С этой целью мы использовали пирозлектрический эффект как дефектоскопический метод, необходимый для выявления аномалий, т.е. тех областей T , в которых наблюдается отклонение от канонических зависимостей. Затем была проведена модификация метода: исследовались зависимости $\Delta P_s(T)$ и $\gamma_s(T_i)$ на образцах, поляризованных слабым электрическим полем при 4.2 К . Дополнительно были проведены измерения термостимулированной проводимости образца вдоль полярного направления $\sigma_{33}(T)$ в двух случаях:

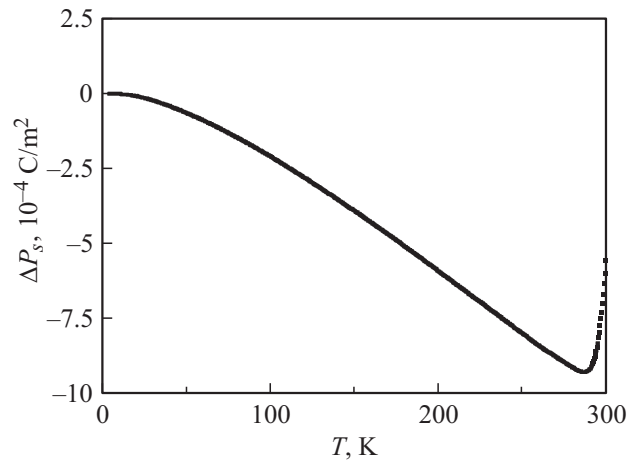


Рис. 2. Температурная зависимость изменения спонтанной поляризации реального образца CdS в интервале 4.2–300 К.

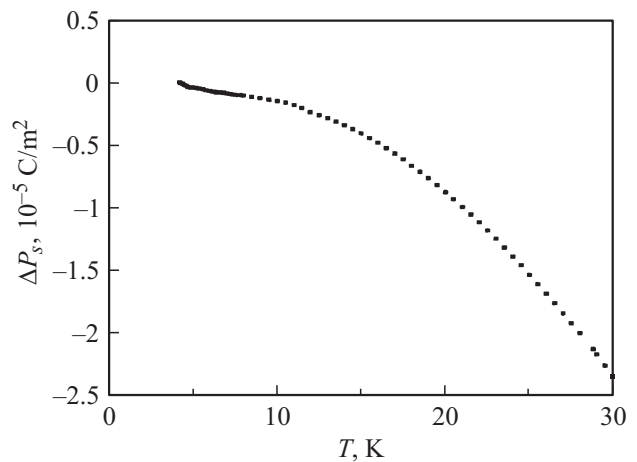


Рис. 3. Температурная зависимость изменения спонтанной поляризации реального образца CdS в интервале 4.2–30 К.

а) исходный образец и б) образец после воздействия электрического поля, снятого при $T = 4.2\text{ К}$. Единственной целью этого комплексного исследования было создание предпосылок для постановки теоретических исследований, вселяющих надежду на углубление наших представлений о природе спонтанной поляризации ЛП.

Так как степень дефектности образца CdS нам не известна, то все приводимые далее значения условимся считать эффективными.

а) $\Delta P_s(T)$ и $\gamma_s(T)$ при $U = 0$. Данные эксперимента для исходного образца представлены на рис. 2–5. На рис. 2 приведена температурная зависимость изменения спонтанной поляризации CdS от 4.2 до 300 К, на рис. 3 — в интервале от 4.2 до 30 К.

Сведения о температурной зависимости пирозлектрического коэффициента в различных температурных интервалах указаны на рис. 4 и 5.

б) $P_s(T)$ и $\gamma_s(T)$ при $U = \pm 100\text{ В}$. Поляризация этого же образца в полях разной полярности приводит к

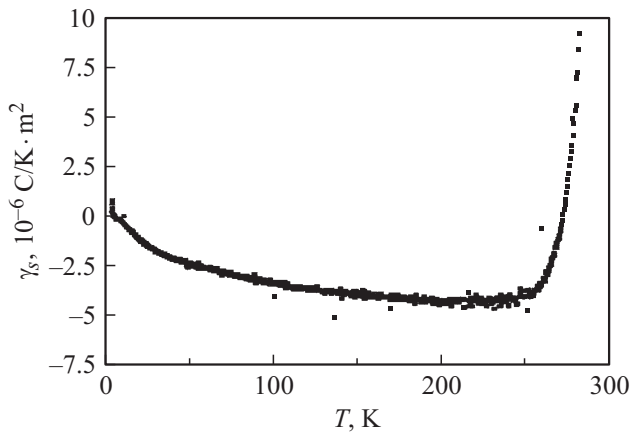


Рис. 4. Температурная зависимость пирозлектрического коэффициента реального образца CdS в интервале 4.2–300 К.

