

УДК 621.315.592.

Пирозлектрические свойства широкозонного полупроводника CdSe в области низких температур

© Ю.В. Шалдин[¶], С. Матыясик^{*}, А.А. Давыдов⁺, Н.В. Жаворонков⁺

Институт кристаллографии Российской академии наук,
119333 Москва, Россия

^{*} Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур,
53-421Wroclaw, Poland

⁺ Научно-исследовательский институт материалов,
124460 Москва, Россия

(Получена 10 января 2012 г. Принята к печати 21 января 2013 г.)

В области температур $T = 4.2\text{--}300\text{ К}$ выполнены измерения спонтанной поляризации нестехиометрических образцов CdSe, выращенных методом сублимации при 1423 К и подвергнутых отжигу в парах селена. По этим данным рассчитаны температурные зависимости пирозлектрического коэффициента в CdSe. Обнаружены аномалии в областях $T < 10\text{ К}$ и $T > 210\text{ К}$. Изменение зарядового состояния дефектной подсистемы образцов, вызванное слабым электрическим полем, привело к усилению аномалий и появлению новой аномалии при $T = 236\text{ К}$. Как правило, аномалии при $T < 10\text{ К}$ и $T = 236\text{ К}$ зависят от полярности внешнего воздействия. Шунтирующее действие собственной проводимости образца проявляется только в области выше 270 К. Исследования образца неполярного среза приводят к нескольким неожиданным результатам: аномалии сохраняются, но их величины значительно уменьшаются. В рамках кристаллофизического подхода предприняты попытки объяснить аномалии, наблюдаемые ниже 270 К, как за счет ассоциатов, обладающих дипольным моментом, так и трансформацией последних с возможным участием неконтролируемой примеси кислорода в макрообразовании типа кластера, ориентация суммарного дипольного момента которого не совпадает с полярным направлением идеального кристалла.

1. Введение

Отклонение состава двухатомных пирозлектриков от стехиометрического прежде всего определяется условиями выращивания и технологических воздействий. Если исходить из термодинамических соображений, существует большая вероятность того, что нестехиометрия пирозлектриков может возникать по обеим подрешеткам А и В. Существующие на данный момент экспериментальные данные [1] интерпретируются как результат возникновения вакансий V_A , V_B и межузельных атомов A_i , B_i . Если исходить из требований условия электронейтральности, то большая часть дефектов может образовывать центры окраски, донорно-акцепторные пары, обладающие дипольным моментом, и более сложные образования — кластеры. При этом локальная симметрия этих образований может отличаться от симметрии идеального пирозлектрика и зависеть от внешних воздействий. В ряде случаев применение внешних воздействий, например, электрического поля, может привести к образованию из дефектов термоэлектрета при температуре жидкого гелия, условия диссоциации которого зависят от дефектности образцов, температуры и величины поля. Повышение температуры образца при снятом внешнем электрическом поле при 4.2 К приводит на фоне обычной температурной зависимости спонтанной поляризации к температурной деполяризации, как это имеет место в обычных неполярных соединениях [2]. Поэтому

любое отклонение спонтанной поляризации от монотонной (канонической) зависимости в нестехиометрических кристаллах мы рассматриваем как результат вклада разнообразных дефектов. Такой подход имеет право на существование и был представлен нами в ряде работ [3,4].

В соединениях двухатомных пирозлектриков всегда существует вероятность объединения акцепторных примесей и анионных вакансий. Примеси, например, Li, Na в подрешетке А и атомы элементов V группы в подрешетке В, выступают как акцепторы. До сих пор не делалось никаких попыток исследовать роль этих комплексов в пирозлектриках. Однако в двухатомном пьезоэлектрике ZnSe вакансия V_{Se} может принимать положительно заряженное состояние и поэтому не исключена возможность ее объединения с акцепторной примесью [5]. В качестве таких дефектов можно рассматривать комплексы собственных дефектов с неконтролируемой примесью (например, с кислородом), образующие устойчивые нейтральные ассоциаты и обладающие дипольными моментами. Существует достаточно мало информации об электрическом поведении связанного с ближайшим окружением кислорода из-за его нейтрального зарядового состояния. По-видимому, за счет внешнего воздействия ассоциаты с участием кислорода были обнаружены в пирозлектрике AlN [6].

Особо следует обратить внимание на вхождение в состав пирозлектриков примеси кислорода, образующей локализованный уровень и действующей как электронная ловушка. Поэтому решение проблемы нестехиометричности пирозлектриков, востребованных практикой,

[¶] E-mail: yuri1999@rambler.ru

является весьма актуальной задачей и может найти свое решение на пути привлечения тех или иных физических эффектов, зависящих от реальной структуры объектов исследований. В своей деятельности мы остановились на изучении пирозлектрического эффекта в нестехиометрических кристаллах типа вюрцита. Для демонстрации возможностей пирозэффекта в решении дефектоскопических задач мы обратили внимание на высокоомные кристаллы CdSe.

В данной работе приведены результаты исследования температурных зависимостей изменения спонтанной поляризации (ΔP_s) и пирозлектрического коэффициента (γ_s) реальных образцов CdSe в интервале температур $T = 4.2\text{--}300$ К. Для получения более полной информации о дефектности образцов данные указанных измерений были дополнены изучением температурозависимой деполяризации по методике [2] в полярном $\langle 0001 \rangle$ и неполярном $\langle 1010 \rangle$ направлениях.

