

## Неаддитивная фотопроводимость и индуцированные состояния кристаллов селенида цинка

© В.П. Мигаль

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ»,  
61070 Харьков, Украина

(Получена 10 января 2001 г. Принята к печати 15 февраля 2001 г.)

Распределение ростовых дефектов разных типов, возникающих в кристаллах селенида цинка при выращивании из расплава в существенно неравновесных условиях, определяет различные, но взаимосвязанные метастабильные состояния образцов из разных областей слитка. Установлены характеристические признаки диэлектрического отклика этих состояний, а также состояний, индуцированных внешним воздействием.

Массивные кристаллические слитки селенида цинка (диаметром более 50 мм), выращенные из расплава в существенно неравновесных условиях, содержат многообразие типов ростовых дефектов, создающих остаточные напряжения. Они формируют сложное напряженно-деформированное состояние кристалла, своеобразным "штрих-кодом" которого является спектр упругих собственных колебаний [1]. Они также приводят к возникновению новых степеней свободы кристалла как колебательной системы, вследствие чего количество низкочастотных собственных упругих колебаний в спектре увеличивается с ростом плотности ростовых дефектов в образце [2]. Эти особенности механических свойств данных кристаллов позволяют отнести их к диссипативным структурам, которые могут находиться в различных метастабильных состояниях [3]. С другой стороны, в спектрах собственных колебаний образцов одной и той же формы, изготовленных из одного слитка, выявлены одинаковые частоты некоторых мод колебаний и другие общие признаки. Следовательно, можно предположить, что образцы, изготовленные из различных частей слитка, находятся в различных, но взаимосвязанных метастабильных состояниях. При этом в отдельных образцах слитка, как правило, обнаруживаются аномалии физических свойств. К ним можно отнести и оптическую сенсibilизацию новых полос в спектре стационарной фотопроводимости при монохроматической подсветке из области возбуждения или излучения фотолуминесценции, что представляет научный и практический интерес [4].

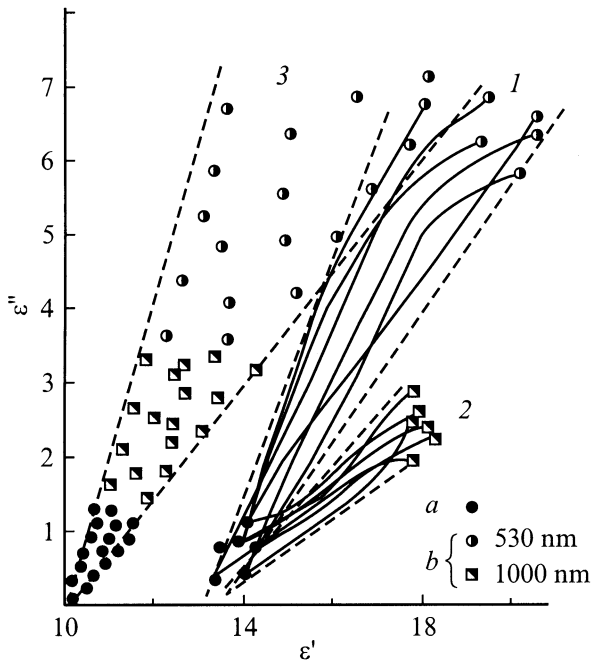
Большинство кристаллов  $A^{II}B^{VI}$  являются высокоомными пьезоэлектриками, чувствительными к различным внешним воздействиям, в которых упругие поля ростовых дефектов обуславливают область дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*$  релаксационного типа [5]. Дальнейшие исследования в этом направлении показали, что величина  $\varepsilon^*$ , измеренная на частоте  $f_0$ , обратно пропорциональной наиболее вероятно времени релаксации, весьма чувствительна к внешним воздействиям. Так, ее изменения при фотовозбуждении (длина волны  $\lambda$ ) или нагреве (температура  $T$ ), представленные в фазовой плоскости в виде диаграмм  $\varepsilon^*(\lambda)$  и  $\varepsilon^*(T)$ , интегрально отображают самосогласованные