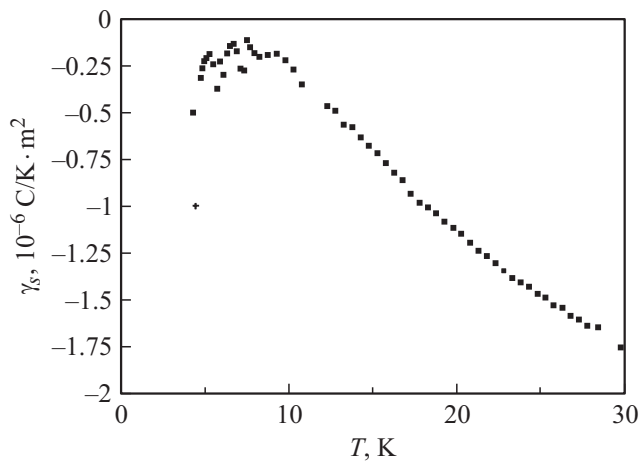


Рис. 5. Температурная зависимость пирозлектрического коэффициента реального образца CdS в интервале 4.2–30 К.

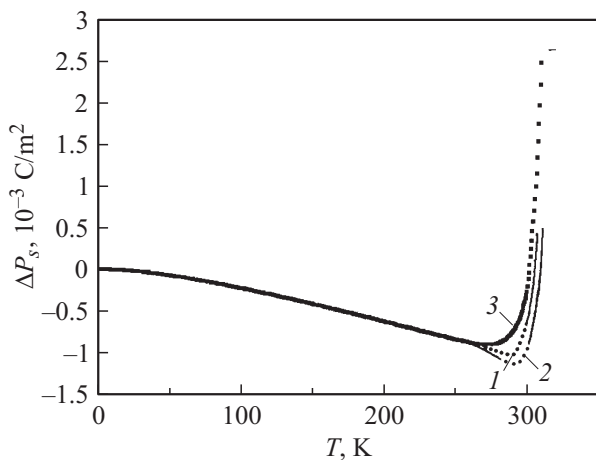


Рис. 6. Температурные зависимости изменения спонтанной поляризации реального образца CdS при его поляризации в поле $U = +100$ и $U = -100$ В при $T = 4.2$ К в интервале 4.2–300 К. Для сравнения приведена зависимость $\Delta P_s(T)$ при $U = 0$.

значительным изменениям зависимостей $\Delta P_s(T)$ (1) при $+U$ (кривая 2) и $-U$ (кривая 3) относительно $\Delta P_s(T)$ при $U = 0$ (1) (рис. 6). В области низких температур подобные зависимости представлены на рис. 7.

Температурные зависимости пирозлектрического коэффициента для исходного образца CdS (1) и поляризованного при $T = 4.2$ К в полях -100 В (2) и $+100$ В (3) в интервале 4.2–300 К указаны на рис. 8. Более детально все эти зависимости прописаны на рис. 9 ($T < 45$ К) и 10 ($T > 250$ К).

в) $\sigma_{33}(T)$. Данные о поведении проводимости исходного (1) и поляризованного при $T = 4.2$ К (2) образцов были ограничены температурным интервалом свыше 150 К (рис. 11) для ТСП и 240 К (рис. 12) для ТСД.

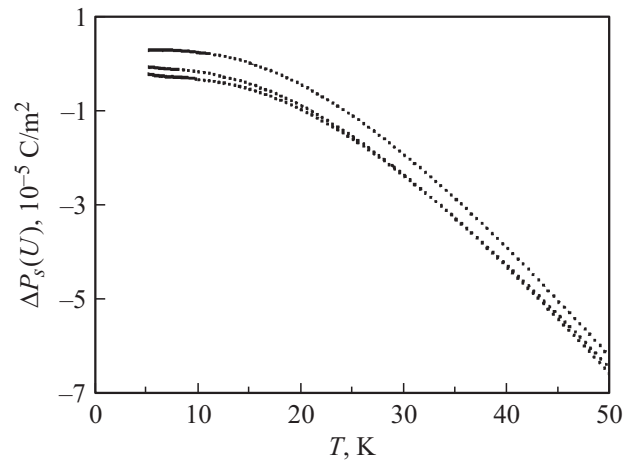


Рис. 7. Температурные зависимости изменения спонтанной поляризации реального образца CdS при его поляризации в поле $U = +100$ и $U = -100$ В при $T = 4.2$ К в интервале 4.2–50 К. Для сравнения приведена зависимость $\Delta P_s(T)$ при $U = 0$.

