

# Диэлектрические свойства кристаллов ZnSe, выращенных из расплава

© О.Н. Чугай<sup>1</sup>, А.С. Герасименко<sup>2</sup>, В.К. Комарь<sup>2</sup>, Д.С. Морозов<sup>1</sup>, С.В. Олейник<sup>1</sup>,  
В.М. Пузиков<sup>2</sup>, И.М. Ризак<sup>1</sup>, С.В. Сулима<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Харьковский Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского,  
Харьков, Украина

<sup>2</sup> НТК „Институт монокристаллов“ НАН Украины,  
Харьков, Украина

E-mail: komar@isc.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 17 марта 2010 г.)

В низкочастотной области измерены частотные и температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости кристаллов ZnSe, выращенных из расплава. Установлено различие свойств образцов кристаллов в зависимости от их удаленности от начала кристаллического слитка. Различие свойств объяснено определяющим влиянием на поляризацию точечных дефектов, образование которых связано с отклонением состава от стехиометрического, остаточными примесями и напряжениями в кристаллах.

## 1. Введение

Хорошо известно, что отклонение химического состава от стехиометрического оказывает определяющее влияние на систему собственных точечных дефектов в кристаллах ZnSe и других соединениях семейства  $A^{II}B^{VI}$ . Причем при росте кристаллического слитка из расплава указанное отклонение состава изменяется по мере перемещения фронта кристаллизации [1]. В результате начало слитка оказывается обогащенным цинком, а окончание — селеном. Изменение химического состава происходит одновременно с сегрегацией неконтролируемых примесей в кристаллическом слитке. Естественным следствием этого является различие точечных дефектов и определяемых ими свойств для областей, соответствующих разным положениям фронта кристаллизации [2].

Для исследования влияния собственных дефектов структуры на электрические свойства кристаллов ZnSe (см., например, [3,4]) проводились измерения в постоянном электрическом поле. Вместе с тем такие дефекты обуславливают диэлектрические потери в кристаллах разного химического состава [5]. В этой связи представляет интерес изучить диэлектрические свойства кристаллов ZnSe в различных частях кристаллического слитка, выращенного из расплава, что и составляет цель настоящей работы.

## 2. Детали эксперимента

Исследованы кристаллы, выращенные методом Бриджмена из расплава под давлением аргона до 15 atm. Состав остаточных примесей в них определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы (см. таблицу). Кристаллические слитки диаметром 40 mm и длиной 110 mm содержали блоки с характерным размером 10–80 mm. Образцы прямоугольной формы размером 10 × 5 × 5 mm вырезали из

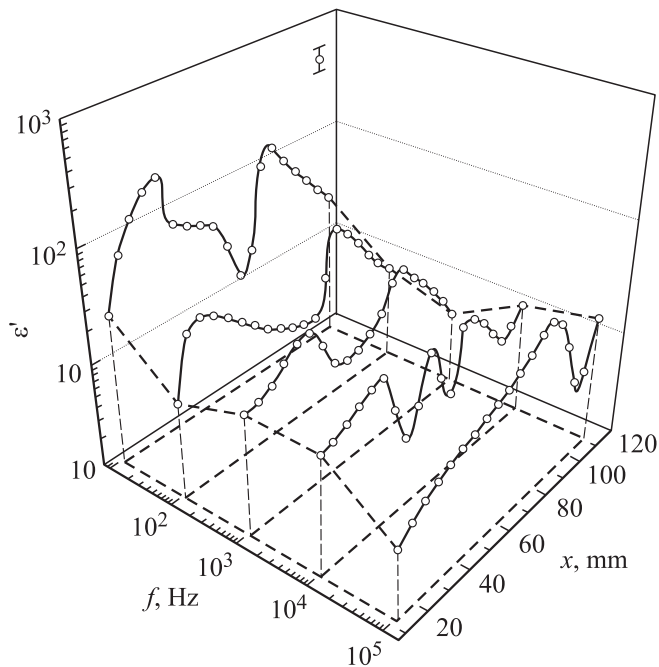
частей слитка, удаленных на одинаковое расстояние от его оси, но на разное — от начала. Большие грани образцов ориентировали параллельно и перпендикулярно этой оси. Все грани последовательно подвергали механической шлифовке, полировке, а также химическому травлению, обеспечивающему удаление приповерхностного нарушенного слоя. Знак термоэда указывает на *n*-тип проводимости образцов, характерный для выращенных из расплава кристаллов ZnSe [6,7]. Электрические контакты в виде индий-галлиевой эвтектики наносили на большие грани образцов. Действительную  $\epsilon'$  и мнимую  $\epsilon''$  части диэлектрической проницаемости образцов измеряли по емкостной методике, используя измеритель иммитанса LCR-819 фирмы Instec (Тайвань), а также оригинальную измерительную ячейку. Скорость нагрева и охлаждения образца составляла  $\simeq 1$  K/min. Частотные измерения выполнялись при нормальной температуре.

