

Пьезоэлектрические текстуры поликристаллов селенида цинка

© В.П. Мигаль, М.А. Ром, О.Н. Чугай

Харьковский авиационный институт,
310070 Харьков, Украина

(Поступило в Редакцию 18 марта 1998 г.)

Приведены предварительные результаты исследования структуры и электрофизических свойств поликристаллов ZnSe, полученных методом CVD. Обнаружена слабая многокомпонентная текстура, определяющая пьезоэлектрический эффект, особенности электрической поляризации и собственных упругих колебаний образцов правильной формы.

Кристаллы селенида цинка находят широкое применение в оптическом приборостроении, но особенно в лазерной технике [1], как материалы, в которых удачно сочетаются оптические, механические и тепловые свойства. На отдельных монокристаллах халькогенидов цинка наблюдались высоковольтная фотоэдс [2], дифракция света, как на фазовой периодической структуре [3], и иные аномальные свойства, тесно связанные с упорядоченным расположением двумерных дефектов структуры. В настоящей работе впервые сообщается о пьезоэлектрических текстурах поликристаллов ZnSe, сформировавшихся в процессе их получения.

Для исследований использовались поликристаллические пластины, полученные химическим осаждением из газовой фазы (CVD). Пластины обладали малым коэффициентом поглощения ($\beta \leq 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) на длине волны излучения $10.6 \text{ }\mu\text{m}$. Их отбор производили в зависимости от характерного размера кристаллитов l_0 (см. таблицу), который определяется условиями получения поликристаллов и в первую очередь температурой в зоне химической реакции [4]. Исследованные образцы имели форму диска ($D = 20\text{--}25 \text{ mm}$ и $h = 1\text{--}4 \text{ mm}$), а также прямоугольного параллелепипеда ($4 \times 4 \times 10 \text{ mm}$). Плоскости образцов ориентировались параллельно или перпендикулярно поверхности исходной пластины. Их пьезоэлектрические и диэлектрические параметры определялись стандартным методом [5]. Прямые полюсные фигуры (ППФ) (110) и (111) были получены в $\text{CuK}\alpha$ -излучении съемкой "на отражение" при изменении угла наклона образца в пределах $0\text{--}65^\circ$ с шагом 5° . Применялось быстрое линейное перемещение образца и накопление интенсивности с шагом 10° . Расчет основных ориентировок выполняли по методике, применимой для слабых текстур, которая описана в [6]. Приведенные в таблице данные характерны для серий образцов, изготовленных из различных пластин.

На рис. 1 показана ППФ, типичная для исследованных образцов. Видно, что распределение полюсной плотности носит сложный характер и указывает на наличие слабой многокомпонентной текстуры. Результаты анализа ППФ образцов, различающихся между собой характерным размером зерна, приведены в таблице. Из нее видны различия количественных соотношений между преиму-

ущественными ориентировками для образцов с разным l_0 . Причем доля безтекстурной компоненты находится в обратной зависимости от этого параметра. У всех образцов ось текстуры нормальна поверхности исходной пластины. Особо подчеркнем наличие аксиальных компонент, поскольку аксиальная текстура характерна для пьезоэлектрических керамик [7].

Непосредственным проявлением пьезоэлектрических свойств исследованных поликристаллов является возбуждение в них переменным электрическим полем собственных упругих колебаний, т.е. пьезорезонансов. Диски разных серий существенно отличаются друг от друга количеством пьезорезонансов в области частот $40\text{--}200 \text{ kHz}$. Так, у образцов с наименьшей долей безтекстурной компоненты (образцы С-50) в спектре содержится только один сильный пьезорезонанс с частотой, близкой к 103 kHz . Для образцов других серий характерно наличие в спектре (рис. 2) дополнительных колебаний, частоты которых могут быть как меньше, так и больше указанной. Выделенный пьезорезонанс обнаруживается в спектрах всех без исключения дисков как наиболее сильный. Вид соответствующей оптико-поляризационной топограммы (рис. 2, а) свидетельствует, что это первая гармоника радиальных колебаний [8]. Такие колебания, как известно, свойственны пьезокерамическим дискам, поляризованным перпендикулярно их плоскости. На этом основании пьезоэлектрический эффект в исследованных поликристаллах можно связать с аксиальными компонентами текстуры, имеющими, как отмечалось выше, ту же ориентацию оси.

В таблице приведены некоторые из основных пьезоэлектрических параметров исследованных поликристаллов. Видно, что образцы, не содержащие безтекстурной компоненты, обладают наибольшими добротностью радиальных колебаний Q , коэффициентом электромеханической связи k_p , пьезомодулем d_{31} , тангенсом угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и анизотропией диэлектрической проницаемости. За меру последней принят коэффициент $K_\epsilon = \epsilon_{33}^T / \epsilon_{11}^T$. У всех образцов пьезомодуль d_{31} меньше, чем пьезомодуль d_{14} монокристаллов ZnSe ($d_{14} = 1.1 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ [9]). Обращает также на себя внимание аномально высокая добротность пьезорезонансов.

