

# Трансформация дефектной структуры и электрофизических свойств кристаллов селенида цинка под влиянием переменного электрического поля

© В.П. Мигаль,<sup>1</sup> М.А. Ром,<sup>2</sup> О.Н. Чугай<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского (ХАИ),

61070 Харьков, Украина

<sup>2</sup> Научно-технологический концерн „Институт монокристаллов“, НАН Украины,

61070 Харьков, Украина

e-mail: kaf505@xai.edu.ua

(Поступило в Редакцию 11 февраля 2003 г.)

Исследованы изменения совершенства структуры и электрофизических свойств кристаллов ZnSe под воздействием сильного переменного электрического поля промышленной частоты. Установлено, что такое воздействие на кристалл приводит к трансформации дефектной структуры и диэлектрических параметров. Последние приобретают иную зависимость от температуры и длины волны фотовозбуждения. Наблюдаемые изменения обусловлены процессами ионной проводимости, связанными с локальными аномалиями электрической и упругой подсистем кристалла.

## Введение

Исследование влияния внешних воздействий на свойства твердых тел представляет несомненный интерес как с точки зрения понимания происходящих при этом процессов, выяснения механизмов наблюдаемых явлений, так и с точки зрения управления физическими свойствами. Несмотря на многочисленные исследования электрофизических свойств различных материалов, вопросы, связанные с влиянием сильных электрических полей на структуру и свойства реальных кристаллов, относятся к малоизученным; во всяком случае авторам неизвестны работы, относящиеся к кристаллам типа  $A^{IV}B^{VI}$ . Настоящее исследование является попыткой частично восполнить этот пробел.

## Образцы и методы исследования

Образцами для исследования служили пластины толщиной 5...6 мм, выколотые по плоскостям спайности (110) из массивных кристаллов ZnSe. Последние были выращены из расплава под высоким давлением аргона. Площадь поверхности сколов составляла 500...700 мм<sup>2</sup>. К этим поверхностям в течение 8 ч прикладывалось переменное электрическое поле (ПЭП) промышленной частоты, напряженность которого достигала  $4 \cdot 10^4$  В/см.

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg} \delta$  измерялись в области частот  $f = 10^2 \dots 10^4$  Гц с помощью стандартных мостов переменного тока Р571 и Р589.

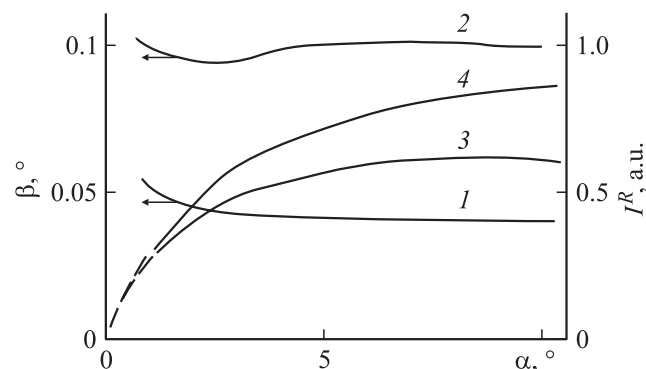
Исследование совершенства структуры проводилось методами рентгенографии. Съемка кривых дифракционного отражения (КДО) осуществлялась в  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении. Использовались как симметричные отраже-

ния (220) и (440), которые не уширяются под влиянием дефектов упаковки (ДУ), так и рефлексы типа (111), чувствительные к ДУ при условии, что  $h + k + l = 3N \pm 1$ , где  $N = 0, 1, 2, \dots$  [1].

Если кристалл ZnSe представляет собой полисинтетический двойник, то на его стереографической проекции (110) появятся следы двух дополнительных плоскостей (111). Наклон образца и его вращение вокруг нормали к поверхности позволяют получить КДО всех четырех рефлексов (111). По их относительной интенсивности можно судить о концентрации индивидуумов той или иной ориентации, в то время как интегральная ширина КДО  $\beta = I^R/I^m$  ( $I^R$  — интегральная интенсивность КДО,  $I^m$  — интенсивность в максимуме) отражает степень разориентации мозаичных блоков и концентрацию ДУ. Использование описанной в [2] геометрии съемки, которая заключается во вращении кристалла вокруг вектора дифракции в асимметричном брэгговском случае, позволяет варьировать толщину анализируемого слоя. При углах скольжения рентгеновского пучка  $\alpha \approx 1^\circ$  освещается значительная поверхность образца, что позволяет получить аналог топограммы двойниковой структуры, применяя сканирование детектора излучения с узкой щелью.