2. Характеристика объекта исследований

Для выращивания селенида кадмия использовался реактив, синтезированный из элементов Cd, Se, оба чистоты 6N. Перед синтезом металлический кадмий гранулировали путем разлива расплавленного кадмия в графитовые ячейки в атмосфере водорода и затем загружали в кварцевую ампулу. Селен перегоняли в ту же ампулу в атмосфере высокочистого аргона. Ампула вакуумировалась и запаивалась. Синтез проводился в горизонтальной печи при ~ 1000 К с холодным концом. Полученную после синтеза рыхлую массу подвергали сублимации в вакууме с целью получения плотного слитка необходимого размера и веса.

Рост CdSe проходил в атмосфере аргона из паров стехиометрического состава при ~ 1420 К в статических условиях без контакта со стенками кристаллизатора. Были выращены ориентированные кристаллы диаметром 50 мм и высотой 20 мм при скорости роста 0.2 мм/ч [7]. Выращенные образцы были n -типа проводимости с концентрацией электронов $\sim 10^{16}$ см $^{-3}$. С целью понижения концентрации носителей проводился отжиг в атмосфере смеси аргона и паров селена в интервале температур 1220–1250 К при суммарном давлении 1.2–1.3 атм. Для оценки качества образцов был привлечен металлографический метод с применением избирательного травителя $\text{HCl} + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Основными дефектами структуры были дислокации в пределах плотностей $(2\text{--}9) \cdot 10^4$ см $^{-2}$ и малоугловые границы в пределах плотности 4–20 см $^{-1}$. Также были обнаружены дефекты упаковки, представляющие собой элементы кубической структуры точечной группы (т.г.) 43 m .

Температурные исследования спонтанной поляризации и пирозэффекта в интервале от 4.2 и до 300 К были выполнены на образцах площадью $S = 46$ и 38 мм 2 ,

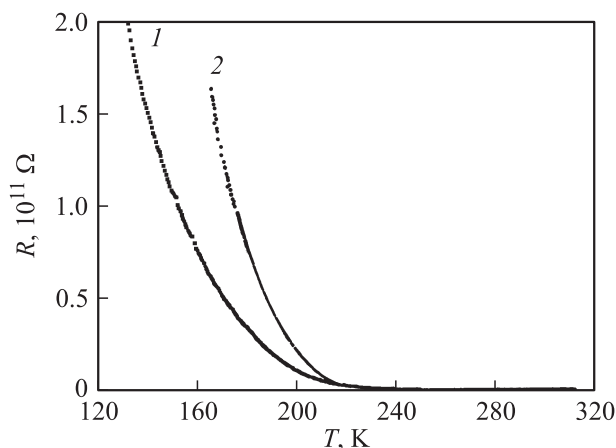


Рис. 1. Температурные зависимости электрического сопротивления образцов полярного (1) и неполярного (2) срезов CdSe. $S = 46$ см 2 , толщина $d = 1.75$ мм.

ориентация которых соответствовала кристаллографическим направлениям $[0001]$ и $[1010]$. Материалом электродов служила серебряная паста, нанесенная на поверхность, предварительно протравленные указанным выше травителем. Температурные зависимости сопротивления R образцов полярного и неполярного срезов, приготовленных для исследования пирозлектрического эффекта, приведены на рис. 1. Контакты с поверхностью образца получились практически омическими. Изменение зарядового состояния образцов CdSe [8] достигалось за счет воздействия электрическим полем напряженностью $E \approx \pm 0.7$ кВ/см.

3. Особенности методики измерений

Получение надежных результатов исследований температурных зависимостей ΔP_s и γ_s в области низких температур и особенно их интерпретация при практическом отсутствии информации о дефектной подсистеме образцов и представляется трудно разрешимой задачей. Прежде всего это связано с отсутствием надежной информации о реальной структуре кристаллов CdSe, существенно зависящей от условий выращивания и технологических воздействий. Однако из-за разницы энтальпии образованных в объеме реальных кристаллов дефектных подсистем в последних спонтанно образуются и доминируют некоторые из них, селективно проявляющиеся только в процессе изменения температуры и внешних воздействий.

По результатам анализа экспериментальных данных по исследованию реальных пирозлектриков следует выделить три температурных интервала. Первый — область температур ниже 50 К, в которой вклад не взаимодействующих между собой дефектов, обладающих дипольным моментом, в суммарную поляризацию будет подчиняться закону $1/T$ при $T \rightarrow 0$ [3]; в случае возрастания концентрации и их объединения в кластеры

максимальный вклад будет достигаться при некотором значении температуры T_k , отличном от нуля. При повышении температуры до 250 К дополнительный вклад в суммарную спонтанную поляризацию P_s должны вносить жестко связанные с решеткой дефекты, обладающие дипольным моментом. При температурах выше 250 К может происходить диссоциация дефектов, сопровождающаяся возникновением катионной (при определенных особенностях структуры кристаллов) и омической проводимости.

Спонтанную поляризацию нестехиометричного пирозлектрика можно записать в виде определенного интеграла

$$P_s(T) = P_s(0) - \int_0^{T_n} \gamma_s(T) dT \pm P_d(T),$$

где $P_s(0)$ — спонтанная поляризация при $T = 0$, $\gamma_s(T)$ — пирозлектрический коэффициент идеального пирозлектрика, а $P_d(T)$ — суммарный вклад дефектов. Интегрирование идет от $T = 0$ и до значения T_n , соответствующего температуре перехода в неполярное состояние кристалла. В условиях выбранной нами квазистатической методики измерений интеграл можно представить в виде суммы величин $\gamma_s(T_i)\Delta T_{i+1}$. Тогда имеем для температурозависимой части спонтанной поляризации следующее выражение:

$$\Delta P_s(T) = P_s(T) - P_s(0) = \sum_i \gamma_s(T_i)\Delta T_{i+1} \pm P_d(T),$$

где до 10 и выше 10 К изменение температуры образца ΔT_{i+1} много меньше стартовой T_i , i — число шагов. Тогда непосредственно измеряемая величина заряда образца равна $Q = S\Delta P_s(T)$.