## 3. Результаты и обсуждение

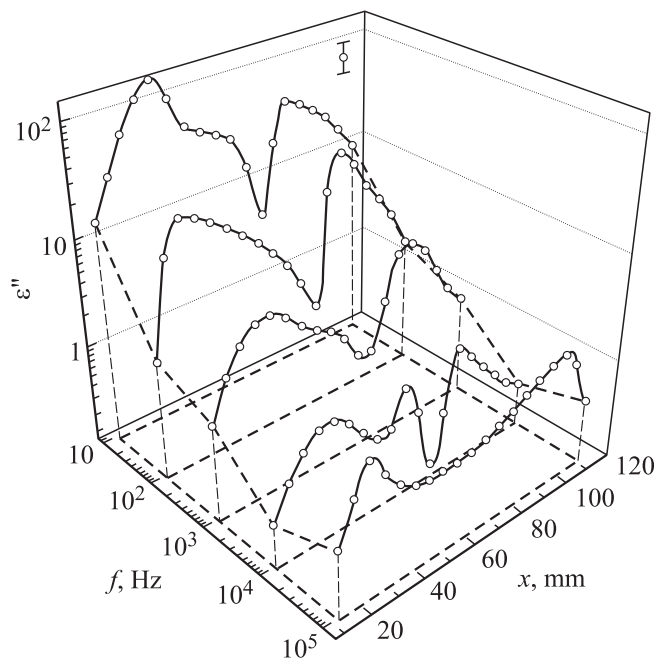
Характерной чертой исследованных кристаллов ZnSe является зависимость их диэлектрических свойств от удаленности конкретного кристалла от начала роста

Состав остаточных примесей в кристаллах ZnSe, определенный методом атомно-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы

Примесь	Содержание, 10 <sup>-4</sup> wt.%
Cr	5.4
Mg	2.0
Si	< 5
Cu	< 5
Al	< 5
Pb	< 5
Mn	5.4
Fe	13



**Рис. 1.** Зависимости действительной части диэлектрической проницаемости кристаллов ZnSe от их удаленности от начала кристаллического слитка, измеренные при различных частотах электрического поля.



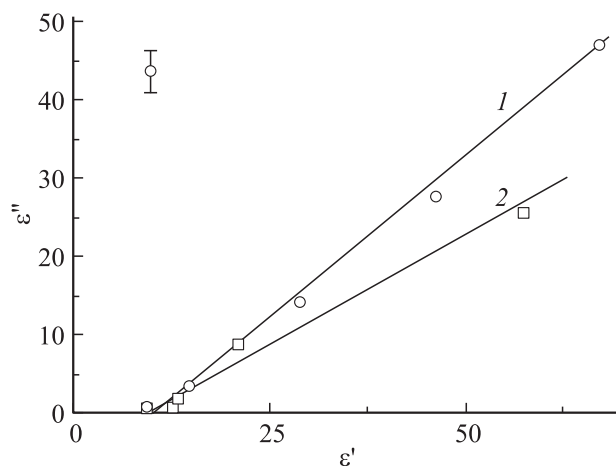
**Рис. 2.** Зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости кристаллов ZnSe от их удаленности от начала кристаллического слитка, измеренные при различных частотах электрического поля.

