

04
Влияние легирующих атомов Cr на диэлектрические свойства кристаллов ZnSe, выращенных из расплава

© О.Н. Чугай¹, А.С. Герасименко², В.К. Комарь², Д.П. Наливайко²,
С.В. Олейник¹, О.В. Подшивалова¹, С.В. Сулима², Т.Н. Новохатская¹

¹ Харьковский национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского,
Харьков, Украина

² НТК „Институт монокристаллов“ НАН Украины,
Харьков, Украина

E-mail: komar@isc.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 5 июня 2012 г.)

В низкочастотной области измерены частотные и температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости легированных Cr ($n_{Cr} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) кристаллов ZnSe, выращенных из расплава. Установлено, что такое легирование понижает неоднородность диэлектрических свойств и уровень потерь энергии переменного электрического поля в кристаллическом слитке. Влияние легирующих атомов на диэлектрические свойства объяснено образованием ассоциатов дефектов с участием этих атомов и собственных дефектов кристалла.

1. Введение

В последнее десятилетие резко возрос интерес к легированным Cr кристаллам семейства $A^{II}B^{VI}$ как активным средам лазеров среднего ИК-диапазона [1]. В связи с этим особое значение приобрели исследования оптической однородности указанных материалов [2,3], а также воздействия на них электрического поля как способа накачки лазеров [4]. Возможность такой накачки, очевидно, предопределяется электрическими свойствами кристаллов, зависящими от дефектов их структуры и неоднородностей. Хорошо известна связь этих особенностей структуры с методом и условиями выращивания кристаллов.

Рост из расплава под высоким давлением инертного газа является одним из основных способов получения объемных монокристаллов ZnSe, применяемых в оптических системах ИК-диапазона [5]. Однако для данного способа выращивания характерно отклонение состава кристалла от стехиометрического, изменяющееся по мере перемещения фронта кристаллизации [6]. Эта особенность состава, естественно, оказывает определяющее влияние на систему собственных дефектов в кристалле. Кроме того, при нормальной температуре указанные дефекты могут образовывать ассоциаты друг с другом и с легирующими примесями [7], что, безусловно, усложняет роль последних в формировании электрических свойств кристаллов. Поэтому представляет интерес исследовать влияние легирования атомами Cr на диэлектрические свойства образцов кристаллов ZnSe, изготовленных из различных частей выращенного из расплава слитка. Выполнение таких исследований и является целью настоящей работы.

Ранее [8] нами были исследованы диэлектрические свойства нелегированных кристаллов ZnSe, выращенных указанным методом в аналогичных условиях из того же сырья. Образцы были изготовлены из разных частей кристаллического слитка такого же размера. Полученные

в этом исследовании зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости ϵ^* образцов от их положения в слитке, а также от частоты электрического поля сравниваются в настоящей работе с аналогичными данными для легированных кристаллов.

2. Детали эксперимента

Метод и условия выращивания исследованных кристаллов, состав содержащихся в них фоновых примесей, а также особенности изготовления образцов и измерения действительной и мнимой частей их диэлектрической проницаемости описаны в работе [8]. Здесь же отметим, что легирование кристаллов осуществлялось введением в шихту оксида хрома Cr_2O_3 или чистого металлического Cr с последующей гомогенизацией расплава. По данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой концентрация легирующей примеси в различных образцах находится в интервале $(1.5-3.2) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, оптимальном с точки зрения создания лазеров на основе кристаллов ZnSe:Cr [9]. Легирование не изменило n -тип электропроводности, характерный для выращенных из расплава кристаллов селенида цинка [8,10].

3. Результаты и обсуждение

Отличительной чертой выращенных из расплава нелегированных кристаллов ZnSe является существенная зависимость величин ϵ' и ϵ'' не только от частоты электрического поля f , но и от положения образца в кристаллическом слитке. Эти зависимости для ориентации электрического поля перпендикулярно направлению роста слитка показаны на рис. 1. Видно, что при фиксированной частоте поля с переходом от образца к образцу, как правило, изменяются обе части ϵ^* ,