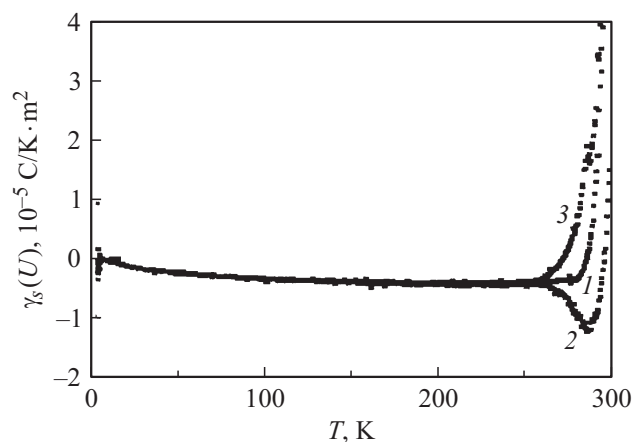


Рис. 8. Температурные зависимости пирозлектрического коэффициента реального образца CdS при его поляризации в поле $U = +100$ и $U = -100$ В при $T = 4.2$ К в интервале 4.2–300 К. Для сравнения приведена зависимость $\gamma_s(T)$ при $U = 0$.

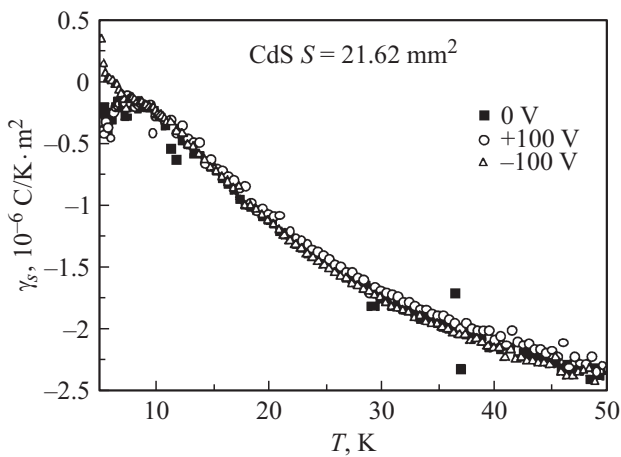


Рис. 9. Температурные зависимости пироэлектрического коэффициента реального образца CdS при его поляризации в поле $U = +100$ и $U = -100$ В при $T = 4.2$ К в интервале 4.2–50 К. Для сравнения приведена зависимость $\gamma_s(T)$ при $U = 0$.

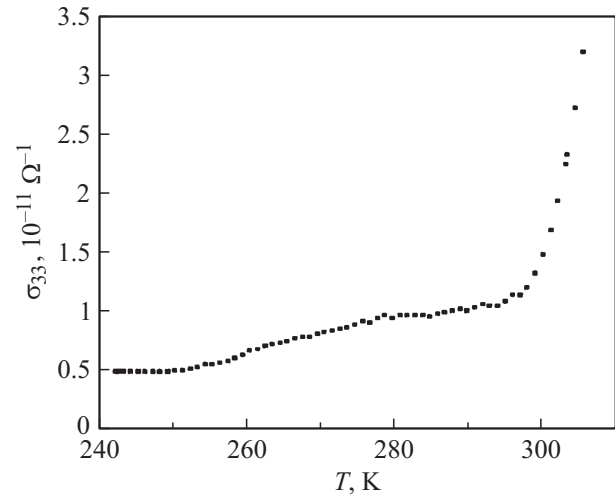


Рис. 12. Термостимулированная проводимость реального образца CdS, поляризованного при 4.2 К.