изменения внутренних упругого и электрического полей кристаллов  $A^{II}B^{VI}$  [6–8]. Все это позволяет рассматривать такой кристалл как систему, в которой характер взаимосвязей между электрической, упругой и электронной подсистемами определяется условиями роста и посткристаллизационного охлаждения. Тогда изменения  $\varepsilon^*$  в фазовой плоскости при некотором внешнем воздействии  $F$  можно рассматривать как последовательность индуцированных состояний кристалла, через которые он проходит, адаптируясь к этим воздействиям. Очевидно, что в диаграммах  $\varepsilon^*(F)$  содержится обширная информация о системе "реальный кристалл", для расшифровки которой необходим системный подход к анализу диэлектрического отклика данных кристаллов. В рамках такого подхода представляется интересным определить, какие характеристические признаки диэлектрического отклика интегрально отображают метастабильное состояние различных кристаллов селенида цинка, что и явилось основной целью данной работы.

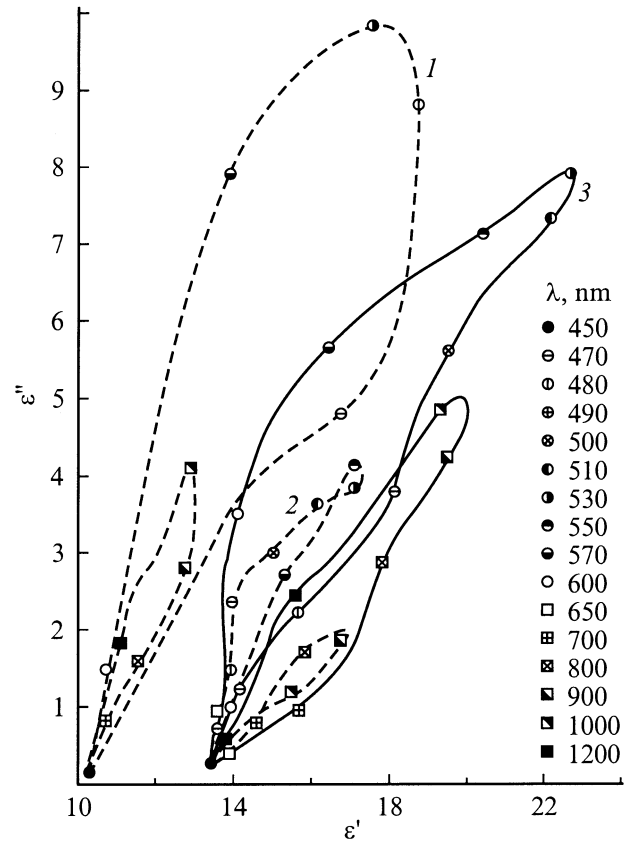
Исследовались образцы специально не легированных кристаллов селенида цинка, изготовленные из слитков диаметром более 50 мм, выращенных из расплава под высоким давлением аргона. Ростовые дефекты исследовали методом фигур травления, а также теневым и оптико-поляризационным методами. На противоположные грани образцов, имеющих размеры  $10 \times 10 \times 3$  и  $6 \times 6 \times 2$  мм<sup>3</sup>, были нанесены индий-галлиевые контакты. Вещественную ( $\varepsilon'$ ) и мнимую ( $\varepsilon''$ ) части комплексной диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon^*$ ) образцов измеряли в диапазоне частот  $10^2$ – $10^7$  Гц по емкостной методике. Совокупность образцов, изготовленных из одного слитка, была разделена на две группы. Отличительной чертой небольшого числа образцов, которые образовали первую группу, являлось возникновение при монохроматической подсветке новых полос в спектре стационарной фотопроводимости.

