

05

## Термодеполяризация естественно поляризованных поликристаллов селенида цинка

© С.В. Олейник, О.Н. Чугай

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского  
„Харьковский авиационный институт“, Харьков, Украина  
E-mail: khai@khai.edu

Поступило в Редакцию 28 февраля 2006 г.

Исследованы поликристаллы ZnSe, выращенные химическим осаждением из газовой фазы. Установлено, что их однородный нагрев вызывает протекание электрического тока во внешней цепи, обусловленного термодеполяризацией. Возникновение поляризации определяется сформировавшимися в процессе роста и упорядочения ориентаций кристаллитов внутренними электрическими и упругими полями.

PACS: 72.15.Jf, 81.05.Hd

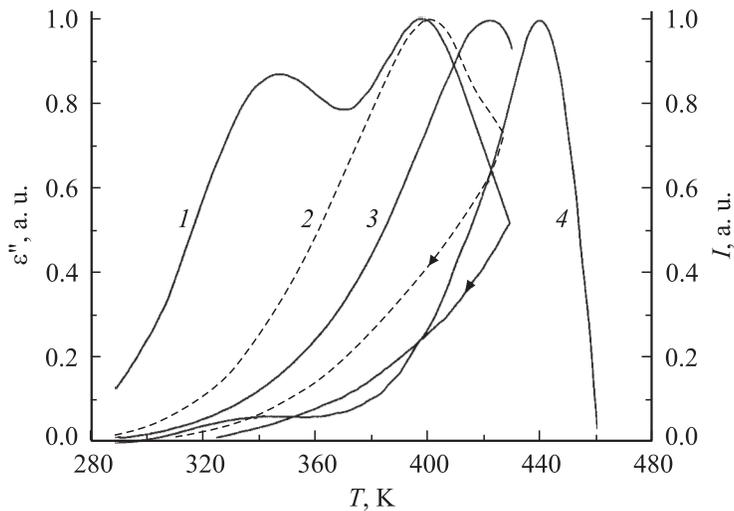
Хорошо известно, что однородный нагрев кристалла обуславливает протекание электрического тока во внешней цепи вследствие либо термодеполяризации [1], либо пирозэффекта [2]. В особых случаях пирозлектричество имеет искусственную природу, так как определяется анизотропным ограничением в некоторых кристаллографических направлениях термической деформации кристалла, относящегося к одному из 10 пьезоэлектрических классов без полярного направления [3]. Анизотропное ограничение термической деформации может естественным образом возникнуть в поликристаллах, выращенных в существенно неравновесных условиях, например при химическом осаждении из газовой фазы (CVD-методом [4]). Это связано с различием напряженно-деформированных состояний и ориентаций соседних кристаллитов, обусловившим их анизотропное тепловое расширение. Существенно, что для выращенных в указанных условиях поликристаллов, например ZnSe [5], характерно наличие преобладающих ориентировок кристаллитов (текстуры), определяющих пьезоэлектрические свойства этих материалов. Учитывая все это, можно было ожидать, что однород-

ный нагрев окажет особое влияние на диэлектрический отклик таких поликристаллов.

Исследовали поликристаллы ZnSe, выращенные CVD-методом при различных условиях газофазового синтеза (величине пересыщения реагентов в газовой фазе, температуре и общем давлении в реакционной зоне), определивших их структуру и состав собственных дефектов. Заметим, что кристаллы данного соединения, являясь пьезоэлектриками (класс  $\bar{4}3m$ ), не обладают полярным направлением [6,7]. Образцам придали форму диска ( $\Phi = 30 \text{ mm}$ ,  $d = 3 \text{ mm}$ ), сориентировав их плоскости перпендикулярно направлению роста поликристалла. Электродами служили слои эвтектики In–Ga, нанесенные на эти плоскости. Измерение диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и коэффициента потерь  $\epsilon''$  образцов выполняли емкостным методом при скорости нагрева и охлаждения  $1 \text{ K/min}$ .