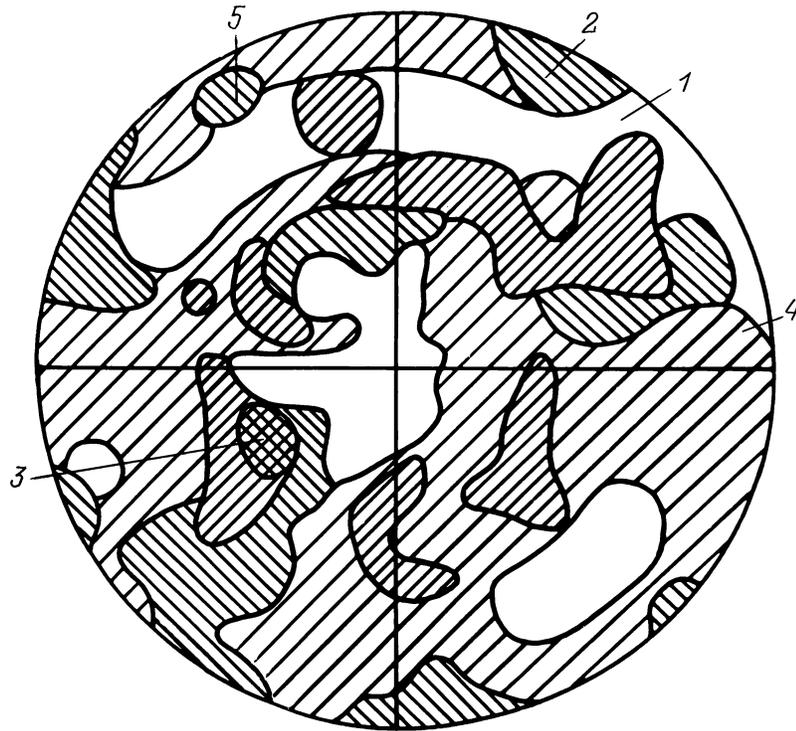


Рис. 1. Полосная фигура (110) поликристаллического ZnSe (С-180), рефлекс (220). Обозначения полюсной плотности: 1 — 0, 2 — 0.4–0.8, 3 — 2–4, 4 — 0.1–0.3, 5 — 0.9–2.

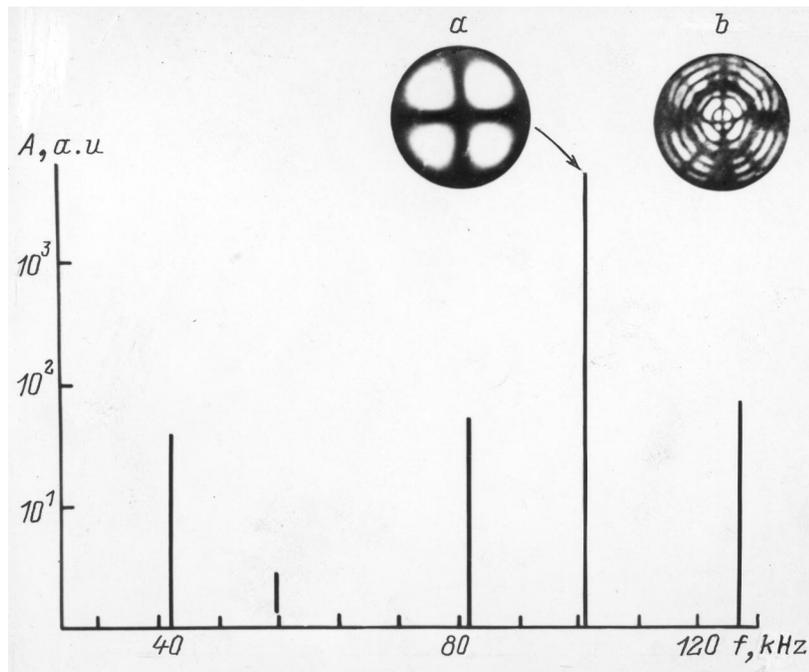


Рис. 2. Спектр пьезоэлектрических резонансов диска из поликристаллического ZnSe; *a, b* — оптико-поляризационные топограммы колебаний, полученные на разных дисках.