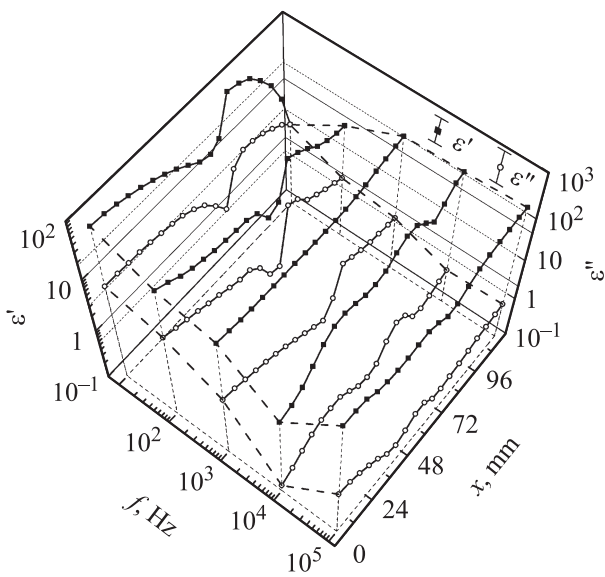


Рис. 1. Зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости кристаллов ZnSe от степени их удаленности от начала кристаллического слитка, измеренные при различных частотах электрического поля.

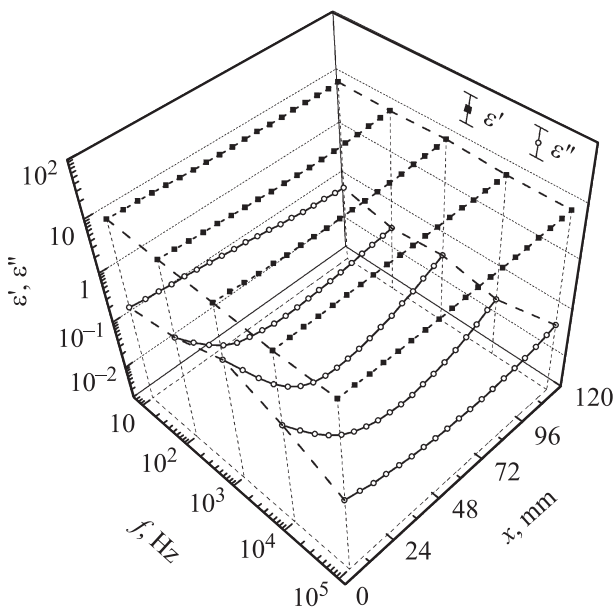


Рис. 2. Зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости кристаллов ZnSe:Cr от степени их удаленности от начала кристаллического слитка, измеренные при различных частотах электрического поля.

причем такие изменения, возрастая с уменьшением частоты, при самых малых ее значениях достигают десятков и более процентов. Наименьшее значение ϵ'' составляет ≈ 1 . Аналогичные зависимости для ϵ' и ϵ'' кристаллов ZnSe:Cr приведены на рис. 2. Как видно, образцам легированных кристаллов свойственна незначительная зависимость ϵ' не только от частоты, но и от их положения в кристаллическом слитке. Заметим,

что в данном случае значение указанной величины близко к известному для нелегированных кристаллов ZnSe (≈ 9 [11]). Хотя ϵ'' легированных кристаллов и зависит от частоты, а также от положения образца в слитке, эти зависимости выражены слабее, чем в случае нелегированных кристаллов (ср. рис. 1 и 2). Важно также, что указанная составляющая ϵ^* существенно меньше, чем для нелегированных кристаллов.

Характерной особенностью легированных кристаллов является также отсутствие заметной температурной зависимости ϵ' . Однако при этом ϵ'' экспоненциально быстро увеличивается с температурой. Для всех образцов такая зависимость характеризуется наличием нескольких энергий активации E_a , которые приведены