## Полученные результаты

Рентгеновские исследования показали, что под действием ПЭП происходит ухудшение совершенства структуры образцов ZnSe. Это проявляется в увеличении величин  $I^R$  и  $\beta$  в среднем по всем рефлексам (111). В отдельных случаях величина  $I^R$  возрастает на 60%, а  $\beta$  — на 160% по сравнению с исходными значениями. Зависимости  $I^R(\alpha)$  и  $\beta(\alpha)$ , характеризующие распределение этих величин по глубине анализируемого



**Рис. 1.** Зависимость параметров  $\beta$  и  $I^R$  (без поправок на геометрическое размытие первичного пучка) КДО от угла скольжения первичного пучка к поверхности  $\alpha$ . 1, 3 и 2, 4 получены в исходном состоянии кристалла и после действия ПЭП соответственно. ZnSe (110), рефлекс (111),  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение.

слоя, показаны на рис. 1. Однако если сравнивать иные рефлексы (111), то изменения  $I^R$  и  $\beta$  носят немонотонный характер, что позволяет говорить о конкурирующих процессах рождения и аннигиляции дефектов как в приповерхностном слое  $1 \dots 5 \mu\text{m}$ , так и в слоях  $20 \dots 30 \mu\text{m}$ , доступных для анализа в  $\text{Cu}$ -излучении. Наряду с появлением новых ДУ  $2\theta$ -сканирование позволило обнаружить миграцию двойниковых прослоек, которая проявляется в смещении пиков и перераспределении интенсивности отражения отдельных индивидуумов, образующих полисинтетический двойник, как показано на рис. 2.

Трансформации дефектной структуры исследованных кристаллов под влиянием ПЭП сопутствуют изменения их электрофизических свойств: возрастают низкочастотные значения  $\varepsilon'$  (до 50%) и  $\text{tg } \delta$  (до 120%). При этом изменяется ход температурной зависимости данных параметров (рис. 3), но сохраняется слабовыраженный характер их частотной зависимости в указанном выше диапазоне частот.

В результате воздействия ПЭП происходят изменения фотоэлектрических свойств кристаллов селенида цинка, охватывающие всю спектральную область фоточувствительности. Как правило, наблюдается смещение не только собственного ( $\lambda_{m1} = 0.470 \dots 0.485 \mu\text{m}$ ), но и примесного ( $\lambda_{m2} = 0.535 \dots 0.575 \mu\text{m}$ ) максимумов спектральной зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента диэлектрических потерь  $\varepsilon'' = \varepsilon' \times \text{tg } \delta$  (рис. 4 и 5 соответственно). Однако более отчетливо особенности фотодиэлектрического эффекта в исследуемом образце обнаруживаются в зависимостях  $\varepsilon'(\lambda)$  и  $\varepsilon''(\lambda)$ , представленных в виде диаграммы в комплексной плоскости [3]. Отдельные дугообразные или линейные участки диаграммы соответствуют группам релаксаторов, определяемым конфигурацией внутренних электрических полей и распределением неравновесных носителей по объему кристалла. Как показали наши опыты, под влиянием ПЭП изменилась последователь-

ность дугообразных и линейных участков указанной диаграммы, а также соответствующие их границам длины волн (рис. 6).

## Дискуссия

Все образцы, подвергнутые воздействию переменного электрического поля, изначально характеризовались высокой концентрацией двойниковых границ, плотностью дислокаций и дефектов упаковки, которые существенно уширяют КДО как на симметричных (220), так и на асимметричных (111) рефлексах. Перечисленные дефекты образовались в процессе роста и последующего остывания кристаллического слитка. Ведущая роль в этом процессе, по всей видимости, принадлежала термоупругим напряжениям, неоднородное распределение которых при остывании породило неоднородное поле остаточных механических напряжений. По ряду причин, в том числе вследствие пьезоэлектрического эффекта, в кристалле также возникли крупномасштабные флуктуации электрического потенциала (внутреннее электрическое поле). Заметим, что из-за большой ширины запрещенной зоны ( $E_g = 2.6 \text{ eV}$ ) эти флуктуации не экранируются свободными носителями при температуре опыта.