слитка. На рис. 1 и 2 приведены частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  образцов из разных частей кристаллического слитка, измеренные при ориентации электрического

поля коллинеарно его оси, естественно, совпадающей с направлением роста. Точки на каждой кривой удалены от соседних на расстояние 5.5 mm, равное размеру образца в направлении оси слитка. Существенной особенностью приведенных данных, в равной мере присущей и мнимой, и действительной частям комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$ , является наблюдение при фиксированных частотах максимальных значений этих величин у образцов, вырезанных из начальной и конечной частей кристаллического слитка. Причем только при наибольшей частоте ( $f = 10^5$  Hz) значения  $\epsilon'$  данных образцов близки к известным для кристаллов ZnSe при тех же условиях опыта ( $\approx 9$  [8]). При других частотах, т.е. в низкочастотной области, указанная величина достигает значительно больших значений. Существенно, что при этом частотная зависимость  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в параметрическом виде, т.е. в виде диаграмм Коул–Коула, аппроксимируется линейным отрезком (рис. 3).

Обе части  $\epsilon^*$  исследованных кристаллов экспоненциально быстро увеличиваются с температурой. Причем эти изменения характеризуются целым набором энергий активации  $E_a$ , приведенных на диаграмме. Остановившись на ее данных для зависимостей  $\epsilon''(T)$ , заметим, что образцы из центральной части слитка (№ 8–14) отличаются от остальных меньшим количеством энергий активации. Наименьшие ( $\leq 0.2$  eV) значения данного параметра характерны только для кристаллов из начальной и конечной частей слитка. Лишь у некоторых образцов, например № 4 и 13, отдельные значения  $E_a$  одинаковы для обеих частей комплексной диэлектрической проницаемости. Для энергий активации  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  каждого образца в целом типично, что первая смещена относительно второй в сторону меньших энергий.

Еще одной важной особенностью исследованных кристаллов является зависимость их диэлектрических свойств от ориентации электрического поля относитель-



**Рис. 3.** Частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости кристаллов ZnSe с повышенной поляризуемостью для образцов из начальной (1) и конечной (2) частей кристаллического слитка, представленные в комплексной плоскости.  $f = 1.2 \cdot 10^1 - 1 \cdot 10^5$  Hz.

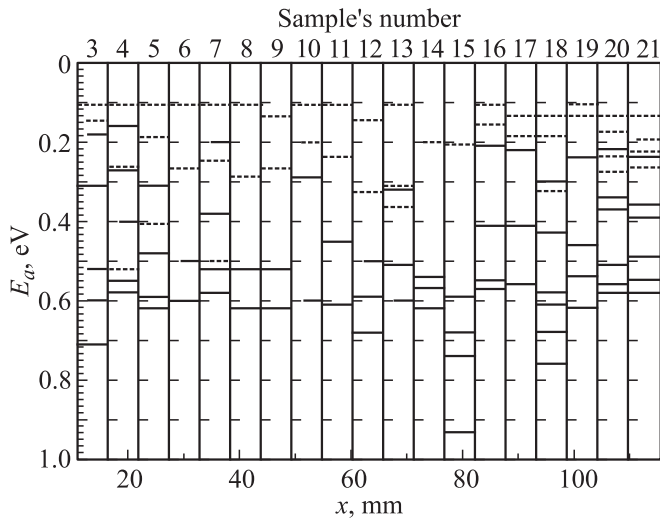


Диаграмма энергий активации действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости (штриховые и сплошные отрезки соответственно) кристаллов ZnSe, удаленных на разные расстояния от начала кристаллического слитка ( $f = 1$  kHz)

но направления роста кристаллического слитка. Об этом свидетельствует различие величин диэлектрической проницаемости, измеренных при ориентации электрического поля параллельно  $\varepsilon'_{\parallel}$  и перпендикулярно  $\varepsilon'_{\perp}$  направлению роста. На рис. 4 показаны зависимости отношения данных величин  $\varepsilon'_{\parallel}/\varepsilon'_{\perp}$  от удаленности образца от начала слитка, измеренных при разных частотах электрического поля. Как видно, каждая из зависимостей содержит минимум, положение которого соответствует (кривая 3) или близко (кривые 1 и 2) к центральной части слитка. Эта же особенность анизотропии характерна и для

