

**СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

Д-445

P14-88-64

**А.Ю.Дидык, В.И.Кузнецов, И.П.Кузьмина*,
Ю.В.Писаревский*, В.Р.Регель*, Н.Л.Сизова*,
И.М.Сильвестрова*, В.А.Скуратов, В.Д.Шестаков**

**ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ C^{12} И Ne^{22}
НА ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ ОКСИ ЦИНКА**

* Институт кристаллографии АН СССР, Москва

Кристаллы окиси цинка, являющиеся пьезоэлектриками, находят широкое применение в пьезотехнике и акустоэлектронике, в частности в качестве пьезоэлектрических датчиков в дефектоскопических ультразвуковых системах^{/1/}. Пьезодатчики на основе ZnO могут быть также использованы для изучения динамических процессов в кристаллах при облучении их тяжелыми ионами (см., например, работу^{/2/}). Поэтому исследования по влиянию облучения тяжелыми ионами различных энергий на пьезоэлектрические, упругие и диэлектрические свойства кристаллов окиси цинка представляются актуальными. В работе^{/3/} получены результаты по радиационной стойкости кристаллов ZnO при облучении их ионами низких энергий (имплантации) в зависимости от полярности. В работе^{/4/} изучалась природа радиационных нарушений таких кристаллов при бомбардировке тяжелыми ионами высоких энергий.

Цель настоящей работы - исследование изменения электромеханических свойств кристаллов окиси цинка, вызванных воздействием тяжелых ионов.

Облучение кристаллов ZnO проводилось на ускорителях У-400, У-300, У-200 и ИЦ-100 Лаборатории ядерных реакций. Первая серия образцов облучалась в два этапа: вначале ионами C^{12} с энергией 90 МэВ до дозы 10^{14} ион/см², а затем ионами Ne^{22} с энергией 160 МэВ до дозы $2,3 \cdot 10^{15}$ ион/см². Следующая серия образцов была облучена ионами Ar^{40} с энергиями 225 МэВ и 44 МэВ до доз 10^{14} ион/см² и 10^{15} ион/см² соответственно. При облучении ионами Ne^{22} однородность распределения ионов в пучке контролировалась по методике, описанной в работе^{/5/}, а при облучении ионами Ar^{40} пучок сканировался по поверхности образцов, что позволило добиться равномерности облучения по всей рабочей поверхности образцов не хуже 5 %.

Температура на поверхности кристаллов при облучении не превышала 100°C.

Кристаллы для исследований были выращены гидротермальным методом в щелочной среде, содержащей $Zn(OH)_2$ ^{/6/}. Образцы приготавливались в виде пластин X-среза (1010) и Z-среза (0001) с размерами $5 \times 6 \times 0,6$ мм³, а также брусков Z-среза с размерами $9 \times 2 \times 1$ мм³. Для повышения удельного сопротивления образцы отжигались в расплаве углекислого лития^{/6/}. Electroдами служило серебро, напыленное в вакууме.

Спектр упругих колебаний образцов измерялся как перед, так и после облучения с целью идентификации резонансов, ответственных за продольные колебания по толщине пластин Z-срезов, колебаний сдвигов по

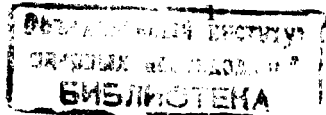


Таблица I

Изменения объемного сопротивления ρ (ом·см), диэлектрических проницаемостей $\epsilon_{II}^T, \epsilon_{II}^S, \epsilon_{33}^T, \epsilon_{33}^S$, резонансных частот f_R (КГц) и добротности Q до и после облучения образцов кристаллов ZnO. Относительная точность определения частот $f - 10^{-3}\%$, а остальные величины определены из выражений, приведенных выше