Существенную роль в структурном упорядочении поликристаллов ZnSe, по всей видимости, играют анизотропия упругих свойств и пластическое деформирование кристаллитов. Так, при одновременном росте множества

кристаллитов каждый из них испытывает воздействие со стороны ближайшего окружения, подвергаясь упругой деформации. В предположении равенства всех компонент упругой деформации ε_{ij} меньшая часть свободной

Параметр	Образец		
	C-180	C-120	C-50
Доля ориентировок текстуры, %			
$\langle 111 \rangle$	36	5.5	2.3
$\{111\}^*$	55	24	12
$\langle 110 \rangle$	–	1.2	–
$\{110\}$	–	2.3	–
$\langle 100 \rangle$	–	–	1.9
$\{100\}$	–	–	3.8
$\langle 100 \rangle + \langle 211 \rangle$	3.3	18	–
$\{100\} + \{211\}$	–	12.5	–
$\{100\} + \{211\} + \{311\}$	5.7	–	–
Бестекстурная компонента	–	36.5	80
$l_0, \mu\text{m}$	180	120	50
ε_{33}^T	9.78	9.43	13.2
$\text{tg } \delta$	0.80	0.039	0.27
$d_{31} \cdot 10^{-12}, \text{C/N}$	0.68	0.52	0.59
k_p	0.035	0.027	0.031
$Q \cdot 10^3$	12	1.8	2.3
K_ε	1.2	1.1	1.05

*Ограниченная компонента.

энергии деформированного состояния кристалла кубической сингонии [10] будет связана со сдвиговыми компонентами, т.е. с $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$, $\varepsilon_{13} = \varepsilon_{31}$ и $\varepsilon_{23} = \varepsilon_{32}$, если для модулей упругости, как в случае кристаллов селенида цинка [9,11], выполняется соотношение $c_{11}/2 + c_{12} > 2c_{44}$. Отсюда следует, что минимальной свободной энергией (а значит, преимуществом в скорости роста) будут обладать те кристаллиты, ориентировка которых в поле действующих сил обусловит возникновение главным образом указанных компонент деформации.

Действующие на отдельные кристаллиты механические напряжения могут превысить предел упругости. Это приведет к их пластическому деформированию с образованием полос скольжения и двойников, которые в исследованных образцах обнаружены методом оптической микроскопии. При этом в пластине формируется плоско-напряженное состояние. Поэтому пластическому деформированию в большей степени подвергнутся кристаллиты, плоскости скольжения и двойникования которых образуют острые углы с плоскостью пластины. Поскольку в кристаллах ZnSe сфалеритной модификации скольжение и двойникование может происходить в одних и тех же плоскостях $\{111\}$, то образование аксиальной компоненты текстуры $\langle 111 \rangle$ исследованных образцов может объясняться пластическим деформированием кристаллитов. Возможно, именно с этой компонентой связаны пьезоэлектрические свойства поликристаллитов, так как двойникование по плоскостям $\{111\}$ в указанных кристаллах зачастую происходит по закону $6'mm'$ с сохранением полярности двойниковой оси [111] [12]. Этим может объясняться наблюдение на многих дисках в области частот 0.4–1.5 MHz пьезорезонансов, фрагменты оптико-поляризационных топограмм которых характеризуются осью симметрии 6-го порядка (рис. 2, b).

При достаточно большой суммарной доле ориентированных кристаллитов их влияние на пьезоэлектрические свойства становится более сложным, с чем связано возникновение дополнительных пьезорезонансов. Образцы, не содержащие безтекстурной компоненты, естественно, обладают самым большим содержанием кристаллитов, "участвующих в пьезоэффекте", благодаря чему достигаются наибольшие значения параметров Q , k_p и d_{31} .

Таким образом, в процессе синтеза поликристаллических пластин ZnSe CVD-методом наряду с многокомпонентными ориентационными текстурами формируются также пьезоэлектрические текстуры, что существенно расширяет область применения этих материалов.

Список литературы

- [1] Петровский Г.Т., Бороздин С.Н., Демиденко В.А. и др. // Оптический журн. 1993. № 11. С. 77–93.
- [2] Baillou J., Bugnet P., Daunay J. et al. // J. Phys. 1979. Vol. D12. P. 451–458.
- [3] Емелин В.Я., Классен Н.В., Осипьян Ю.А. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. "Физика и техническое применение полупроводника $A^{II}B^{VI}$ ". Вильнюс, 1983. Т. 1. С. 56.
- [4] Владыко М.Н., Колчин А.А., Татарченко В.А. и др. // Высококачественные вещества. 1988. № 2. С. 217–221.
- [5] Материалы пьезокерамические. Технические условия. ОСТ 11 0444-87.
- [6] Бородкина М.М., Спектор Э.Н. Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 272 с.
- [7] Шубников А.В., Желудев И.С., Константинова В.П. и др. Исследование пьезоэлектрических текстур. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1955. 189 с.
- [8] Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. М.: ИЛ, 1957. 726 с.
- [9] Berlincourt D., Jaffe H., Shiozawa L.R. // Phys. Rev. 1963. Vol. 129. P. 1009–1017.
- [10] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.
- [11] Lee B.H. // J. Appl. Phys. 1970. Vol. 41. P. 2988–2990.
- [12] Кулаков М.П., Кулаковский В.Д., Фадеев А.В. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1976. Т. 12. № 10. С. 1867–1869.