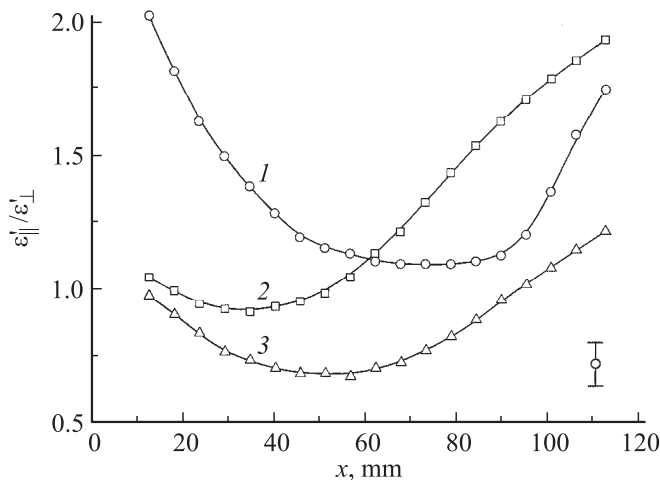


Рис. 4. Зависимости отношения действительных частей диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'_{\parallel}/\varepsilon'_{\perp}$  кристаллов ZnSe от их удаленности от начала кристаллического слитка, измеренные при частотах электрического поля  $1.2 \cdot 10^1$  (1),  $10^2$  (2) и  $10^3$  Hz (3). Величинам  $\varepsilon'_{\parallel}$  и  $\varepsilon'_{\perp}$  соответствует ориентация поля параллельно и перпендикулярно направлению роста слитка.

коэффициента диэлектрических потерь исследованных кристаллов. Характер частотных и температурных зависимостей  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  всех образцов одинаков для указанных ориентаций электрического поля. Заметим в данной связи, что анизотропия диэлектрической проницаемости исключается строением идеальных кристаллов ZnSe, относящихся к классу симметрии  $43m$  [9]. По мнению авторов, подробное исследование анизотропии диэлектрических свойств кристаллов этого соединения, выращенных из расплава, является предметом отдельного исследования.

Указанные свойства кристаллов могут объясняться определяющим влиянием локализованных состояний носителей заряда на поляризацию в переменном электрическом поле. Так, отмечавшийся выше линейный вид частотных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в комплексной плоскости свидетельствует о реализации в исследованных кристаллах универсального диэлектрического закона Джоншера. В основе этого закона лежит энергетический подход [10], согласно которому поляризация связывается с прыжками носителей заряда (электронов или ионов) по местам, занятие которых энергетически выгодно вследствие создания в кристалле электрического поля. Поляризация кристаллов ZnSe, по всей видимости, связана с прыжками электронов, поскольку неизвестны случаи определяющего влияния ионов на диэлектрические свойства этих кристаллов в условиях проведенных нами экспериментов. Возникающее после отдельного прыжка локальное электрическое поле экранируется в результате последовательности подобных перемещений носителей в области, которая окружает участвующие в прыжках места. При этом выполняется соотношение

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{\chi''}{\chi'} = \operatorname{ctg} \left( \frac{n\pi}{2} \right) = \operatorname{const}, \quad (1)$$

где  $W_1$  и  $W_2$  — теряемая и запасаемая за период электрического поля энергии соответственно,  $\chi''$  и  $\chi'$  — мнимая и действительная части диэлектрической восприимчивости,  $n$  — некоторый параметр ( $0 < n < 1$ ). Полученные в наших опытах значения этого параметра, как правило, находятся в интервалах 0.5–0.6 или 0.7–0.8 для образцов из начальной и конечной частей кристаллического слитка соответственно.