Во всех проведенных нами экспериментах использовался продувной гелиевый криостат. Для монтажа образца с электродами применялся кристаллодержатель специальной конструкции. Термометр типа СЕМОХ-1050СД фиксировался рядом на уровне измеряемого образца. Измерение заряда $Q(T)$ проводилось электрометром типа 617 фирмы Keithly, имеющим цифровой выход. Как и в других наших работах, длительность каждого эксперимента была ~ 300 мин. Повышение температуры образца осуществлялось при помощи программируемого источника тока со скоростью не более 1 град/мин. Более подробно детали эксперимента описаны в [9].

Как показал анализ результатов измерений пирозлектрических коэффициентов, в более или менее совершенных пирозлектриках температурные зависимости должны быть монотонны. Поэтому в отсутствие сколь угодно приемлемой теории этого явления любое отклонение от монотонности экспериментальных зависимостей следует трактовать как результат возникновения вклада дефектов $P_d(T)$ в суммарную поляризацию.

Несомненно, что в реальных пирозлектриках и в частности CdSe проблема интерпретации встречает трудности

из-за неопределенности наших представлений как о процессах дефектообразования при выращивании, так и их трансформации за счет внешних воздействий [9], приводящих к перезарядке дефектной подсистемы. Вполне естественно, что информацию о дефектности пирозлектриков можно дополнить за счет результатов изучения термостимулируемой деполяризации образцов, широко используемой в ионике твердого тела. Как показано в [6], данный прием был опробован на примере изучения пирозлектрика AlN. С этой целью электрическое поле $\sim (\pm 700)$ В/см от источника напряжения электрометра прикладывалось к образцам полярного и неполярного срезов CdSe при температуре ~ 300 К; затем образец с приложенным полем охлаждался до $T \approx 4.2$ К. Процесс погружения образцов в гелиевую ванну занимал ~ 30 мин. По достижении 4.2 К поле снималось и начинался процесс измерения заряда

$$Q = S\Delta P_s \pm CU = S[\Delta P_s(T, E) \pm \varepsilon_{ii}E_i] \\ = S[\Delta P_s(T) \pm D_i(T)],$$

где U — напряжение, C — емкость, $D_i(T)$ — суммарная индукция, величина которой определяется концентрацией дефектов, величиной внешнего воздействия и температурой, ε_{ii} — абсолютные значения коэффициентов тензора диэлектрической проницаемости реального образца CdSe. Тогда очевидно, что соотношение вида

$$S^{-1}\partial Q/\partial T = \gamma'_s(T, E) = \gamma_s(T) \pm \partial D_i/\partial T$$

определяет температурную зависимость эффективного значения пироккоэффициента в реальном образце с учетом температурозависимой деполяризации дефектной подсистемы. Разделение значений величин γ'_s и γ_s выполняется с учетом того, что истинное значение пироккоэффициента γ_s не должно зависеть от слабого внешнего воздействия. При обработке результатов двух экспериментов мы не будем вводить новые обозначения, подчеркивая их различие терминами полярный и неполярный срезы.

Во всех экспериментах в области температур выше 250 К начинает играть роль шунтирующее действие проводимости образцов. В нашем случае мы имеем дело с квазистационарным процессом, для которого справедливо одно из правил Кирхгофа: сумма токов для узла эквивалентной электрической схемы эксперимента, состоящей из более двух соединений, должна быть равна 0. Так как изменение сопротивления образцов CdSe с температурой (рис. 1) на порядки выше изменения спонтанной поляризации (как показано далее), можно считать, что при температурах выше 300 К мы будем иметь дело только с током проводимости, нормированным на единицу площади. Дальнейшая детализация наблюдаемых в реальных пирозлектриках явлений выходит за рамки данной работы.

4. Результаты экспериментов и их обсуждение

По сравнению с первой и единственной публикацией, посвященной исследованию пирозлектрических свойств реальных кристаллов CdSe [10], приводимые далее результаты кардинально расширяют наши представления о влиянии реальной структуры кристаллов типа вюрцита на их пирозлектрические свойства. Это стало возможным за счет не только модернизации техники эксперимента и расширения температурного диапазона измерений, но и привлечения данных, характеризующих термостимулируемую деполаризацию образцов CdSe. В работе расширен круг исследований за счет постановки аналогичных экспериментов на образце неполярного среза.

4.1. Результаты измерений на образце CdSe полярного среза

$U = 0$ В. Экспериментальные результаты — температурные зависимости $\Delta P_s(T)$ и $\gamma_s(T)$ — приведены на рис. 2 и 3. Рис. 2 иллюстрирует зависимость из-