Параметры	До облучения	После облучения		Данные из /8/ и /9/
		ионами C^{12}	ионами C^{12} и Ne^{22}	
ρ_I	$3,79 \cdot 10^{11}$	$0,54 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	
ρ_3	$(1,9 \pm 18,1) \cdot 10^{11}$	$(9,0 \pm 0,57) \cdot 10^{10}$	$(10 \pm 6) \cdot 10^{11}$	
$\epsilon_{II}^T / \epsilon_0$	9,13	9,3	8,48	9,26 8,67
$\epsilon_{II}^S / \epsilon_0$	8,68	8,83	8,1	8,33 8,33
$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	11,26	11,28	10,66	11 11,26
$\epsilon_{33}^S / \epsilon_0$	9,26	10,7	$9,97 \pm 9,26$	8,84 8,81
f_R пл Z срез	3578,002	3522,001	3618,972	
f_R пл X срез	1735,889	1723,502	1742,355	
f_R брусок	260,885	260,765	262,033	
Q	2358	4575	8188	

Таблица 2

Изменения упругих модулей C_{33}^D, C_{55}^D (дин/см²), упругой податливости S_{II}^E (см²/дин), пьезоэлектрического модуля d_{31} (CGSE), пьезоэлектрических постоянных e_{33} и e_{15} , коэффициентов электромеханической связи K_t, K_{15} и K_{31} до и после облучения

Параметры	До облучения	После облучения		Данные из /8/ и /9/
		ионами C^{12}	ионами C^{12} и Ne^{22}	
C_{33}^D	$23,79 \cdot 10^{11}$	$23,11 \cdot 10^{11}$	$24,34 \cdot 10^{11}$	$21,50 \cdot 10^{11}$ $22,10 \cdot 10^{11}$
C_{55}^D	$4,74 \cdot 10^{11}$	$4,66 \cdot 10^{11}$	$4,77 \cdot 10^{11}$	$4,72 \cdot 10^{11}$ $4,48 \cdot 10^{11}$
S_{II}^E	$78,89 \cdot 10^{-14}$	$78,96 \cdot 10^{-14}$	$78,28 \cdot 10^{-14}$	$79,10 \cdot 10^{-14}$
d_{31}	$15,57 \cdot 10^{-8}$	$15,47 \cdot 10^{-8}$	$15,43 \cdot 10^{-8}$	$15,43 \cdot 10^{-8}$ $15,36 \cdot 10^{-8}$
e_{33}	$33,60 \cdot 10^4$	$28,00 \cdot 10^4$	$34,00 \cdot 10^4$	$34,20 \cdot 10^4$ $28,80 \cdot 10^4$
e_{15}	$12,97 \cdot 10^4$	$12,85 \cdot 10^4$	$11,67 \cdot 10^4$	$17,70 \cdot 10^4$ $11,10 \cdot 10^4$
K_t	$25,37 \cdot 10^{-2}$	$19,44 \cdot 10^{-2}$	$25,34 \cdot 10^{-2}$	$28,20 \cdot 10^{-2}$ $22,90 \cdot 10^{-2}$
K_{15}	$22,68 \cdot 10^{-2}$	$22,45 \cdot 10^{-2}$	$21,04 \cdot 10^{-2}$	$31,50 \cdot 10^{-2}$ $19,90 \cdot 10^{-2}$
K_{31}	$18,46 \cdot 10^{-2}$	$18,33 \cdot 10^{-2}$	$18,36 \cdot 10^{-2}$	$18,90 \cdot 10^{-2}$ $18,10 \cdot 10^{-2}$

толщине пластин X-срезов и колебаний по длине X брусков Z-срезов. Из выражений /7/

$$f_{ar} = \frac{1}{2t} (C_{44}^D / \rho)^{1/2}, f_{ar} = \frac{1}{2t} (C_{33}^D / \rho)^{1/2}, f_R = \frac{1}{2l} (S_{II}^E \rho)^{-1/2},$$

