

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФОСФИДА КАДМИЯ

Голякевич Т.В., Сошников Л.Е., Коршунов Ф.П., Трухан В.М.
Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
220072 Минск, ул. П.Бровки, 17

1. Введение

Дифосфид кадмия относится к соединениям группы $A^{II}B^V$, для которых характерны склонность к полиморфным модификациям, структурная неустойчивость и фазовые переходы между и внутри различных модификаций [1]. Атомы в решетке тетраэдрически координированы, и цепочки фосфора с ковалентными связями проходят через кристалл с долей ионности в связи металл – фосфор. Соединения кристаллизуются в орторомбической модификации α -CdP₂ и тетрагональной β -CdP₂, имеющей неявно выраженную слоистую структуру. Физические и химические характеристики β -CdP₂ необычны [2-4], диэлектрические свойства характеризуются анизотропией статической диэлектрической проницаемости [5]. Кристаллы относятся к широкозонным полупроводникам *p*- типа с концентрацией собственных дефектов $n_D \approx 10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ - в основном одно- и двухзарядных вакансий V_P фосфора. Исследования $A^{II}B^V_2$ проводились, в основном, в области исследований структуры и оптических свойств монокристаллов [5, 6]. Исследования диэлектрических свойств немногочисленны и показывают их весьма необычные изменения с температурой [7]. Исследования влияния e^- -облучения на свойства β -CdP₂ также носят единственный характер [8]. Представляет интерес исследование диэлектрических свойств соединений $A^{II}B^V_2$ и выяснение природы и механизмов их аномального поведения.

В работе проведены температурно-частотные исследования диэлектрических свойств β -CdP₂ под воздействием различных доз электронного излучения с целью выяснения природы и механизмов диэлектрической релаксации в монокристаллическом β -CdP₂.

2. Результаты эксперимента

Монокристалл тетрагонального β -CdP₂ был выращен из газовой фазы в эвакуированных кварцевых ампулах. Кристалл представляет собой булю длиной $L \approx 60$ мм и диаметром $D \approx 20$ мм, ориентированную вдоль оси [001], из которой затем для измерений диэлектрических свойств вырезались образцы толщиной $d \approx 1$ мм и площадью $S \approx 60-80 \text{ мм}^2$ в плоскости (001).

Диэлектрические свойства монокристаллов β -CdP₂ исследовались в области температур 78 – 400 К при частотах $f = 10^2, 10^3, 10^4, 10^6 \text{ Hz}$ с использованием LCR-измерителей типа E7-12 и E7-14 в зависимости от дозы электронного e^- -облучения в пределах $D \approx 2 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Диэлектрическая проницаемость ϵ необлученных монокристаллов β -CdP₂ обнаруживает большую величину с необычной зависимостью от температуры. Она имеет высокие значения ($\epsilon = 10^2 - 10^3$) при в области температур от 400 К до 150 К, однако ниже 150 К ее значения резко уменьшаются почти на два порядка величины и составляет примерно $\epsilon \approx 7-11$ в температурной области 78-100 К. Температурно-частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega, T)$ характерны для диэлектрической релаксации в кристаллах ориентационного типа [8].

На рис. 1 приведены результаты измерений диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega, T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta(\omega, T)$ необлученных образцов β -CdP₂. При низких температурах $T \approx 80 \text{ К}$ значения величины диэлектрической проницаемости составляют $\epsilon \approx 10$. При повышении температуры вплоть до 150-155 К значения ϵ изменяются мало до

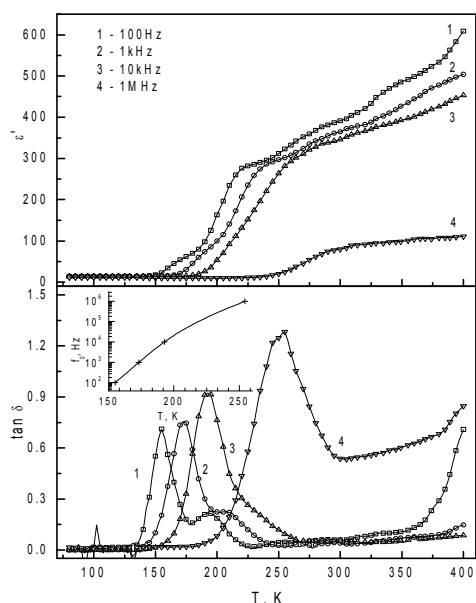


Рис. 1. Температурные зависимости $\epsilon(T)$ и $\tan \delta(T)$ вдоль $[001]$ направления $\beta\text{-CdP}_2$ при различных частотах измерительного поля.