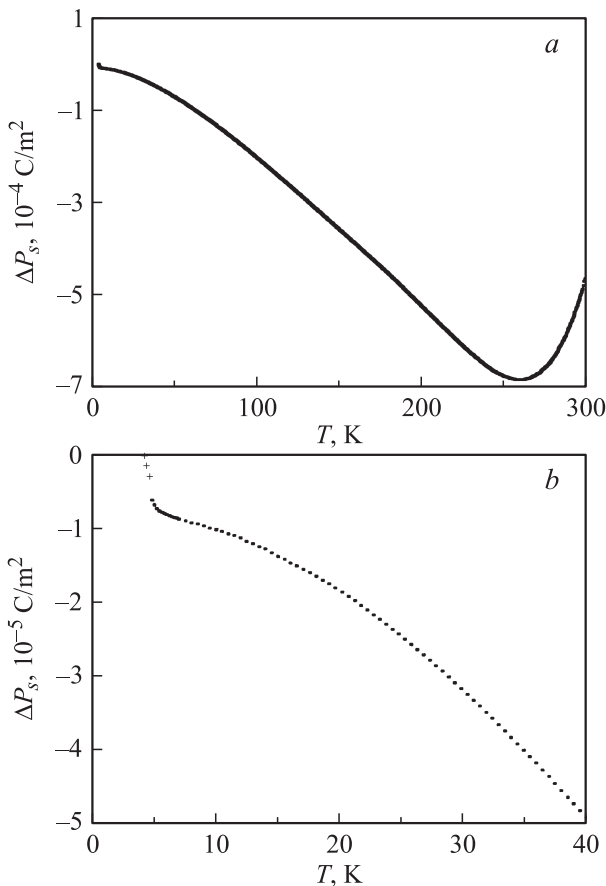


Рис. 2. Температурная зависимость спонтанной поляризации образца CdSe полярного среза при отсутствии внешнего воздействия. $S = 46 \text{ мм}^2$. *a, b* — разный масштаб температурной шкалы.

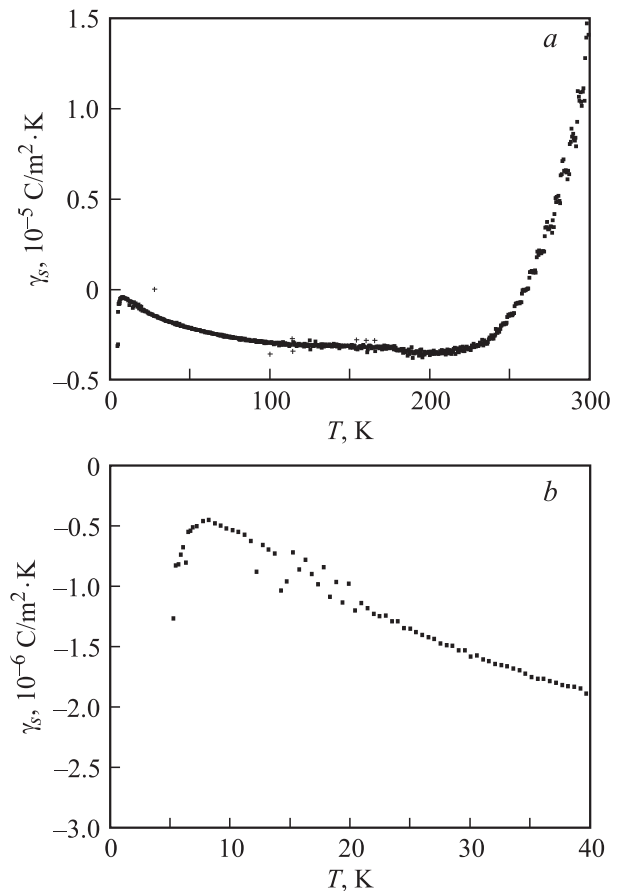


Рис. 3. Температурная зависимость пирозлектрического коэффициента образца CdSe полярного среза при отсутствии внешнего воздействия. $S = 46 \text{ мм}^2$. *a, b* — разный масштаб температурной шкалы.

менения спонтанной поляризации в интервале температур $T = 4.2\text{--}300$ К и более детально в интервале $T = 4.2\text{--}40$ К. Обращают на себя внимание аномалии в зависимостях. Аномалии еще более ярко проявляются на кривых, описывающих температурную зависимость пироккоэффициента CdSe (рис. 3) в тех же интервалах T . Аномалии при $T \rightarrow 0$ сопровождаются изменением знака $\gamma_s(T)$ в точке на оси T , где значение $\partial\gamma_s/\partial T$ обращается в 0. Наблюдаемые аномалии при $T \rightarrow 0$ подобны аномалиям, имеющим место в кристаллах типа KTiOPO_4 [3] и AlN [6]. Поведение эффективных значений указанных здесь величин при $T > 250$ К объясняется шунтирующим действием собственного сопротивления образца CdSe.

$U = \pm 100$ В. Изменение зарядового состояния дефектной подсистемы образцов за счет внешнего воздействия приводит к возникновению ряда особенностей на зависимостях $\Delta P_s(T, \pm U)$ и $\gamma_s(T, \pm U)$ (рис. 4–7). Во-первых, усиливаются аномалии, наблюдаемые на зависимости $\Delta P_s(T, U)$ при $T \rightarrow 0$; во-вторых, незначительно изменяется величина $\Delta P_s(T, U)$ до $T \approx 200$ К по сравнению с величиной, когда внешнее воздействие было