Установлено, что отличительной чертой исследованных поликристаллов является значительное различие температурных зависимостей их диэлектрических постоянных, измеренных при нагреве и охлаждении. Рис. 1 иллюстрирует виды температурных зависимостей коэффициента потерь образцов ZnSe. Заметим, что изменения с температурой  $\epsilon'$  тех же образцов качественно подобны приведенным. Обращает на себя внимание наличие в этих зависимостях одного или двух максимумов, которые наблюдаются лишь при нагреве. Соответствующие им температуры не изменяются с частотой электрического поля. Важно также, что зависимости  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$ , измеренные при повторных нагреве и охлаждении, практически совпадают с таковыми, соответствующими первому охлаждению. Восстановление первоначальных температурных зависимостей указанных постоянных, полученных при нагреве, для разных образцов продолжалось от нескольких суток до нескольких недель. Однако данный процесс многократно ускорялся при воздействии на образец белого света ( $\varphi = 80 \text{ mW/cm}^2$ ).

Описанное поведение  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  можно объяснить термодеполяризацией исследованных поликристаллов. Ее отличительной особенностью является естественный характер, понимаемый в смысле отсутствия предварительного воздействия на образец поляризующего электрического поля. Роль такого поля в поликристаллах, по всей видимости, играет внутреннее электрическое поле пьезоэлектрической природы, возникшее при росте поликристаллов в существенно неравновесных условиях. Именно с условиями роста связано формирование отмечавшейся выше



**Рис. 1.** Температурные зависимости коэффициента потерь и силы тока, измеренные при нагреве и охлаждении (отмечены стрелкой) образцов ZnSe: C-140, C-50, C-180 и C-120 (кривые 1–4 соответственно). Частота электрического поля 1 кГц.

пьезоэлектрической текстуры и особого напряженно-деформированного состояния поликристаллической пластины. Необходимо указать, что предположение о тесной связи максимумов зависимостей  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$  с термодеполяризацией непосредственно подтверждается наблюдением электрического тока во внешней цепи при однородном нагреве тех же образцов (см. кривую 4, рис. 1).

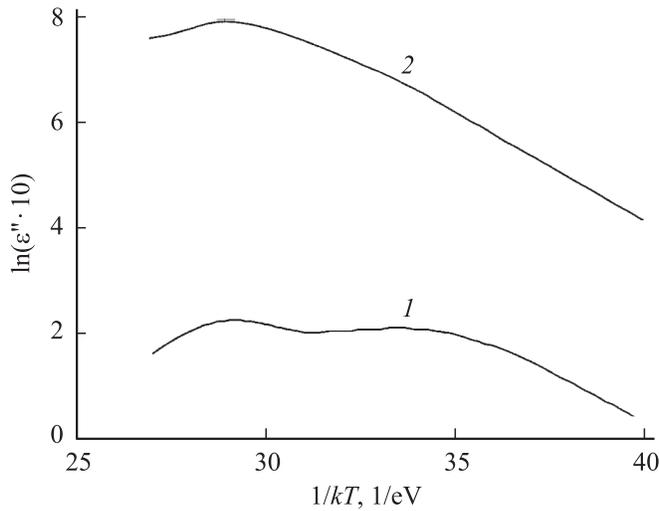
В результате длительного хранения внутреннее электрическое поле в образце, естественно, экранируется носителями заряда, захваченными на ловушки. Медленный характер их заполнения и соответственно продолжительность восстановления первоначальных кривых  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$  определяются высоким удельным электросопротивлением  $\rho$  образцов (см. таблицу). Возрастание концентрации носителей тока при фотовозбуждении способствует ускорению этого процесса. Ловушки в исследованных поликристаллах, по-видимому, имеют донорную природу и порождены собственными дефектами структуры. В пользу этого сви-

Электрофизические параметры и характерный размер кристаллитов поликристаллов ZnSe

Параметры	Образец			
	C-50	C-120	C-140	C-180
$l_0, \mu\text{m}$	50	120	140	180
$\rho \cdot 10^{-9}, \Omega \cdot \text{cm}$	5.3	4	220	5.6
$E_a, \text{eV}$	0.41	0.35	$\approx 0.4$	0.34
$\omega_E \cdot 10^{-8}, \text{Hz}$	270	34	$\approx 0.03$	7.8
$\epsilon'$	13.7	23.8	9.70	10.8
$\epsilon''$	5.4	36	0.50	9.6

детельствует факт электронной электропроводности кристаллов ZnSe, не подвергавшихся специальной обработке или легированию [8], а также характерное для поликристаллов халькогенидов цинка, полученных CVD-методом, определяющее влияние на дефекты структуры отклонений состава от стехиометрического [9].