Важно указать, что подчиняющаяся универсальному закону поляризация тесно связана с прыжковой электропроводностью в переменном электрическом поле, изменяющейся с круговой частотой  $\omega$  как [11]

$$\sigma_{\sim}(\omega) \sim \omega^n. \quad (2)$$

Согласно прыжковой модели электропроводности [11], параметр  $n$  зависит от пространственного и энергетического распределения локализованных состояний вблизи уровня Ферми, участвующих в переносе заряда, радиуса локализации их волновых функций, а также мультиплет-

ности прыжков носителей. В случае  $n = 0.8$  прыжки совершаются между парами состояний. Меньшие значения данного параметра связывают с увеличением мультиплетности прыжков. На этом основании указанные выше интегралы значений  $n$  можно связать с различными точечными дефектами, участвующими в поляризации, в образцах из начальной и конечной частей кристаллического слитка. Ключевую роль в возникновении этого различия, очевидно, играет отклонение состава кристалла от стехиометрического, упоминающееся в начале статьи. Однако значение характера такого отклонения еще не достаточно для определения доминирующего типа дефектов, порожденных избыточными атомами, например атомами Zn в начальной части слитка. Ведь эти атомы могут занимать междоузельное положение, породить вакансии в подрешетке Se [6,12], а также образовывать ассоциаты с другими собственными дефектами или фоновыми примесями [13], состав которых в исследованных кристаллах весьма широк (см. таблицу). Причем последняя особенность состава — характерная черта выращенных из расплава кристаллов селенида цинка [14].

Точечные дефекты разного типа, естественно, порождают в запрещенной зоне кристалла энергетические уровни с различной глубиной залегания. Вследствие этого прыжки электронов между локализованными состояниями происходят с участием фононов [15,16] и температурная зависимость величин  $\epsilon'(\epsilon'')$  носит активационный характер

$$\epsilon''(\epsilon') \sim \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

( $k$  — постоянная Больцмана). Исследованные кристаллы характеризуются несколькими значениями  $E_a$ . Это может обуславливаться коррелированным размещением в кристаллической решетке точечных дефектов, взаимодействующих друг с другом через порожденные ими электрическое и упругое поля [17]. При этом отдельным парам коррелированно размещенных дефектов соответствуют свои значения  $E_a$ , одинаковые для температурных зависимостей обеих частей  $\epsilon''$ . Вместе с тем, как отмечалось выше, имеется некоторое несовпадение наборов энергий активации для  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . Причем в наборе для  $\epsilon''$  любого образца присутствуют составляющие бóльшей величины. Причина такого различия состоит в термоактивировании переходов электронов из локализованных состояний в запрещенной зоне в зону проводимости. Это обуславливает доминирование при достаточно высокой температуре вклада в действительную часть  $\epsilon''$  электропроводности с участием свободных носителей  $\epsilon''_\sigma$ . Величина вклада выражается соотношением [18]

$$\epsilon''_\sigma = \frac{\sigma}{\epsilon_0\omega}, \quad (4)$$

в котором  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\sigma$  — удельная электропроводность на постоянном токе. Таким

образом, энергия активации величин  $\epsilon''_\sigma$  и соответственно  $\epsilon''$  есть, по существу, энергия активации удельной электропроводности. С высказанным предположением согласуется наблюдение [19,20] на выращенных из расплава нелегированных кристаллах ZnSe  $n$ -типа энергий активации электропроводности на постоянном токе, лежащих в интервале 0.13–0.40 eV. Такие же значения энергий активации характерны для  $\epsilon''$  исследованных нами кристаллов (см. диаграмму). Нельзя, например, не отметить, что в наших опытах обнаружены также бóльшие значения  $E_a$  для такой же величины  $\epsilon''$ . Ранее [20] некоторые из этих значений энергии активации (0.43, 0.48 и 0.54 eV) наблюдались для электропроводности на постоянном токе указанных кристаллов, подвергнутых облучению электронами. Установление природы таких и еще бóльших значений  $E_a$  для мнимой части диэлектрической проницаемости необлученных кристаллов (см. диаграмму) требует дополнительных исследований,