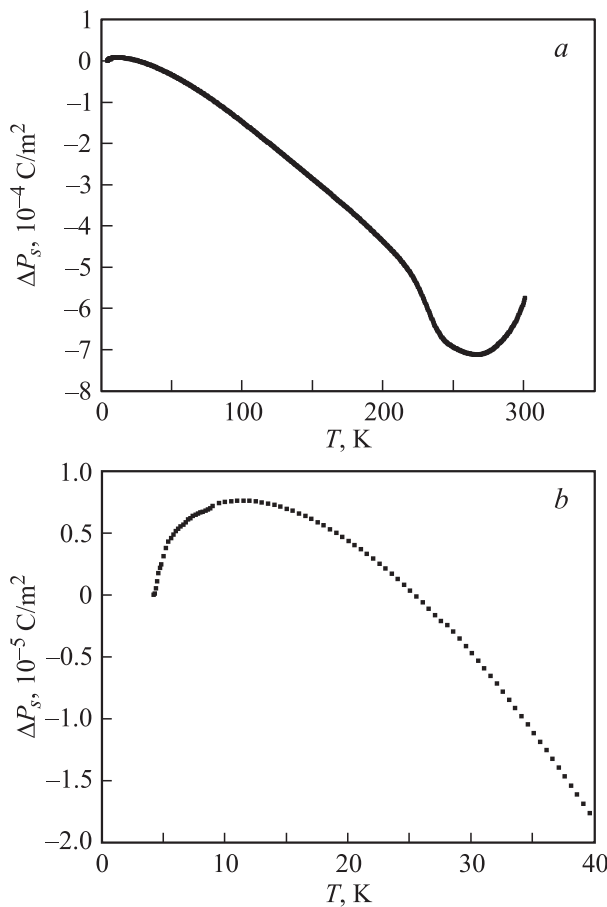


Рис. 4. Температурная зависимость спонтанной поляризации образца CdSe полярного среза при напряжении +100 В. $S = 46 \text{ мм}^2$. *a, b* — разный масштаб температурной шкалы.

равно 0. При $T > 200 \text{ К}$ изменения весьма существенны. Однако еще более отчетливо аномалии проявляются на зависимости пирокоэффициента $\gamma_s(T, +U)$: имеет место изменение знака при $T \approx 12 \text{ К}$, а в области $T > 200 \text{ К}$ возникает немонотонность зависимости с переходом в плавное возрастание эффективного значения пирокоэффициента за счет шунтирующего действия собственной проводимости образца.

Кроме общих закономерностей, при $T < 10 \text{ К}$ зависимости $\gamma_s(T, -U)$ и $\gamma_s(T, +U)$ кардинально различаются: происходит изменение знака эффективного значения пирокоэффициента (рис. 5 и 7). Максимумы аномалий по температуре совпадают и соответствуют $T = 236 \text{ К}$.

4.2. Результаты измерений на образце CdSe неполярного среза

$U = 0$. Данные измерений деполяризации $P_d(T)$ для образца неполярного среза представлены на рис. 8. Кривая 1 соответствует состоянию образца, когда внешнее воздействие равно 0. Кривая 2 характеризует деполяризацию образца $P_d(T)$, когда измерения проводились через сутки после снятия поляризирующего поля. Тем самым

показано, что в изучаемом образце проявляется эффект памяти с достаточно большим временем релаксации.

$U = \pm 100 \text{ В}$. Аналогичные измерения деполяризации этого образца, результаты которых приведены на рис. 9 и 10, проводились в условиях внешнего воздействия, снимаемого при $T = 4.2 \text{ К}$. До температуры $\sim 200 \text{ К}$ изменения деполяризации по знаку совпадают с данными для образца полярного среза, а сами величины существенно различны.

Между данными экспериментов при $U = 0$ и $U = \pm 100 \text{ В}$ имеет место некоторое различие. Воздействие электрического поля приводит к возникновению аналогичной аномалии на зависимости от напряжения пирокоэффициента $\gamma_d(\pm U)$ при той же температуре 236 К , что наблюдается и на образце полярного среза. Однако величины этой аномалии, наблюдаемые на образцах полярного и неполярного срезов, различны.

4.3. Обсуждение представленных результатов

Данные экспериментов для реальных образцов CdSe указывают на существенную трансформацию температурных зависимостей $\Delta P_s(T)$ и $\gamma_s(T)$ в зависимости

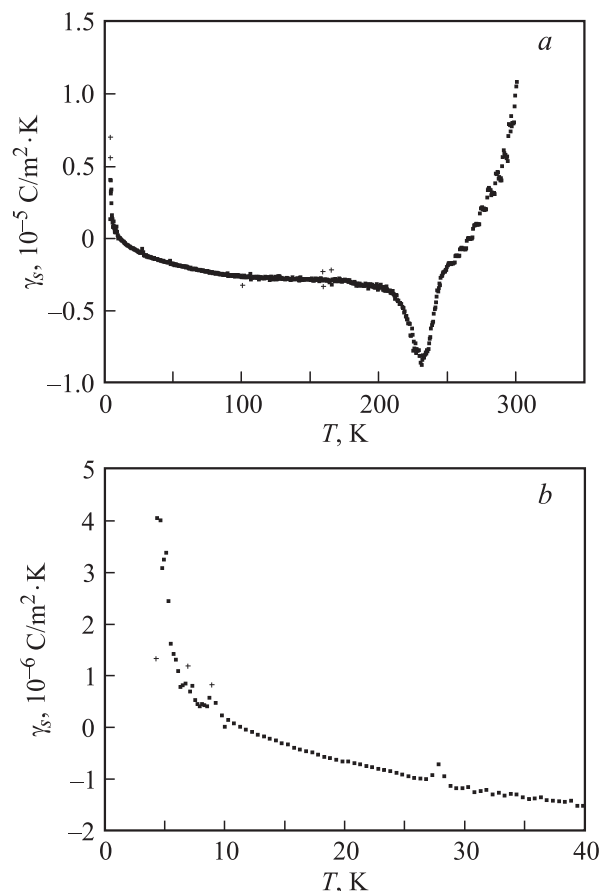


Рис. 5. Температурная зависимость пироэлектрического коэффициента образца CdSe полярного среза при напряжении +100 В. $S = 46 \text{ мм}^2$. *a, b* — разный масштаб температурной шкалы.