Наблюдение в температурных зависимостях  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  одного или двух отчетливо выраженных максимумов дает основания связывать термодеполяризацию образцов с ловушками одного или двух сортов соответственно. Это может быть подтверждено представлением указанных зависимостей в координатах  $\ln \epsilon''(\epsilon') - 1/T$ , традиционно используемым в термоактивационном анализе [10] при определении частотного фактора  $\omega_E$  и энергии активации  $E_a$  процессов различной природы. На рис. 2 показаны типичные температурные зависимости диэлектрических потерь в указанных координатах. Как видим, начальные (т.е. более низкотемпературные) участки максимумов имеют линейный характер, что подтверждает высказанное предположение. Определенные по начальному участку зависимостей (методом Гарлика–Гибсона [10]) параметры  $\omega_E$  и  $E_a$  для кривых  $\epsilon''(T)$ , а также измеренные независимо диэлектрические постоянные и характерный размер кристаллитов  $l_0$  исследованных образцов приведены в таблице. Эти данные свидетельствуют об отсутствии корреляции между  $l_0$  и электрофизическими параметрами. Последнее, на наш взгляд, объясняется определяющим



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента потерь образцов С-140 (1) и С-50 (2).

влиянием отклонений состава от стехиометрического на электрофизические свойства образцов, но не на характерный размер кристаллитов. Необходимо указать, что для одного и того же образца значения параметров  $\omega_E$  и  $E_a$ , как правило, близки между собой в случае использования для их определения температурных кривых тока и диэлектрической проницаемости, но отличаются на 30...55% для иных пар кривых. Причина этого, по нашему мнению, является предметом отдельного исследования. Заметим также, что полученные значения  $E_a$  согласуются с известными [11] энергетическими положениями ловушек электронов в кристаллах селенида цинка.

Таким образом, однородный нагрев вызывает характерные изменения диэлектрических постоянных исследованных поликристаллов ZnSe, обусловленные их термодеполаризацией. Это явление определяется особым напряженно-деформированным состоянием, сформировавшимся при росте поликристаллов в существенно неравновесных условиях. Поскольку подобные условия все чаще используются при выращивании различных поликристаллов [12], то имеются основания полагать, что

поляризация указанной природы достаточно широко распространена. Учет ее влияния, безусловно, важен с точки зрения корректной интерпретации результатов измерения температурных зависимостей электрофизических параметров поликристаллов теми или иными методами. С другой стороны, определяемая особым напряженно-деформированным состоянием термодеполяризация поликристалла может использоваться для изучения состояния системы электрически активных дефектов, не измененного внешним воздействием при использовании распространенных методов термодеполяризационного анализа.

Авторы благодарят Е.М. Гаврищука за предоставленные для исследований образцы.

## Список литературы

- [1] *Ветропрахов В.Н., Сальман Е.Г.* // Термостимулированные токи в неорганических веществах. Новосибирск: Наука, 1979. 333 с.
- [2] *Желудев И.С.* Основы сегнетоэлектричества. М.: Атомиздат, 1973. 472 с.
- [3] *Поплавко Ю.М., Переверзева Л.П.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 18. С. 48–87.
- [4] *Владыко М.Н., Дерновский В.И., Татарченко В.А.* // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1986. Т. 22. № 2. С. 208–210.
- [5] *Мигаль В.П., Ром М.А., Чугай О.Н.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 2. С. 141–143.
- [6] *Акустические кристаллы* / Под ред. М.П. Шаскольской. М.: Наука, 1992. 632 с.
- [7] *Най Дж.* Физические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967. 385 с.
- [8] *Aven M.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 3. P. 1204–1208.
- [9] *Караксина Э.В.* Получение и свойства поликристаллического сульфида цинка для ИК оптики: Автореф. докт. дис. Нижний Новгород, Институт химии высокочистых веществ РАН, 2004. 33 с.
- [10] *Гороховатский Ю.А.* // Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука, 1981. 173 с.
- [11] *Оконечников А.П., Мельник Н.Н.* // ФТП. 1989. Т. 23. В. 5. С. 894–896.
- [12] *Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Гудилин Е.А.* и др. // Неорган. матер. 1994. Т. 30. № 3. С. 291–305.