Типичными ростовыми дефектами, которые создают остаточные напряжения во всех образцах, являются планарные дефекты, а также ламели различной природы. Они видны в скрещенных николях на всех исследованных образцах в виде полос переменного двойного лучепреломления. Упругие поля таких дефектов порождают в пьезоэлектрическом кристалле пространственно неодно-

родное электрическое поле, которое определяет новый характер взаимосвязей между подсистемами идеального кристалла. Поэтому неудивительно, что корреляционный анализ диэлектрических параметров всех образцов, изготовленных из разных частей слитка, показал, что темновые значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon_T'$  и коэффициента диэлектрических потерь  $\epsilon_T''$  образцов второй группы, измеренные на частоте  $f_0 = 1$  кГц, хорошо коррелируют с плотностью ростовых дефектов. Так, несмотря на разброс этих параметров у образцов, соответствующие их значениям изображающие точки  $\epsilon_T^*$  на фазовой плоскости распределены в пределах выделенного штриховыми линиями сектора 3 на рис. 1. Как правило, плотность ростовых дефектов в образцах второй группы коррелирует со значениями модуля  $\epsilon_T^*$ . Оказалось, что совокупность точек  $\epsilon_\lambda^*$ , отображающих состояния образцов, индуцированные путем монохроматической подсветки, также расположена в пределах данного сектора. Установлено, что метастабильное состояние каждого образца, отображаемое точкой  $\epsilon_T^*$  в секторе фазовой плоскости, характеризуется также диаграммами  $\epsilon^*(\lambda)$  и  $\epsilon^*(\Phi_0)$ , где  $\Phi_0$  — интенсивность монохроматического света из области максимума примесной фоточувствительности. Для образцов данной группы эти диаграммы подобны. Типичный вид диаграммы  $\epsilon^*(\lambda)$  приведен на рис. 2 (кривая 1). Элементами подобия в них являются: соотношение длин дугообразных участков, соотношение площадей, охватываемых двумя частями диаграммы  $\epsilon^*(\lambda)$  и соответствующих двум спектральным полосам фоточувствительности. Примечатель-



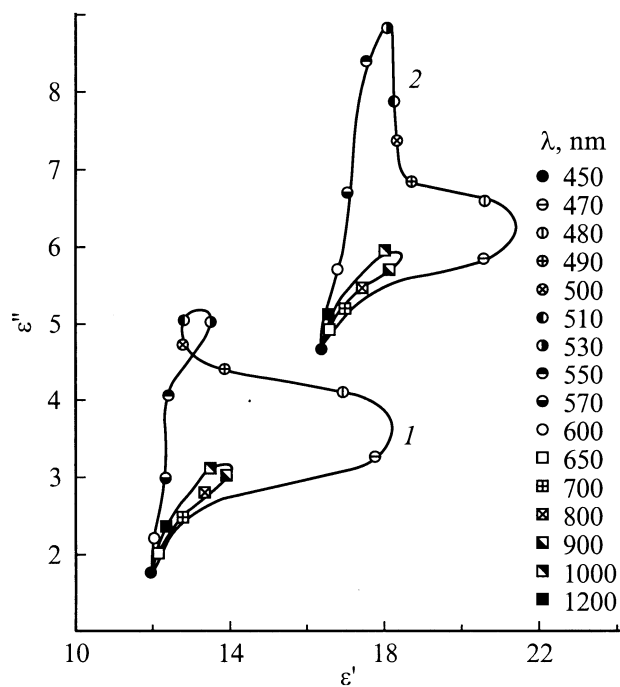
**Рис. 1.** Семейства диаграмм  $\epsilon^*(\Phi_0)$  для образцов первой группы (1, 2), а также распределение точек  $\epsilon^*(\Phi_0)$  для образцов второй группы (3) на фазовой плоскости.  $T = 293$  К.  $a$  —  $\epsilon_T^*$ ,  $b$  —  $\epsilon_\lambda^*$  при 530 и 1000 нм.



**Рис. 2.** Характерные диаграммы  $\epsilon^*(\lambda)$  для образцов второй группы (1) и образцов первой группы (2, 3).

но, что одна часть диаграммы как бы охватывает другую. При увеличении интенсивности фотовозбуждения или при дополнительной монохроматической подсветке вид диаграмм  $\epsilon^*(\lambda)$  существенно не изменяется. Следовательно, в секторе фазовой плоскости каждая из точек  $\epsilon_T^*$  отображает достаточно устойчивое метастабильное состояние, а их совокупность можно отнести к одному классу метастабильных состояний, в которых находятся все образцы второй группы.