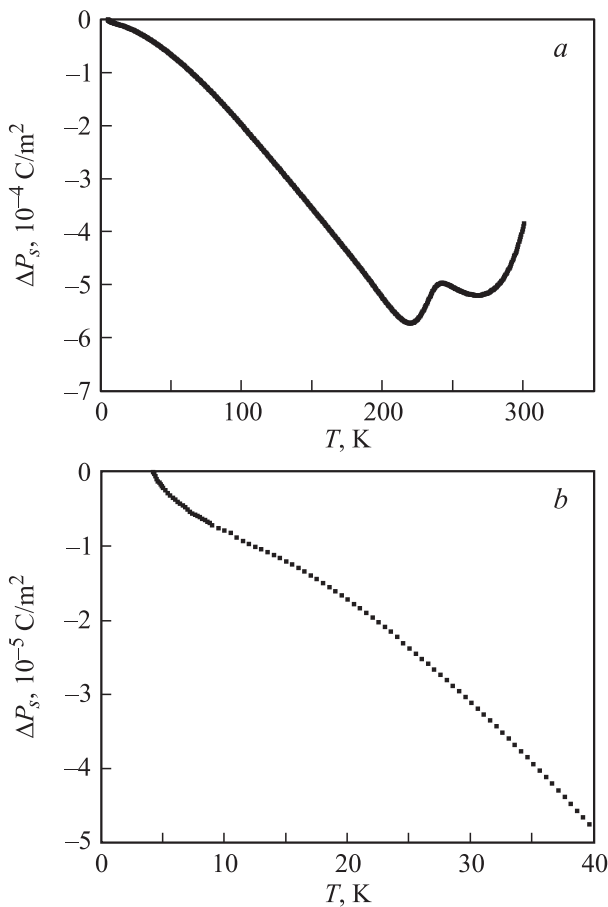


Рис. 6. Температурная зависимость спонтанной поляризации образца CdSe полярного среза при напряжении -100 В. $S = 46$ мм². *a, b* — разные масштабы температурной шкалы.

от внешнего воздействия. Слабое электрическое поле, снимаемое при $T = 4.2$ К, приводит к изменению зарядового состояния нестехиометричных образцов, сопровождаемому усилением аномалий, и возникновению вклада заряженных дефектов, объединяемых в разнообразных ассоциатах, которые должны обладать дипольными моментами. Не остается сомнения в том, что все эти аномалии связаны с изменением локальной симметрии отдельных фрагментов реальной структуры по сравнению со структурой идеального кристалла CdSe. Характер поведения зависимостей в области $T > 250$ К определяется возрастающим с T шунтирующим действием внутреннего сопротивления, которое проявляется более четко при внешнем воздействии.

Модель структуры идеального CdSe представлена на рис. 11, на котором выделен один из интересующих нас фрагментов структуры. Он образован двумя типами искаженных тетраэдров CdSe₄ и Cd₄Se, ориентированных вершинами вдоль полярного направления. Из тетраэдров можно сконструировать две подрешетки — АВ₄ и А₄В, дипольные моменты которых по условиям симметрии структуры вюрцита должны различаться не только по величине, но и по знаку. С другой стороны, в рамках кри-

сталлографического подхода [4,7] можно показать, что отклонение структуры CdSe от центральной симметрии следует описывать при помощи инвариантов, вытекающих из разложения полярного тензора 3-го ранга на

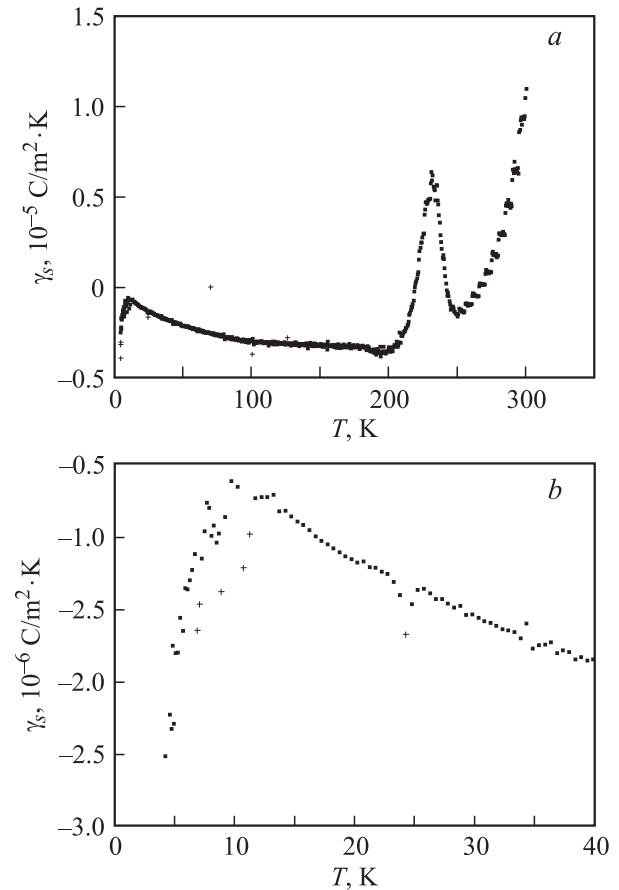


Рис. 7. Температурная зависимость пироэлектрического коэффициента образца CdSe полярного среза при напряжении -100 В. *a, b* — разные масштабы температурной шкалы.

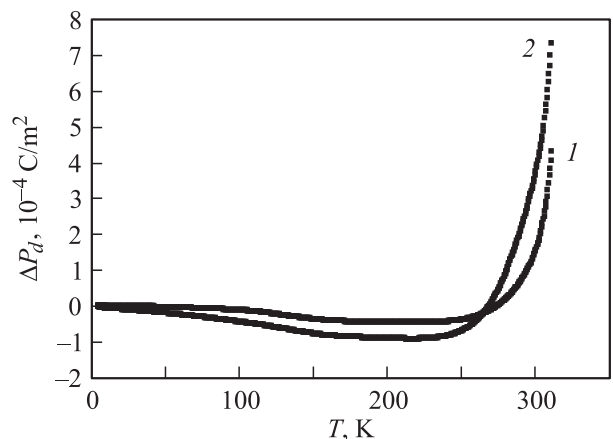


Рис. 8. Температурные зависимости деполяризации образца CdSe неполярного среза при отсутствии внешнего воздействия (1) и по истечении суток после снятия внешнего воздействия (2). $S = 38$ мм².