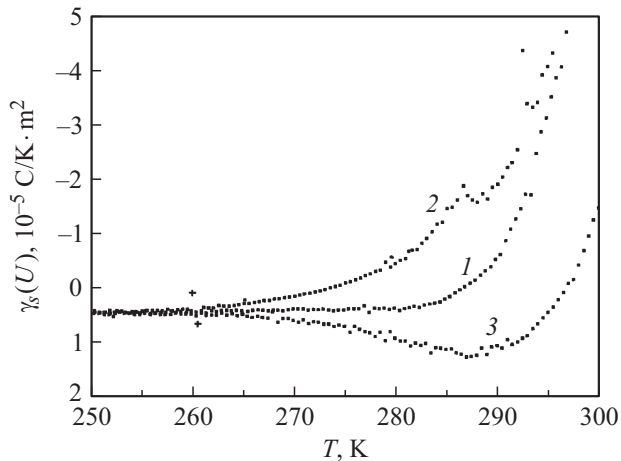


Рис. 10. Температурные зависимости пироэлектрического коэффициента реального образца CdS при его поляризации в поле $U = +100$ и $U = -100$ В при $T = 4.2$ К в интервале 250–300 К. Для сравнения приведена зависимость $\gamma_s(T)$ при $U = 0$.

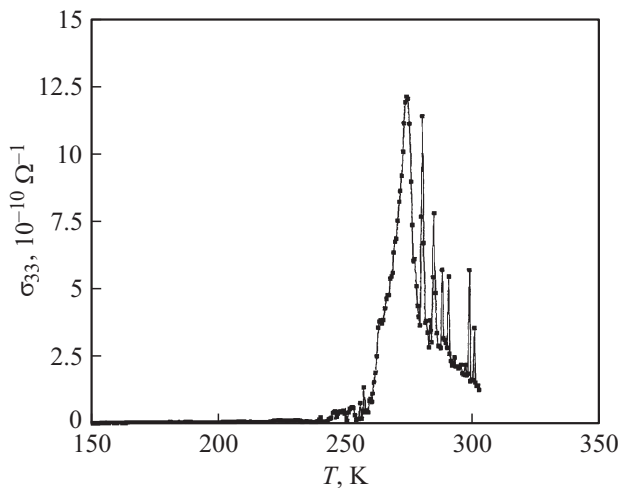


Рис. 11. Термостимулированная проводимость реального образца CdS при отсутствии внешнего воздействия.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Представленные выше результаты измерений CdS наряду с данными для других соединений со структурой вюрцита ZnO, AlN [14] и CdSe [15] не противоречат качественной тенденции уменьшения степени дефектности образцов при понижении температуры кристаллизации любых кристаллов. Несомненно, что из этого правила могут быть и исключения. Примером таких исключений является, вероятно, образование в составе CdSe (с учетом присутствия неконтролируемой примеси кислорода) трудно летучей фазы SeO₂, входящей в состав селенида кадмия, по сравнению с легко летучим соединением SO₂ в процессе выращивания CdS. По-видимому, вхождением в состав селенида кадмия SeO₂ можно объяснить возникновение аномалии при $T \approx 236$ К [15], наблюдаемой на образцах полярного и неполярного срезов.

В образцах CdS по сравнению с CdSe, выращенных в тех же условиях, аномалии имеют место только в областях $T < 15$ и выше 260 К. Наиболее четко все эти аномалии видны на зависимостях пироэлектрического коэффициента от температуры. С точностью до ошибки измерений образцов CdS в интервале от 15 до 260 К величины пирокоэффициентов $\gamma_s(T)$, $\gamma_s(T - U)$ и $\gamma_s(T + U)$ совпадают друг с другом в отличие от данных для CdSe [15]. В области ниже 15 К аномалии в CdS зависят от знака и величины внешнего воздействия, что особенно четко проявилось в случае $-U$; по сравнению с CdSe аномалии пирокоэффициента в этой области T менее выражены. Как нам представляется, в исследованных образцах CdS и CdSe имеет место переполаризация дефектной подсистемы, образованной ДАП с отличным от 0 дипольным моментом.