Точки  $\epsilon_T^*$  в фазовой плоскости, которые соответствуют образцам первой группы, расположены на первый взгляд менее упорядоченно. Однако семейство диаграмм  $\epsilon^*(\Phi_0)$ , полученное при фотовозбуждении образцов из области максимумов примесной фоточувствительности (0.53 и 1.0 мкм), образует два сектора (см. рис. 1, кривые 1 и 2). Отметим, что характер этих диаграмм  $\epsilon^*(\Phi_0)$  подобен только при условии, что  $\Phi_0$  меньше некоторой критической интенсивности  $\Phi_{cr}$ , которая является индивидуальной характеристикой образца. Характерной особенностью диаграмм  $\epsilon^*(\lambda)$  этих образцов, вид которых представлен на рис. 2 (кривая 2), является разделение в фазовой плоскости двух частей диаграммы, соответствующих разным полосам фоточувствительности. Наиболее важной особенностью метастабильных состояний, в которых находятся образцы пер-



**Рис. 3.** Диаграммы  $\varepsilon^*(\lambda)$  для образцов первой группы, полученные при подсветке излучением с длиной волны 650 (1) и 530 нм (2).

вой группы, является изменение характера взаимосвязей между подсистемами кристалла при интенсивности возбуждения больше некоторой критической  $\Phi_{cr}$ , что проявляется в зависимости вида диаграмм  $\varepsilon^*(\lambda)$  от уровня возбуждения  $\Phi_0$ . Так, например, диаграммы  $\varepsilon^*(\lambda)$ , полученные при интенсивности меньше и больше критической, существенно разные (см. рис. 2, кривые 2 и 3). Отметим также, что при больших интенсивностях возбуждения диаграмма  $\varepsilon^*(\lambda)$  приобретает элементы подобия, характерные для образцов первой группы. Кроме того, при высокой интенсивности возбуждения диаграммы  $\varepsilon^*(\lambda)$  образцов обеих групп имеют область перекрытия, что можно рассматривать как возможность индуцировать одинаковые состояния в образцах разных групп (см. рис. 1 и 2). Установлено, что изменения вида диаграмм  $\varepsilon^*(\lambda)$  происходят также при воздействиях на образцы первой группы внешнего смещающего электрического поля или одноосного сжатия  $P = 25 \text{ кГ/см}^2$  в направлении [111]. Следовательно, диаграммы  $\varepsilon^*(\lambda)_F$ , полученные при дополнительных воздействиях  $F$ , также могут служить характеристическими признаками метастабильного состояния кристалла. По-видимому, метастабильные состояния, сформированные в образцах первой группы в процессе роста, представляют собой состояния с "замороженными" в процессе посткристаллизационного охлаждения взаимосвязями между некоторыми подсистемами. Тогда обнаруженную при увеличении интенсивности фотовозбуждения тенденцию к переходу образцов первой группы из одного класса состояний в

другой можно рассматривать как восстановление этих взаимосвязей — ведь образцы первой группы в индуцированном состоянии имеют часть характеристических признаков метастабильных состояний образцов второй группы.

В рамках данных представлений влияние интенсивной дополнительной монохроматической подсветки из области излучения или возбуждения люминесценции кристалла (0.65 и 0.53 мкм), интенсивность которой  $\Phi_\lambda > \Phi_{cr}$ , можно рассматривать как перевод образцов первой группы в новые индуцированные состояния. Их характеристическим признаком является ярко выраженная зависимость диаграмм  $\varepsilon^*(\lambda)$  от длины волны интенсивной подсветки (см. рис. 3, кривые 1 и 2). Отметим, что эти состояния характеризуются появлением новых полос в спектре фоточувствительности.

Очевидно, вследствие влияния существенно неравновесных условий роста в определенных областях слитка селенида цинка возникают особые структурные образования, порожденные многофакторными неравновесными условиями роста. Поэтому можно предположить, что классы метастабильных состояний образцов первой и второй групп различаются характером распределения сложных центров, ответственных за фоточувствительность. В кристаллах первой группы они распределены неоднородно по областям, которые существенно отличаются напряженно-деформированным состоянием, вследствие чего изменяется характер взаимосвязей между подсистемами кристалла при взаимосогласованной перестройке внутренних полей под влиянием внешнего воздействия. В частности, очевидно, некоторые взаимосвязи между подсистемами "заморожены" и существует своя иерархия взаимосвязей между подсистемами кристалла. Тогда неравновесные носители заряда, экранируя внутреннее электрическое поле, восстанавливают естественное для большинства кристаллов селенида цинка характер взаимосвязей между подсистемами. Все это, на наш взгляд, свидетельствует о незавершенности релаксационных процессов при росте кристаллов в существенно неравновесных условиях и подтверждает индивидуальный характер формирования взаимосвязей между подсистемами кристалла в образцах первой группы.