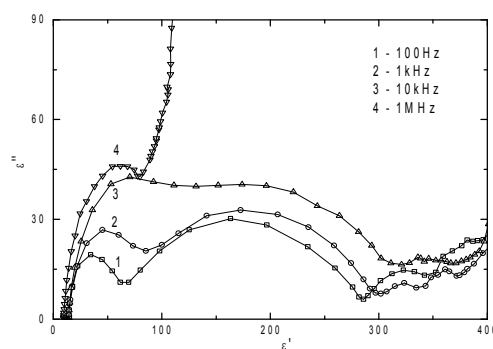


Рис. 2. Диаграммы Дэвидсона-Коула вдоль направления $[001]$ необлученного $\beta\text{-CdP}_2$ для фиксированных частот.

$\epsilon \approx 15\text{-}20$, далее следует резкий рост величины диэлектрической проницаемости до значений $\epsilon \approx 600$ при высоких температурах. При повышении измерительной частоты величина ϵ уменьшается и кривые температурных зависимостей $\epsilon(\omega, T)$ сдвигаются в сторону высоких температур.

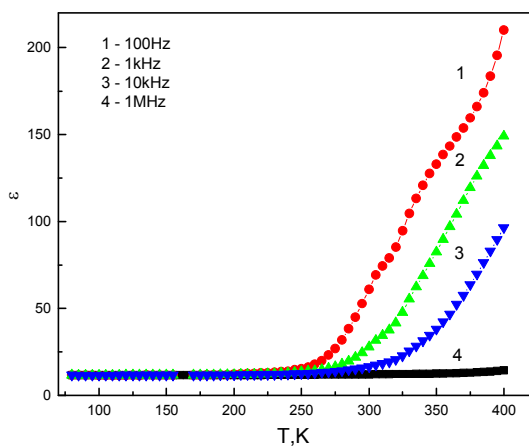


Рис.3. Температурные зависимости ϵ после e^- -облучения дозой $D = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ на различных частотах измерительного поля.

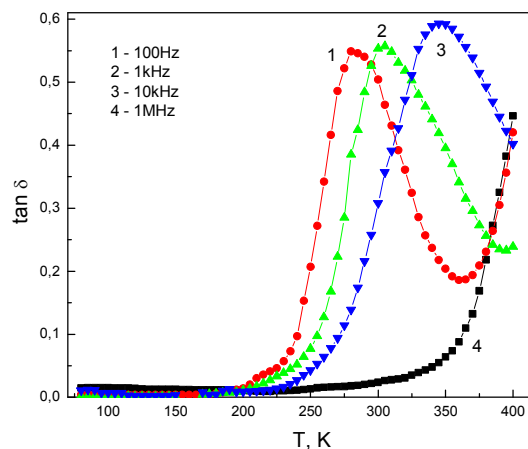


Рис.4. Температурные зависимости $\tan \delta$ после e^- -облучения дозой $D=2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ на различных частотах измерительного поля.

Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ обнаруживают характерные пики, которые располагаются в области резкого повышения значений величины диэлектрической проницаемости. При низких температурах от температуры жидкого азота до $T = 130 \text{ K}$ значения $\tan \delta$ близки к нулю. При повышении температуры в интервале $\Delta T = 130\text{-}150 \text{ K}$ наблюдается резкий рост до значений $\tan \delta_{max}$, затем резкое уменьшение практически до нуля в интервале $\Delta T = 200\text{-}250 \text{ K}$. При температуре выше 350 K вновь отмечается рост значений $\tan \delta$, обусловленный сквозной проводимостью.

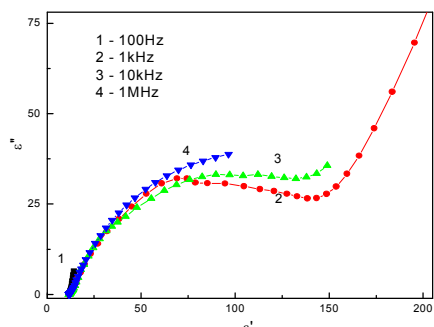


Рис. 5. Диаграмма Дэвидсона-Коула вдоль направления [001] β -CdP₂ после e^- -облучения дозой $D = 2 \cdot 10^{14}$ см⁻² на различных частотах внешнего поля.