В области высоких температур свыше 260 К наблюдается противоположная тенденция: для CdS значения

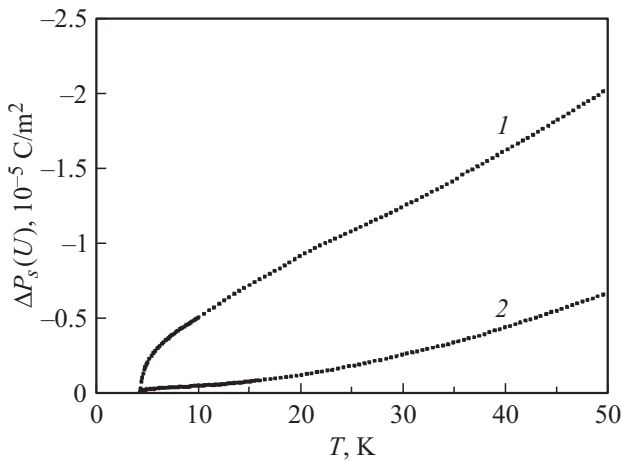


Рис. 13. Температурные зависимости изменения спонтанной поляризации реального образца CdSe при $U = 0$ и $U = 100$ В.

эффективных величин $\gamma_s(T - U)$ и $\gamma_s(T + U)$ расходятся, а в образцах CdSe в пределах ошибок измерений подобные зависимости совпадают [15] вследствие резкого уменьшения концентрации межузельного кислорода. Их различие, на наш взгляд, связано с постепенным распадом (на фоне омической проводимости) части донорно-акцепторных пар, сопровождающимся возникновением катионной части проводимости в сульфиде кадмия. Для сравнения на этом же рис. 10 приведена нетипичная зависимость пирокоэффициента $\gamma_s(T)$ при $U = 0$, свидетельствующая также о возможном влиянии дефектов на формирование пироотклика.

Сопоставляя данные измерений ТСП и ТСД, представленные на рис. 11 и 12, можно предположить, что, начиная с температуры свыше 290 К, вклад омической проводимости превалирует над процессами деполяризации дефектов. Возрастание омической проводимости связано с распадом центров окраски $(\text{Cd} \cdot e' - e')^{\times}$ [16]. Прямое внешнее воздействие при $T = 4.2$ К приводит к уменьшению проводимости примерно на 3 порядка в области температур до 260 К. Наблюдается коллапс тонкой структуры центров прилипания с последующим возрастанием омической проводимости по экспоненте.

Не менее интересны данные экспериментов, описывающие зависимости спонтанной поляризации в образцах CdS области ниже 50 К (рис. 7). Кривая 1 соответствует $\Delta P_s(T)$ при $U = 0$. Разница между данными этой зависимости и $\Delta P_s(T)$ при $U = -100$ В в пределах ошибки является величиной постоянной. Данный результат можно интерпретировать как возможное возникновение в объеме образца термоэлектрета, образованного донорно-акцепторными парами. При изменении знака внешнего воздействия ситуация в CdS, вероятно, несколько иная: ориентация большей части ДАП остается неизменной. Для сравнения на рис. 13 приведены зависимости $\Delta P_s(T + U)$ и $\Delta P_s(T - U)$ селенида кадмия, разность величин которых зависит от температуры в интервале от 4.4 до 50 К.

Сопоставляя данные измерений температурных зависимостей $\Delta P_s(T)$ в кристаллах CdSe и CdS в интервале 4.2–300 К, следует обратить внимание, на то что разница значений $\Delta P_s(T + U)$ и $\Delta P_s(T - U)$ от 4.2 до 300 К в селениде кадмия зависит от T : при $T = 200$ К их величины, соответственно, равны 6.9 и 5.1 в единицах 10^{-4} Кл/м², а при отсутствии внешнего воздействия — $\Delta P_s(T) = 5.7 \cdot 10^{-4}$ Кл/м². Данный результат, прежде всего, свидетельствует о том, что в исследованном образце энергетически выгодно разбиение дефектной подсистемы на ряд кластеров, деструкция которых происходит в процессе повышения температуры. Предложенный сценарий предполагает постановку ряда экспериментов на образцах CdSe, выращенных при строго фиксированных условиях роста.

5. Заключение

Представленные выше результаты комплексных исследований сульфида кадмия, с учетом уже опубликованных сведений о пироэлектрических свойствах кристаллов окиси цинка, селенида кадмия и нитрида алюминия, инициируют больше вопросов, чем мы находим ответов и следующих из результатов наших экспериментов.

Главные из них: а) как внешние воздействия при 4.2 К приводят к процессу самоорганизации дефектов в кластеры, а кластеров в термоэлектреты, обладающих отличным от нуля дипольным моментом? и б) какова роль неконтролируемой примеси кислорода, имеющая место во всех обследованных нами пироэлектриках AlN, CdS и CdSe?