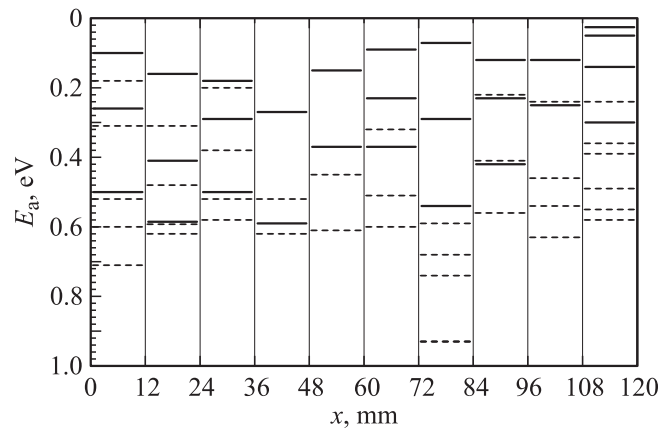


Рис. 3. Диаграмма энергий активации мнимой части диэлектрической проницаемости кристаллов ZnSe и ZnSe:Cr (штриховые и сплошные отрезки соответственно), удаленных на разные расстояния от начала кристаллического слитка ($f = 1$ kHz).

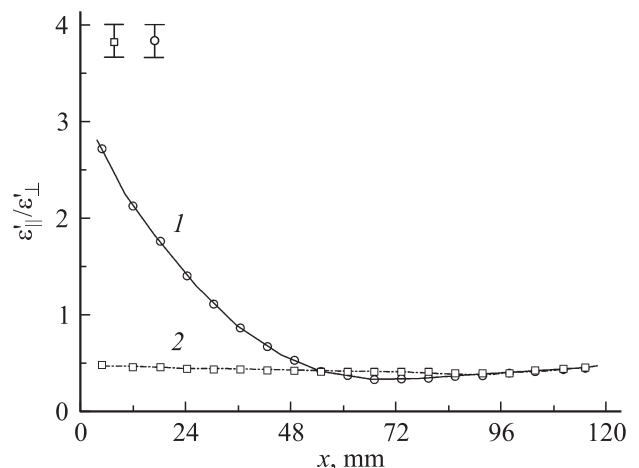


Рис. 4. Зависимости отношения действительных частей диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{||}/\epsilon'_{\perp}$ кристаллов ZnSe (1) и ZnSe:Cr (2) от степени их удаленности от начала кристаллического слитка, измеренные при частоте электрического поля 10 kHz. Величинам $\epsilon'_{||}$ и ϵ'_{\perp} соответствуют ориентации электрического поля параллельно и перпендикулярно направлению роста слитка.

на рис. 3. Здесь также представлены данные для нелегированных кристаллов ZnSe. Видно, что нелегированные и легированные кристаллы объединяет индивидуальный характер набора E_a для каждого образца. Вместе с тем содержащие легирующую примесь кристаллы отличаются меньшей величиной E_a для отдельного образца и более слабыми изменениями среднего значения этого параметра в пределах кристаллического слитка.

Важное свойство нелегированных кристаллов ZnSe состоит в анизотропии величин ϵ' и ϵ'' , при которой отношение их значений для направлений коллинеарного и перпендикулярного оси кристаллического слитка (т.е. $\frac{\epsilon'_{\parallel}}{\epsilon'_{\perp}} (\frac{\epsilon''_{\parallel}}{\epsilon''_{\perp}})$) зависит от степени удаленности образца от начала слитка и частоты электрического поля [8]. Эта особенность диэлектрических свойств присуща также легированным кристаллам. Однако в последнем случае указанные отношения значительно меньше зависят от положения образца в слитке. Это видно из рис. 4, на котором для указанных групп кристаллов приведены зависимости $\frac{\epsilon'_{\parallel}}{\epsilon'_{\perp}}$ от положения образца в слитке.

Представленные данные, на наш взгляд, свидетельствуют об определяющем влиянии легирующих атомов на систему точечных дефектов и, как следствие, на диэлектрические свойства кристаллов ZnSe:Cr. Это влияние, по всей видимости, связано с образованием ассоциатов точечных дефектов с участием указанных атомов и собственных дефектов кристалла. С таким предположением согласуется установленное в работе [9] весьма равномерное распределение атомов Cr в большей части выращенного из расплава кристаллического слитка. Именно участие легирующих атомов в дефектообразовании, по нашему мнению, определяет отсутствие коррелированного размещения дефектов, которое, как предполагалось в [8], обуславливает прыжковую электропроводность и соответственно зависимость обеих частей ϵ^* от частоты и положения образца в кристаллическом слитке. Можно также предположить, что при образовании указанных ассоциатов дефектов не играет существенной роли осесимметричное поле остаточных напряжений, с которым связывалась анизотропия ϵ' и ϵ'' нелегированных кристаллов ZnSe.