Высказанные выше предположения частично подтверждаются результатами исследования влияния давления и смещающего электрического поля на полосы переменного двойного лучепреломления. Оказалось, что только в образцах первой группы происходит перестройка в сложной картине полос при одноосном сжатии кристалла до  $25 \text{ кГ/см}^2$  вдоль направления [111]. При этом наблюдается: а) появление новых полос, б) объединение полос или их расщепление, в) при увеличении величины сжатия уменьшается яркость отдельных полос вплоть до их исчезновения. С помощью компенсатора Рэлея установлено, что некоторые прослойки поворачивают плоскость поляризации, т. е. являются оптически активными. С помощью нематических жидких кристаллов установлено, что отдельные прослойки отличаются сопроти-

влением. Все это, а также диаграммы  $\varepsilon^*(\lambda)$  и  $\varepsilon^*(\Phi_0)$  позволяют рассматривать кристаллы первой группы как гетерогенные системы, которым присуща неаддитивная фотопроводимость.

При комбинированном избирательном воздействии на различные подсистемы кристалла оказалось возможным индуцировать и другие состояния, характеристические признаки которых подобны наблюдаемым в образцах, обладающих другими аномалиями фотоэлектрических свойств. При этом наиболее эффективным методом формирования качественно новых метастабильных состояний является акустическая обработка образца переменным электрическим квадрупольным полем [9] в сочетании с интенсивной дополнительной подсветкой и нагревом.

Таким образом, унаследованные при росте кристалла в существенно неравновесных условиях типы, плотность и распределение ростовых дефектов формируют в слитке две совокупности взаимосвязанных метастабильных состояний, которые различаются характером диэлектрического отклика на внешние воздействия. Именно поэтому предложенные в работе характеристические признаки состояния системы "реальный кристалл" позволяют установить характер взаимосвязей между подсистемами кристалла и выбрать оптимальные методы их обработки.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований при Министерстве образования и науки Украины.

## Список литературы

- [1] В.К. Комарь, В.П. Мигаль, О.Н. Чугай. Неорг. матер., **34**, 800 (1998).
- [2] A.S. Gerasimenko, V.K. Komar, V.P. Migal, O.N. Chugai. Functional Mater., **4**, 392 (1997).
- [3] А.В. Гуревич, Р.Г. Минц. УФН, **142**, 161 (1984).
- [4] J.G. Gavrikova, V.P. Migal, A.L. Rvachev. Phys. St. Sol. (a), **37**, K21–K24 (1976).
- [5] В.П. Мигаль, А.Л. Рвачев, О.Н. Чугай. ФТП, **19**, 1517 (1985).
- [6] Ю.А. Загоруйко, В.К. Комарь, В.П. Мигаль, О.Н. Чугай. Функцион. материалы, **1**, 135 (1994).
- [7] Ю.А. Загоруйко, В.К. Комарь, В.П. Мигаль, О.Н. Чугай. ФТП, **29**, 1065 (1995).
- [8] Ю.А. Загоруйко, В.К. Комарь, В.П. Мигаль, О.Н. Чугай. ФТП, **30**, 1046 (1996).
- [9] И.А. Клименко, В.П. Мигаль. Письма ЖТФ, **25**, 24 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

## Nonadditive photoconductivity and induced states of zinc selenide crystals

V.P. Migal

N.E. Zhukovsky National Aerospace University,  
61070 Kharkov, Ukraine

**Abstract** A distribution of as-grown defects of different types peculiar to zinc selenide crystals grown from the melt under essentially nonequilibrium conditions determines different but interrelated metastable states of samples of different parts of an ingot. Characteristics of dielectric response of these states as well as of those induced by external action are determined.