Однако выяснение этой роли потребует постановки работ по созданию нового поколения ростовых установок при жестком контроле технологического процесса.

Данная работа выполнена по плану Международной лаборатории (Польша, г. Вроцлав) при поддержке гранта № 16.513.11.3144 МОН РФ. Выражаем благодарность А.А. Давыдову и В.Н. Жаворонкову за предоставленные образцы сульфида кадмия.

Список литературы

- [1] R. Poprawsky, Yu. Shalidin, S. Matyjasik. *Phys. Status Solidi A*, **90**, 167 (1985).
- [2] J. Scott. *Rev. Mod. Phys.*, **46** (1), 83 (1974).
- [3] Ю.В. Шалдин, А.А. Буш, S. Matyjasik. *Кристаллография*, **52** (1), 125 (2007).
- [4] J. Schouten. *Tensor analysis for physicists* (Clarendon Press, Oxfordm 1951).
- [5] Ю.В. Шалдин, С. Матяжасик, М.Х. Рабаданов. *Кристаллография*, **48** (2), 347 (2003).
- [6] S. Abrahams, E. Keve. *Ferroelectrics*, **2**, 129 (1971).
- [7] L. Mair by Silva, Z. Darnea. *Acta Cryst.*, **A**, **31**, 201 (1974).
- [8] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. *Основы кристаллофизики* (М., Наука, 1979).
- [9] N. Mott, R. Guernsey. *Electronic processes in ionic crystals* (Oxford, 1948).

- [10] W. Minkus. Phys. Rev., **138** (4A), A1277 (1963).
- [11] Н.Д. Гаврилова, И.Б. Кобяков, В.К. Новик, А.В. Солонухин. ЖТФ, **3**, 631 (1980).
- [12] T. Taguchi, V. Raj. Prog. Cryst. Growth and Characterization, **6** (2), 103 (1983).
- [13] *Физика соединений A^{II}B^{VI}*, под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкман (М., Наука, 1986).
- [14] Ю.В. Шалдин, S. Matyjasik. ФТП, **45** (9), 1159 (2011).
- [15] Ю.В. Шалдин, S. Matyjasik, А.А. Давыдов, В.Н. Жаворонков. ФТП, **47**, 1200 (2013).
- [16] А.А. Давыдов, В.Н. Ермолов, С.В. Неустроев, Л.П. Павлова Неорг. матер., **28** (1), 42 (1992).
- [17] Ф. Крёгер. *Химия несовершенных кристаллов* (М., Мир, 1969) гл. XIII.
- [18] C. Bucci, R. Fieshi, G. Guidi. Phys. Rev., **148** (2), 816 (1966).
- [19] Yu. Shaldin, A. Bush, S. Matyjasik, M. Ch. Pabadianov Cryst. Report., **50**, 836 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

Pyroelectric properties of the wide-band semiconductor CdS in the low temperature

Yu.V. Shaldin, S. Matyjasik*

Institute of a crystallography
of the Russian Academy of Sciences
119333 Moscow, Russia

* International Laboratory High Magnetic Fields
and Low Temperatures
53-421 Wroclaw, Poland

Abstract On the nonstoichiometric crystals of CdS of the *n*-type which have been grown up from a gas phase in the atmosphere of argon at $T = 1450$ K, complex researches of spontaneous polarization, thermostimulated conductivity and depolarization in the range of 4.2 to 300 K are conducted. As object of researches initial samples and the samples polarized by weak electric field at $T = 4.2$ K. Polarization of a sample served leads to conductivity reduction σ_{33} owing to reorganization of all power range of the levels connected with formation of DAP. Processes of formation of DAP make the contributions and to temperature dependences of spontaneous polarization and the pyroelectric effect, characterized by emergence of anomalies lower than 15 K and formation of a thermoelectret. The role of uncontrollable impurity of oxygen in emergence of cationic conductivity of CdS over 270 K, the part of DAP connected with disintegration is discussed. In the range of temperatures from 20 K up to 250 K sizes pyrocoefficient and spontaneous polarization within an error of experiment don't depend on external influences and at $T = 200$ K are equal: $\Delta P_s = -(6.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ C/m}^2$, $\gamma_s = -(4. \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ C/m}^2 \text{ K}$.