подпространства тензоров $L = 1, L = 2$ и $L = 3$ [11]. Так как для всех соединений типа вюрцита т.г. симметрии $6mm$, имеем только три отличных от нуля инварианта: P_1 и $-P_2$ из подпространства $L = 1, L = 2$ — пусто, из $L = 3$ — отличный от 0 коэффициент полностью симметричного тензора 3-го ранга G_{131} (септор по терминологии Shouten'a). Тогда спонтанная поляризация

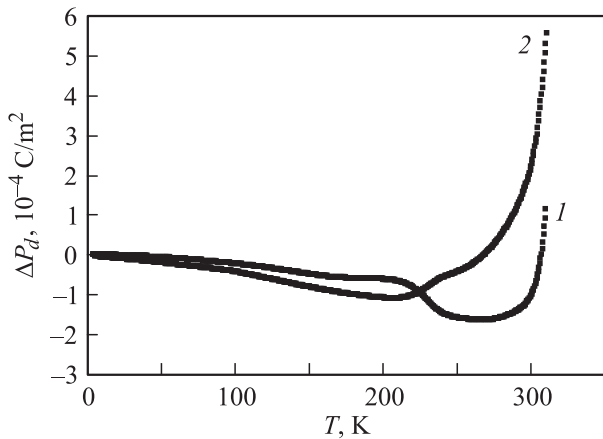


Рис. 9. Температурные зависимости деполяризации образца CdSe неполярного среза при напряжениях +100 (1) и -100 В (2). $S = 38 \text{ мм}^2$.

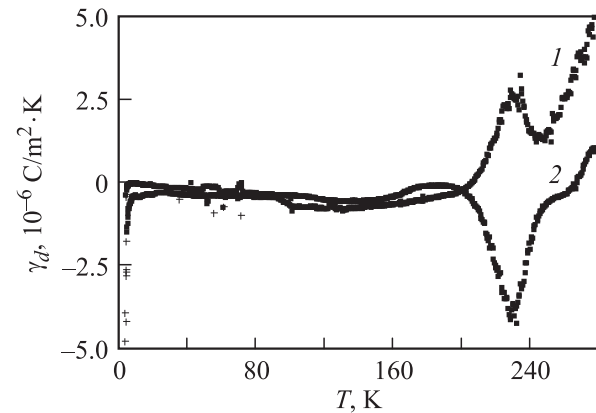


Рис. 10. Температурные зависимости производной $\partial P_d(T, \pm U)/\partial T = \gamma_d$ образца CdSe неполярного среза при напряжениях +100 (1) и -100 В (2). $S = 38 \text{ мм}^2$.

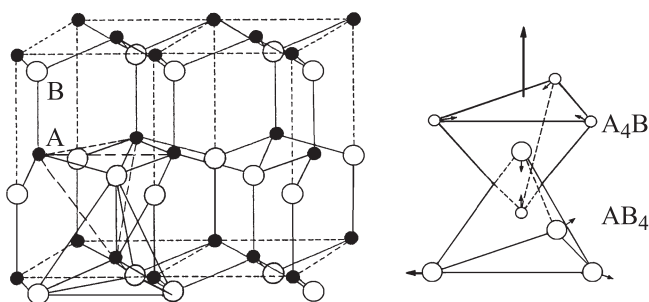


Рис. 11. Модель структуры кристаллов типа вюрцита и один из ее фрагментов. Стрелками показаны вероятные смещения атомов.

Значения пироэлектрических коэффициентов некоторых двухатомных кристаллов типа вюрцита, измеренных квазистатическим методом, и их сравнение с параметрами деформации структуры вдоль оси 6-го порядка (u) и объемом элементарных ячеек (V)

Кристалл	ZnO	BeO	CdS	CdSe	AlN
u ($T \approx 300 \text{ К}$)	0.3826	0.3795	0.3775	0.3767	0.385
$\gamma_s, 10^{-6} \text{ Кл/м}^2$ ($T \approx 200 \text{ К}$)	-7.5	-2.0	-3.0	-3.5	-3.4
$V, \text{ \AA}^3$ ($T \approx 300 \text{ К}$)	47.6	61.8	99.7	112.0	41.7

кристаллов данного типа может быть выражена как сумма

$$P_s(T) = V^{-1} \Sigma \{ [d_3(A)] - [-d_3(B)] + k_{3,131} G_{131} \}$$

дипольных $d_3(A), -d_3(B)$ и общего оккупольного момента, являющегося разностью оккупольных моментов подрешеток А и В (здесь V — объем элементарной ячейки). Поэтому установить прямую связь между величиной пирокоэффициента и параметром $u = (a/c)^2$ [12], характеризующим деформацию выделенного на рис. 11 фрагмента структуры в полярном направлении, где a и c — параметры элементарной ячейки, не представляется возможным (см. таблицу).

Возникновение нестехиометрии в процессе роста и ее зависимость от внешнего воздействия приводят к изменению локальной симметрии отдельных фрагментов структуры. Так, возникновение вакансий в центре тетраэдров не изменяет их локальную симметрию; при этом величины дипольных моментов будут уже другими. Возникновение вакансий в основании тетраэдров приводит к понижению симметрии до примитивной т.г. 1, в которой три вектора поляризации ориентированы самым произвольным образом. К подобному понижению симметрии приводит вхождение межузельных атомов различной природы. На возможную дисторсию структуры однозначно указывают результаты измерений образцов неполярного среза, в которых изменение поляризации ΔP отрицательно до $\sim 200 \text{ К}$.