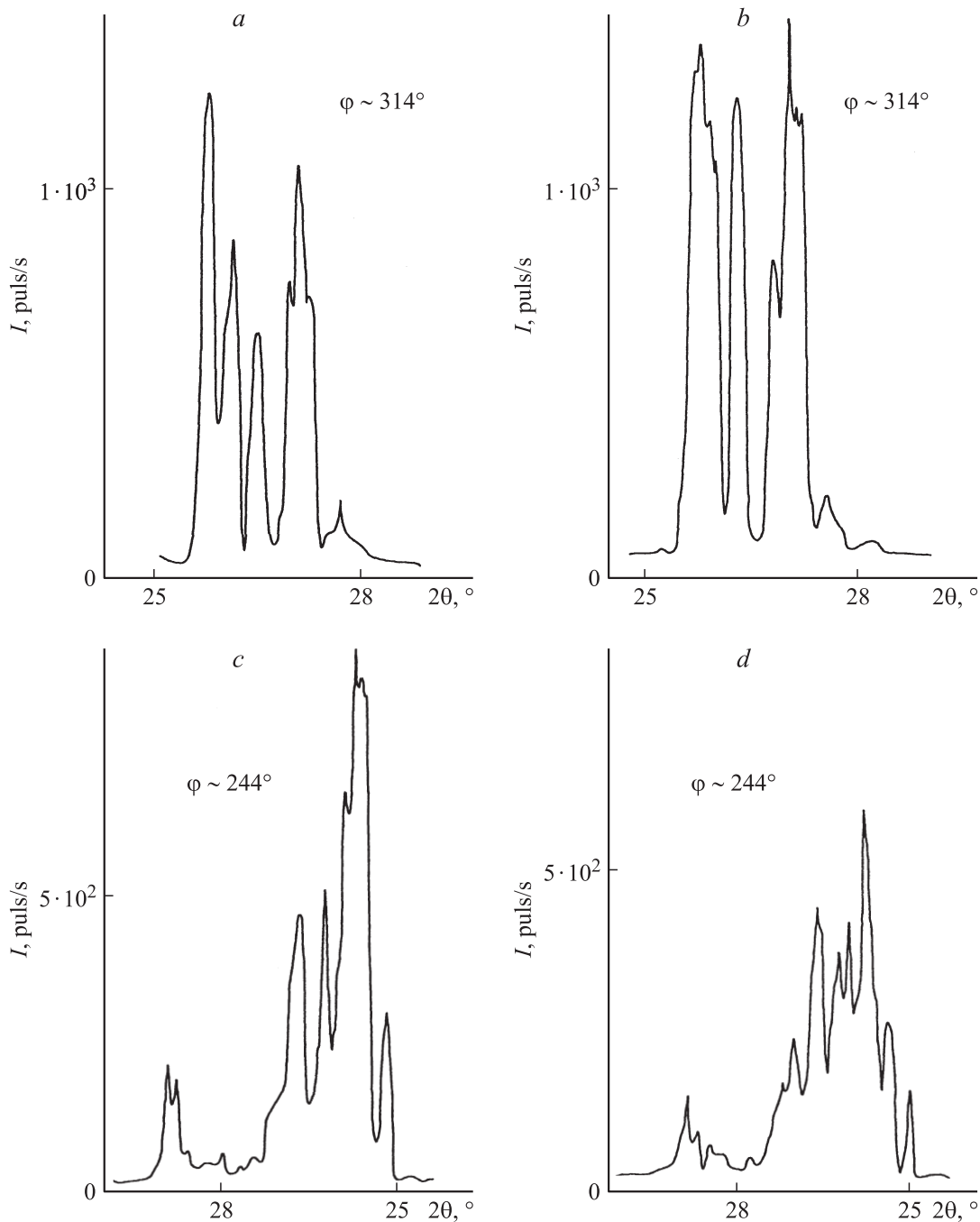
Диссипация энергии ПЭП на пределе электрической прочности сопровождается целым рядом взаимообусловленных процессов, связанных с переносом заряда и вещества (ионный ток). Эти процессы приводят к увеличению общего беспорядка в системе, включая возрастание дефектности кристалла. Поскольку дефекты структуры оказывают определяющее влияние на указанные процессы, то и количественные „последствия“ воздействия ПЭП (остаточные изменения упругой и электрической подсистем) должны отличаться для разных образцов. Однако общим для исследованных образцов является существенное влияние на процессы локальных аномалий электрической и упругой подсистем.