значений ϵ при температурах ниже 400 К. Температурно-частотные зависимости $\tan \delta(\omega, T)$ обнаруживают характерные пики, располагающиеся в области резкого повышения значений ϵ . На диаграммах Дэвидсона-Коула (рис 5) видна одна полуокружность и, следовательно, в образце после облучения дозой $D = 2 \cdot 10^{14}$ см⁻² остается один тип релаксаторов.

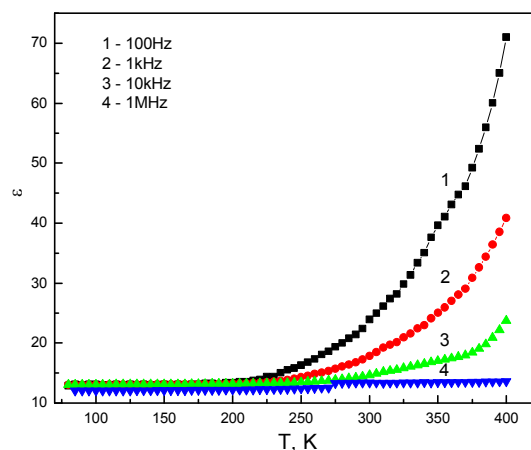


Рис.6. Температурные зависимости ϵ вдоль направления [001] β -CdP₂ после e^- -облучения дозой $D = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻² на различных частотах.

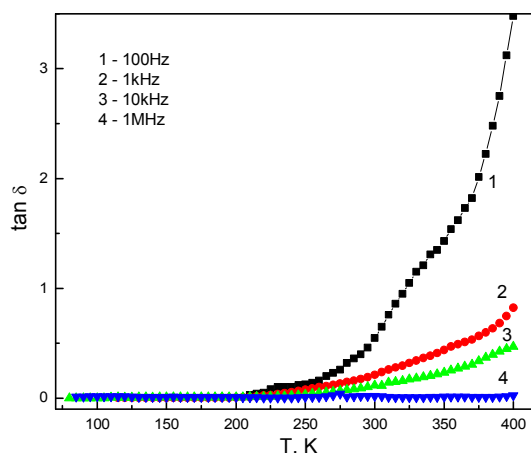


Рис.7. Температурные зависимости $\tan \delta$ вдоль направления [001] β -CdP₂ после e^- -облучения дозой $D = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻² на различных частотах.

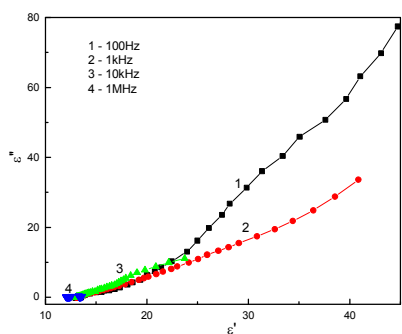


Рис. 8. Диаграмма Дэвидсона-Коула β -CdP₂ после e^- -облучения дозой $D = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻² на различных частотах.

На рис. 2 в виде диаграмм Дэвидсона-Коула (часто называемых диаграммами Коула-Коула) представлена зависимость ϵ'' от ϵ' при изменении температуры для набора фиксированных частот. На диаграммах видны две полуокружности, связанные с релаксаторами двух типов.

На рис. 3 и 4 представлены результаты измерений монокристаллических образцов β -CdP₂, облученных электронами дозой $D = 2 \cdot 10^{14}$ см⁻². Для низких частот $f = 10^2, 10^3$ и 10^4 Hz в интервале температур 250 – 300 К начинается плавный рост значений ϵ до величин порядка 100 – 200. Для частоты измерительного поля $f = 1$ MHz практически не наблюдается увеличения

На рис. 6 и 7 представлены результаты измерений $\epsilon(\omega, T)$ и $\tan \delta(\omega, T)$ образца β -CdP₂, облученном дозой $D = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻². Для измерительной частоты $f = 10^6$ Hz диэлектрическая проницаемость сохраняет значения $\epsilon \approx 10-15$ вплоть до высоких температур $T = 400$ K, а для более низких частот начинает увеличиваться при температуре $T = 250-300$ K, достигая значений $\epsilon \approx 40-70$. Температурно-частотные зависимости $\tan \delta$ в отличие от предыдущих образцов не обнаруживают пиков. При низких температурах значения $\tan \delta$ близки к нулю, однако при повышении температуры начинают плавно повышаться. При увеличении частоты кривые зависимостей сдвигаются в сторону высоких температур, так что для $f = 10^6$ Hz значения $\tan \delta$ остаются малыми вплоть до $T = 400$ K.