При отсутствии внешнего воздействия зависимости $\Delta P(T)$ для неполярного среза практически повторяют аналогичную зависимость образца z -среза: для $T \approx 200 \text{ К}$ величины $\Delta P_s(T)$ и $\Delta P(T)$ различаются на порядок, а при $T > 270 \text{ К}$ характеризуются возрастающим вкладом проводимости образца. Внешнее воздействие приводит к изменению зависимостей только в области $T > 200 \text{ К}$. Наиболее ярко эти изменения проявляются на зависимостях пироэлектрического коэффициента от T (рис. 10). Из приведенных результатов можно видеть, что до 200 К эффективные значения пироэлектрического коэффициента γ отрицательны; при $T = 236 \text{ К}$ имеет место зависимость аномалий от знака

внешнего воздействия. Если сравнить размах этих аномалий в образцах разных срезов, то получаем $6.7 \cdot 10^{-6}$ и $8.4 \cdot 10^{-6}$ Кл/м² · К (для y - и z -среза) соответственно. Данный факт означает, что в кристалле CdSe имеет место макроскопическое объединение ассоциатов с участием кислорода в кластер, ориентированный под углом $\sim 39^\circ$ относительно полярного направления. Как видно из сравнения данных экспериментов, переориентации части ассоциатов, образующих кластер, не происходит.

5. Заключение

Представленные выше результаты измерений на образцах CdSe наряду с уже опубликованными (ZnO, AlN [6], KTiOPO₄ [4]) и с учетом уже хорошо известных данных [1] позволяют надеяться на прогресс в решении проблемы дефектообразования при выращивании практически идеальных пироэлектриков. Наши данные свидетельствуют об уменьшении концентрации собственных дефектов в ряду AlN, CdSe и ZnO в соответствии с понижением температуры их выращивания, что не противоречит хорошо известному факту. Применение слабых электрических полей в процессе изучения суммарного пироэффекта расширяет возможности пироэлектрических методов, позволяющих выявить, как нам представляется, ассоциаты кислорода с собственными дефектами двухатомных пироэлектриков. Однако для подтверждения вышесказанного предположения необходимы дополнительные исследования образцов, прошедших предварительную аттестацию.

Данная работа выполнена при поддержке гранта № 16.513.11.3144 Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] T. Taguchi, V. Raj. *Prog. Cryst. Growth Characterization*, **6** (2), 103 (1983).
- [2] C. Bucci, R. Fieshi, G. Guidi. *Phys. Rev.*, **148** (2), 816 (1966).
- [3] Yu.V. Shldin, R. Poprawski. *J. Phys. Chem. Sol.*, **51** (2), 101 (1990).
- [4] Ю.В. Шалдин, С. Матяясик, Н.Е. Новикова, М. Цейтлин, Е. Можаяев, М. Рот. *Кристаллография*, **55** (6), 1072 (2010).
- [5] V. Swaminathn, L.C. Greene. *Phys. Rev. B*, **14**, 5351 (1976).
- [6] Ю.В. Шалдин, С. Матяясик. *ФТП*, **45** (9), 1159 (2011).
- [7] Ю.В. Шалдин, S. Matyjasik, M.X. Рабаданов, N. Angert, M. Roth, M. Tseitlin. *ФТТ*, **48** (5), 858 (2006).
- [8] F. Kröger. *Chemistry of Imperfect Crystals* (North-Holland Publ., Company Amsterdam, 1964).
- [9] А.А. Давыдов, В.Н. Ермолаев, С.В. Неустроев, Л.П. Павлова. *Неорг. матер.*, **28**, 42 (1992).
- [10] D. Berlincourt, H. Jaffe, L. Shiozawa. *Phys. Rev.*, **129**, 1009 (1963).
- [11] J.A. Schouten. *Tensor analysis for physicists* (Clarendon Press, Oxford, 1951).
- [12] S.L. Mair, Z. Barnea. *Acta Crystallogr.*, A **31**, 201 (1975).

Редактор Л.В. Шаронова

Pyroelectric properties of wide-gap semiconductor CdSe at low temperatures

Yu.V. Shaldin, S. Matyjasik*, A.A. Davydov⁺, N.V. Zhavoronkov⁺

Institute of Crystallography,
Russian Academy of Sciences,
119333 Moscow, Russia

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

⁺ Scientific-Research Institute of Materials,
124640 Moscow, Russia

Abstract Measurements of spontaneous polarization in the temperature range 4.2–300 K for CdSe nonstoichiometric samples grown by sublimation method at 1423 K and annealed in selenium vapor have been made. Using these data, temperature dependences of pyroelectric coefficient in CdSe have been calculated. Anomalies in the ranges $T < 10$ K and above 210 K have been revealed. Samples nonstoichiometric change caused by weak electric field has resulted in anomalies enhancement and in appearance of the new anomaly at $T = 236$ K. As a rule, the anomalies at $T < 10$ K and 236 K depend on polarity of external action. The sample intrinsic conductivity bypassing effect occurs only in the range 250–300 K. Nonpolar cut sample investigations lead to somewhat unexpected results: anomalies persist, but their values decrease substantially. Within the frame of crystallophysical approach, attempts have been made in order to explain the anomalies observed below 250 K both as connected to associates, having dipole moment, and due to transformation of associates with oxygen participation in aggregations of cluster type, total dipole moment orientation of which does not coincide with polar direction of ideal crystal.