Так, в случае миграции межузельных ионов частота перескоков иона из одного положения равновесия в другое дается выражением [4]

$$\omega = \nu \exp(-\Delta g/kT),$$

где  $\nu$  — частота колебаний иона,  $\Delta g$  — свободная энергия активации по Гиббсу,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

Существующие вблизи неоднородности упругое и электрическое поля, оказывая влияние на  $\Delta g$ , могут обусловить увеличение частоты перескока иона в определенном направлении. Результатом этого явится перемещение иона (возможно, посредством нескольких прыжков) в положение, характеризуемое значительно большим значением  $\Delta g$  в любом из направлений. По существу речь идет о захвате иона дефектом-ловушкой, приводящем к изменению конфигурации последнего. Заметим, что все иные физические процессы, связанные



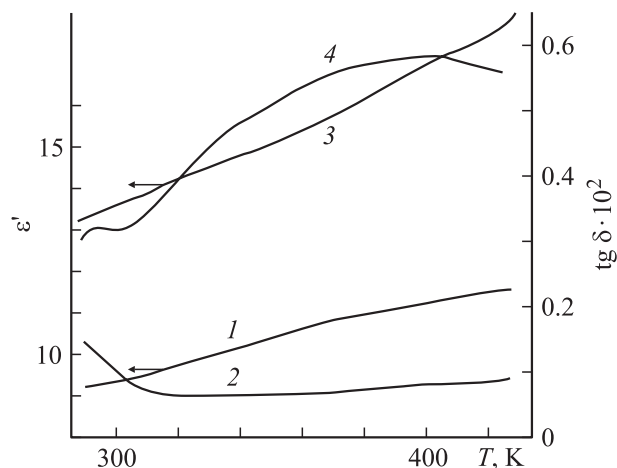
**Рис. 2.** Дифракционная картина двойников в ZnSe (110), рефлексы (111). Кристалл неподвижен,  $\alpha \approx 1^\circ$ , сканирование детектором излучения (шкала углов  $2\theta$ ). Системы прослоек *a*, *c* и *b*, *d* в исходном состоянии кристалла и после действия ПЭП соответственно.  $\varphi$ -отсчет углов по шкале приставки ГП-14,  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение.

с перемещением ионов, будь то диффузия в условиях влияния поля упругих напряжений [5], электрического поля [6] или передача энергии по эстафетному механизму [7], тоже обуславливают трансформацию дефектной структуры. Перемещение двойниковых границ не покажется маловероятным, если отказаться от представлений об атомарно гладкой поверхности, разделяющей индивидуумы. Действительно, косой шлиф к плоскости (111), перпендикулярной оси двойникового [111],

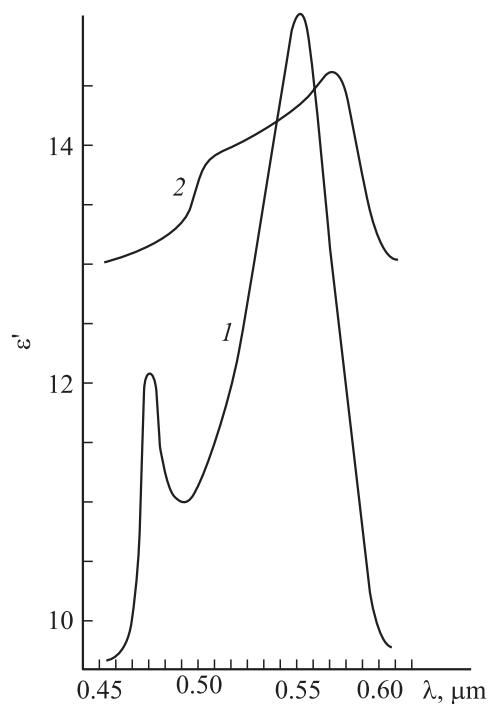
позволил выявить криволинейные (т.е. ступенчатые) выходы двойниковых границ на поверхность.

Различие дефектной структуры, внутренних электрического и упругого полей в кристаллах селенида цинка придает, как уже отмечалось, индивидуальный характер изменениям их свойств под влиянием ПЭП. При этом общим для всех образцов является увеличение коэффициента диэлектрических потерь и соответственно быстроты диссипации энергии переменного электрического