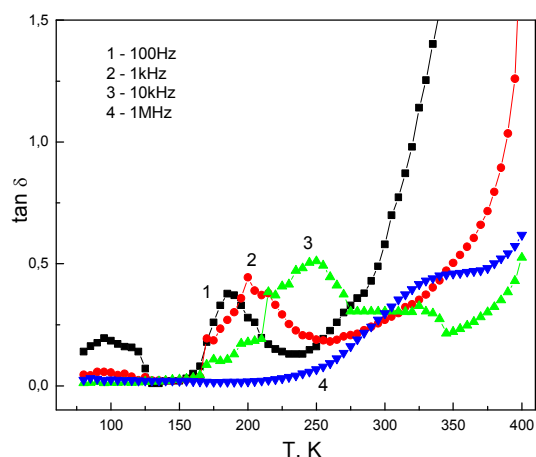
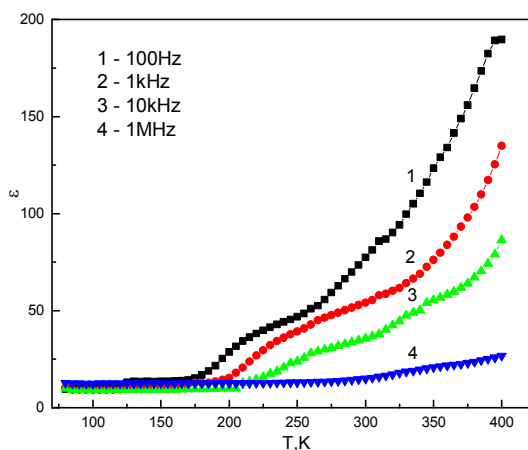


Рис. 9. Температурные зависимости ϵ после e^- облучения дозой $D = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ на различных частотах.

Рис. 10. Температурные зависимости $\tan \delta$ после e^- облучения дозой $D = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ на различных частотах.

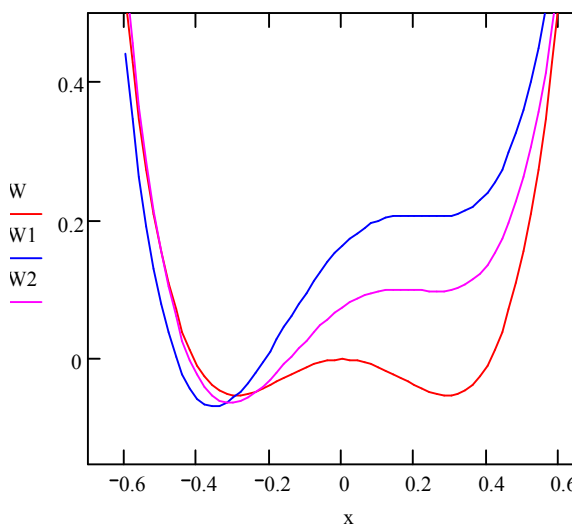
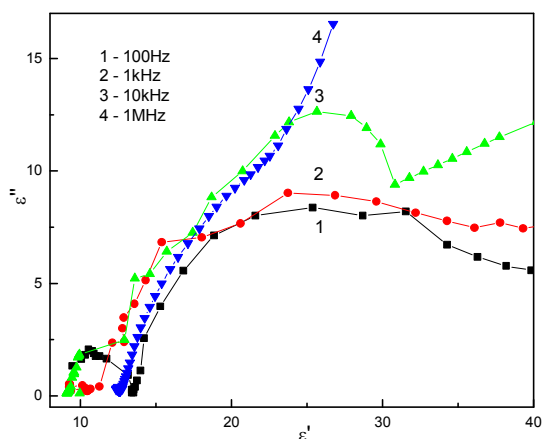


Рис. 11. Диаграмма Дэвидсона-Коула после e^- облучения дозой $D = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ на различных частотах.

Рис. 12. Одноузельный асимметричный двухямный потенциал радиационного дефекта.

На диаграммах Дэвидсона-Коула (рис 8) не наблюдается признаков полуокружностей и, следовательно, в образце после облучения дозой $D = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ отсутствуют релаксаторы. Таким образом, доза $D = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ практически полностью снимает все аномалии, наблюдавшиеся ранее в необлученных образцах.