Существенное влияние на диэлектрические свойства исследованных кристаллов оказывают термопластические напряжения. На это указывает анизотропия диэлектрических свойств, при которой отношение действительных частей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_\parallel/\epsilon'_\perp$  (рис. 4) достигает наибольших значений именно у образцов из начальной и конечной частей кристаллического слитка. Дело в том, что образование указанных напряжений типично для выращиваемых из расплава бинарных кристаллов [21], включая соединения  $A^{II}B^{VI}$  [22,23], и связывается с особыми тепловыми условиями в области фронта кристаллизации. Термопластические напряжения обладают осью симметрии, коллинеарной направлению роста кристаллического слитка. Причем наибольших величин эти напряжения достигают в указанных частях слитка [22,23]. Дополнительным свидетельством значительного влияния термопластических напряжений на диэлектрические свойства кристаллов ZnSe является, на наш взгляд, отмечавшееся выше различие энергий активации  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  у образцов из разных частей кристаллического слитка. Вместе с тем установление природы такого влияния, как тесно связанного с анизотропией диэлектрических свойств кристаллов ZnSe, выходит за рамки настоящей работы.

## 4. Заключение

Диэлектрические свойства исследованных кристаллов селенида цинка в низкочастотной области в значительной мере зависят от их удаленности от начала кристаллического слитка. Поляризация кристаллов в переменном электрическом поле связана с прыжками носителей заряда между локализованными состояниями, порожденными точечными дефектами структуры. Определяющее влияние на возникновение таких дефектов оказывают отклонение состава от стехиометрического, фоновые примеси и термопластические напряжения.

## Список литературы

- [1] М.П. Кулаков, А.В. Фадеев. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **17**, 1565 (1981).
- [2] М.П. Кулаков, Г.А. Меерович, В.Н. Уласюк, А.В. Фадеев, И.Ш. Хасанов. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **19**, 1807 (1983).
- [3] S. Malabika, V. Ramendranayan. J. Phys. Chem. Solids **43**, 633 (1982).
- [4] А.Н. Краснов, Т.Ф. Форбанг, Ю.Ф. Ваксман. Письма в ЖТФ **19**, 1, 89 (1993).
- [5] Ф. Крёгер. Химия несовершенных кристаллов. Мир, М. (1989). 504 с.
- [6] А.А. Андреев, Н.Д. Борисенко, А.В. Коваленко, А.Я. Якунин. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **17**, 1162 (1981).
- [7] J.F. Wang, A. Omino, M. Issiki. J. Cryst. Growth **229**, 69 (2001).
- [8] I. Strzalkowski, S. Joshi, V.R. Crowell. Appl. Phys. Lett. **28**, 350 (1976).
- [9] Дж. Най. Физические свойства кристаллов. Мир, М. (1967). 385 с.
- [10] А.К. Jonscher. Phys. Status Solidi B **88**, 585 (1977).
- [11] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1974). 380 с.
- [12] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский. В кн.: Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Наука, М. (1986). 320 с.
- [13] Л.В. Атрощенко, С.Ф. Бурчас, А.П. Гальчинецкий, Б.В. Гринев, В.Д. Рыжиков, Н.Г. Старжинский. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе. Наук. думка, Киев (1998). 310 с.
- [14] Е.М. Гавришук. Неорганические материалы **39**, 1031 (2003).
- [15] Б.И. Шкловский. ФТП **6**, 1197 (1972).
- [16] Ю.И. Равич, С.А. Немов. ФТП **36**, 3 (2002).
- [17] В.А. Богданова, Н.А. Давлеткильдеев, М.М. Нукунов, Н.А. Семиколенова. ФТТ **50**, 236 (2008).
- [18] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков. Вища шк., Киев (1980). 400 с.
- [19] А.П. Оконеchnikov, Н.Н. Мельник. ФТП **26**, 1659 (1992).
- [20] А.П. Оконеchnikov, Н.Н. Мельник. ФТП **28**, 1472 (1994).
- [21] М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. Металлургия, М. (1984). 256 с.
- [22] В.К. Комарь, В.А. Корниенко, В.П. Мигаль, М.Ш. Файнер, О.Н. Чугай. Письма в ЖТФ **20**, 10, 71 (1994).
- [23] О.Н. Чугай, В.К. Комарь, В.П. Мигаль, С.Л. Абашин, Е.В. Еселева, О.В. Науменко, С.В. Сулима. Неорганические материалы **40**, 408 (2004).