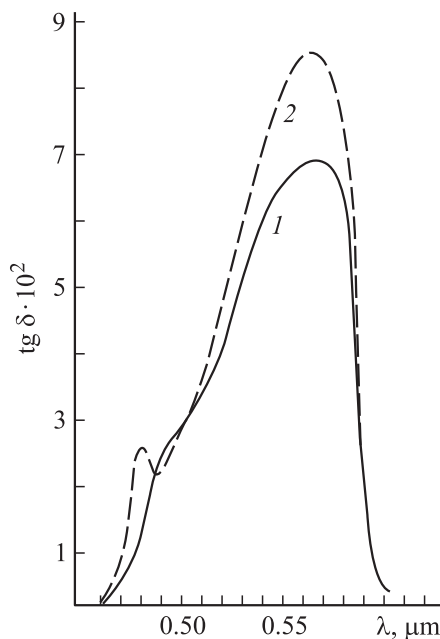
поля. Этот факт указывает на связь трансформации дефектной структуры с изменением электрофизических свойств, поскольку представляется естественным, что в увеличении структурного беспорядка будут возрастать и диэлектрические потери в кристалле. Рост диэлектрической проницаемости, более выраженный ход температурной зависимости коэффициента диэлектрических потерь, а также изменения спектральных зависимостей этих параметров отражают установившееся после внешнего воздействия новое состояние дефектной



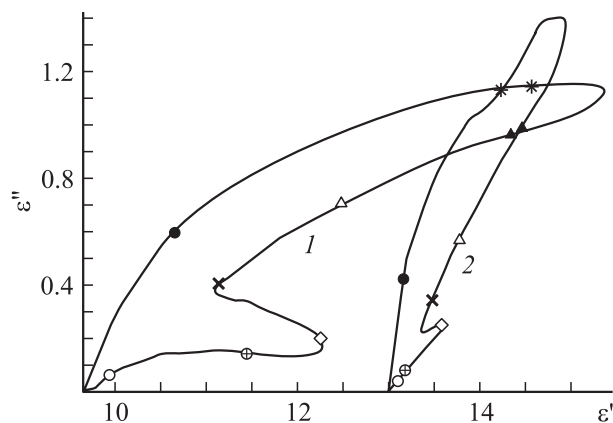
**Рис. 3.** Температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  в исходном состоянии кристалла и после действия ПЭП (1, 2 и 3, 4 соответственно).  $f = 1 \text{ kHz}$ .



**Рис. 4.** Спектральная зависимость  $\epsilon'$  в исходном состоянии кристалла и после действия ПЭП (1 и 2 соответственно).  $f = 1 \text{ kHz}$ .



**Рис. 5.** Спектральная зависимость  $\text{tg } \delta$  в исходном состоянии кристалла и после действия ПЭП (1 и 2 соответственно).  $f = 1 \text{ kHz}$ .



**Рис. 6.** Спектральные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в комплексной плоскости. 1 — до приложения ПЭП, 2 — после.  $f = 1 \text{ kHz}$ . Длина световых волн:  $\circ$  — 465,  $\oplus$  — 470,  $\diamond$  — 475,  $\times$  — 490,  $\triangle$  — 510,  $\blacktriangle$  — 530,  $*$  — 570 и  $\bullet$  — 590 nm.

структуры и внутренних полей. С этим состоянием связано возрастание числа уровней в запрещенной зоне кристалла и изменение энергии взаимодействия локализованных состояний. С осторожностью можно говорить, что новому состоянию соответствует иной фоновый спектр.

## Выводы

Воздействие сильного переменного электрического поля на кристаллы ZnSe приводит к трансформации дефектной структуры и, как следствие, к изменению широ-

кого спектра их физических свойств. Но именно участие разнообразных дефектов в трансформации структурного совершенства существенно затрудняет установление доминирующего механизма этого процесса. Остается также открытым важный вопрос о возможности завершения изменений дефектной структуры, поскольку в ряде опытов приложенное воздействие вызывало образование поверхностной проводящей пленки, которая, экранируя поле в объеме кристалла, прерывала преобразование его дефектной структуры.

## Список литературы

- [1] Вишняков Я.Д. Дефекты упаковки в кристаллической структуре. М.: Металлургия, 1970. 216 с.
- [2] Rom M.A., Chukanova I.N. // *Functional Materials*. 1999. Vol. 6. № 5. P. 915–919.
- [3] Загоруйко Ю.А., Комарь В.К., Мигаль В.П. и др. // *ФТП*. 1995. Т. 29. № 6. С. 1065–1069.
- [4] Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. М.: ИЛ, 1962. 222 с.
- [5] Кирсанов В.В., Кислицын С.Б., Кислицына Е.М. // *ЖТФ*. 1988. Т. 58. № 7. С. 1440–1442.
- [6] Кащеев В.А., Полуэктов П.П. // *ЖТФ*. 1991. Т. 61. № 1. С. 18–21.
- [7] Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966. 291 с.