При дальнейшем увеличении дозы облучения до $D = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ аномалии вновь появляются. Диэлектрическая проницаемость начинает резко возрастать до аномальных значений, а на температурно-частотных зависимостях $\tan \delta$ вновь появляются пики. На диаграммах Дэвидсона-Коула видны явно выраженные полуокружности и, таким образом, дальнейшее облучение приводит к появлению релаксаторов в образце.

3. Обсуждение результатов.

Облучение образцов потоком электронов с энергией 4 МэВ с различными дозами привело к появлению радиационных дефектов по всему объему образца. Эти дефекты

некоторым образом «скомпенсировали» изначальные дефекты структуры, что привело к нейтрализации релаксирующих центров и, соответственно, исчезновению аномалий диэлектрических свойств. Диэлектрические свойства образца β -CdP₂, облученного электронами дозой $D = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻², примерно соответствуют диэлектрическим свойствам β -CdP₂, полученным из оптических измерений, то есть как бы «идеальному» (безрелаксационному) кристаллу β -CdP₂.

Радиационные дефекты (РД) в полупроводниках представляют собой сложные образования, в общем случае включающие в свой состав как примесные атомы, так и атомы матричного вещества. Характер связей между атомами молекулы дефекта обычно отличается от характера связей между атомами кристалла-хозяина и, вследствие захвата (эмиссии) электронов на состояния РД, может сильно изменяться от образования до исчезновения связей между атомами молекулы дефекта. Таким образом, РД характеризуются достаточно сильным электрон-колебательным взаимодействием, поскольку при изменении зарядового состояния координаты атомов в дефекте изменяются вследствие изменения связей между ними [10]. В структуре кристаллов дифосфидов анионы в слоях асимметрично координированы вследствие различных углов и длин связи в тетраэдрах, что приводит к образованию диполей на анионах и структурным искажениям. Структурные дефекты в анионной подрешетке нарушают жесткие фосфорные цепочки и могут привести к локальной поляризации в кристалле и к термоактивированному росту ε .

Радиационные дефекты вакансионного типа могут находиться в разных пространственных конфигурациях со своим набором ковалентных связей. Наиболее простым является представление дефекта как бистабильной системы с ангармоническим потенциалом

вида $V(q_n) = A \frac{q_n^2}{2} - B \frac{q_n^3}{3} + C \frac{q_n^4}{4}$, (рис. 12) где коэффициенты зависят от атомного окружения и

числа локализованных электронов. Увеличение дозы облучения приводит к усилению асимметрии потенциала и локализации дефекта в одной из ям что исключает изменение состояния дефекта и ведет к уменьшению аномально части комплексной диэлектрической проницаемости ε^* . Дальнейшее увеличение дозы облучения может привести к обратному процессу уменьшения асимметрии и дефект будет находится в симметричном уплощенном двухямном потенциале с возрастанием величины ε диэлектрической проницаемости.

Список литературы

1. В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев. Полупроводниковые соединения группы A^2B^5 . Наука, М. (1978) 256 с.
2. С. Manolikas, J. van Tendeloo, S. Amelinckx. *Physica Status Solidi* **A97**, 1, 87 (1986).
3. В.В. Зарецкий, Л.Е. Сошников, С.С. Хасанов, В.Ш. Шехтман. *ФТТ* **30**, 4, 952 (1988).
4. L.E. Soshnikov, A.U. Sheleg. *Physica status solidi* **A111**, 2, 485 (1989).
5. Н.Н. Сырбу, В.Э. Львин. *Физика и техника полупроводников* **25**, 7, 1136 (1991).
6. К.Б. Алейникова, А.И. Козлов, С.Г. Козлова, В.В. Соболев. *ФТТ* **44**, 7, 1206 (2002).
7. В.П. Новиков, А.У. Шелег, В.А. Филимонов. *ФТТ* **30**, 1, 289 (1988).
8. К.С. Дуброва, В.С. Коваль, В.Я. Курячий, В.П. Михальченко, Н.В. Стучинская. *УФЖ* **33**, 8, 1259 (1988).
9. Б.М. Тареев. *Физика диэлектрических материалов*. Энергоиздат, М. (1982) 320 с.
10. А.Н. Крайчинский, Л.И. Шпинар, И.И. Ясковец. *ФТП* **34**, 2, 148 (2000).