С предположением о важной роли легирующих атомов при дефектообразовании в исследованных кристаллах также согласуется отмечавшееся выше незначительное изменение в пределах кристаллического слитка среднего значения энергии активации ϵ'' . Вместе с тем на изменение этой части диэлектрической проницаемости с температурой, по нашему мнению, оказывает значительное влияние еще один фактор. Речь идет о существовании в окрестности ассоциатов дефектов физических полей, которые возникли при росте кристалла и влияют на состав, а также состояние дефектов. В результате указанные наборы E_a отражают условия образования доминирующих дефектов в отдельной части кристаллического слитка и соответствующем образце. В пользу последнего предположения свидетельствует

наблюдение в выращенных из расплава кристаллах ZnSe термической нестабильности глубоких энергетических уровней, порожденных центрами захвата носителей заряда объемной природы [12]. Это явление заключается в монотонном изменении глубины залегания уровней после отжига кристаллов. По мнению авторов указанной работы, нестабильность уровней связана с перестройкой в результате отжига ассоциатов точечных дефектов типа донорно-акцепторных пар. Естественно предположить, что в основе такого процесса лежит релаксация упоминавшихся физических полей в кристалле. Их природа и, в частности, роль в реконструкции ассоциатов дефектов в кристаллах $A^{II}B^{VI}$ [13] являются, на наш взгляд, предметом отдельного исследования.

4. Заключение

Легирование атомами Cr с концентрацией $\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ оказывает существенное влияние на низкочастотные диэлектрические свойства выращенных из расплава кристаллов ZnSe. Важно, что при этом достигаются однородность свойств в пределах кристаллического слитка и пониженный по сравнению с нелегированными кристаллами уровень диэлектрических потерь. Эти особенности диэлектрических свойств кристаллов связаны с доминирующим влиянием легирующих атомов на образование ассоциатов точечных дефектов при кристаллизации из расплава.

Список литературы

- [1] I.T. Sorokina. Opt. Mater. **26**, 395 (2004).
- [2] Ю.Г. Садофьев, М.В. Коршков. ФТП **36**, 525 (2002).
- [3] Ю.Ф. Ваксман, В.В. Павлов, Ю.А. Нишук, Ю.Н. Пуртов, А.С. Насибов, П.В. Шапкин. ФТП **39**, 401 (2005).
- [4] V.V. Fedorov, A. Gallian, I. Moskalev, S.B. Mirov. J. Lumin. **125**, 184 (2007).
- [5] Е.М. Гавришук. Неорганические материалы **39**, 1031 (2003).
- [6] М.П. Кулаков, Г.А. Меерович, В.Н. Уласюк, А.В. Фадеев, И.Ш. Хасанов. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **19**, 1807 (1983).
- [7] Л.В. Атрощенко, С.Ф. Бурчак, Л.П. Гальчинецкий, Б.В. Гринев, В.Д. Рыжиков, Н.Г. Старжинский. Кристаллы-сцинтилляторы и детекторы ионизирующих излучений на их основе. Наук. думка, Киев (1998). 310 с.
- [8] О.Н. Чугай, А.С. Герасименко, В.К. Комарь, Д.С. Морозов, С.В. Олейник, В.М. Пузиков, И.М. Ризак, С.В. Сулима. ФТТ **52**, 2307 (2010).
- [9] В.К. Комарь, Д.П. Наливайко, С.В. Сулима, Ю.А. Загоруйко, О.А. Федоренко, Н.О. Коваленко, О.Н. Чугай, И.С. Терзин, А.С. Герасименко, Н.Г. Дубина. Functional Mater. **16**, 192 (2009).
- [10] А.А. Андреев, Н.Д. Борисенко, А.В. Коваленко, А.Я. Якунин. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **17**, 1162 (1981).
- [11] I. Strzalkowski, S. Joshi, V.R. Crowell. Appl. Phys. Lett. **28**, 350 (1976).
- [12] А.П. Окочеников, Н.Н. Мельник, ФТТ **26**, 1659 (1992).
- [13] Д.Е. Оношко, А.И. Рыскин. ФТП **35**, 1281 (2001).