где f_R и f_{ar} - частоты резонанса и антирезонанса, t - толщины пластин, l - длины брусков, ρ - плотность, рассчитывались упругие модули C_{33}^D, C_{44}^D и упругие податливости S_{II}^E . На этих же образцах на частотах 1 КГц и 10 МГц измерялись значения диэлектрических проницаемостей при постоянном механическом напряжении и постоянной деформации ($\epsilon_{II}^T, \epsilon_{33}^T$ и $\epsilon_{II}^S, \epsilon_{33}^S$). Знание резонансных и антирезонансных частот позволяет определить коэффициенты электромеханической связи исследованных типов колебаний, а из коэффициентов электромеханической связи, упругих модулей и диэлектрических проницаемостей - пьезоэлектрические постоянные e_{33}, e_{15} и пьезоэлектрический модуль d_{31} из соотношений

$$e_{33} = K_t (C_{33}^D \epsilon_{33}^S)^{1/2}, e_{15} = K_{15} (C_{44}^D \epsilon_{II}^S)^{1/2}, d_{31} = K_{31} (S_{II}^E \epsilon_{II}^T)^{1/2}.$$

Кроме того, анализ спектров упругих колебаний дает возможность оценить или измерить обычными методами добротность соответствующих резонаторов. Помимо перечисленных выше параметров была измерена также электропроводность образцов. Отметим, что все измерения проводились в условиях, когда образцы были изолированы от света и перед измерениями выдерживались в затемненном состоянии не менее суток.

Полученные результаты приведены в таблицах I и 2, в которых для сравнения указаны и имеющиеся литературные данные /8,9/ по необлученным кристаллам, выраженным гидротермальным методом.

Обсуждение полученных результатов

Диэлектрические свойства. Как видно из таблицы I, при облучении ионами C^{12} диэлектрические постоянные возросли (наиболее значительное изменение для ϵ_{33}^S , измеряемой на частоте 10 МГц). Последующее облучение ионами Ne^{22} привело к уменьшению диэлектрических постоянных, сильнее проявляющемуся на низких частотах (1 КГц) и весьма слабо меняющемуся на частоте 10 МГц для величины ϵ_{33}^S .

При облучении ионами C^{12} объемное сопротивление в обоих направлениях (по оси ξ и перпендикулярно ему) падает (ρ_I и ρ_3), но при повторном облучении ионами Ne^{22} практически восстанавливается.

Упругие свойства. Резонансные частоты после облучения заметно изменяются - падают при облучении ионами C^{12} и возрастают выше исходных при повторном облучении ионами Ne^{22} . Если считать плотность кристалла окиси цинка неизменной, то такие значительные изменения могут

быть обусловлены только уменьшением жесткости кристаллов после облучения ионами C^{12} и возрастанием жесткости после облучения ионами Ne^{22} . Проведенные исследования изменения микротвердости таких кристаллов подтвердили это положение. Так, микротвердость образцов ZnO после облучения ионами C^{12} незначительно уменьшается (см. рис.1), а при последующем облучении ионами Ne^{22} возрастает. Аналогичный результат был получен при облучении кварца нейтронами (возрастание резонансной частоты резонаторов АТ-среза), при дозе $1,2 \cdot 10^{18}$ нейтрон/см² относительное увеличение частоты резонатора составило 0,1%/10. В нашем случае для бруска окиси цинка обнаружено уменьшение частоты на 0,046% при первичном облучении и увеличение частот на 0,438% при повторном облучении. Данные по изменению f_R при облучении сведены в таблицу 3.

Таблица 3

Изменение резонансной частоты кристаллов окиси цинка при облучении ионами и кварца при облучении нейтронами^{10/}

Материал	Ориентация	Вид облучения	Изменение частоты
Кварц	АТ-срез	$1,2 \cdot 10^{18}$ н/см ² нейтроны	Увеличение на 0,1%
Окись цинка Брусок	Х-срез	ионы C^{12}	Уменьшение на 0,046%
	Х-срез	ионы C^{12}	Уменьшение на 0,713%
	Z-срез	ионы C^{12}	Уменьшение на 1,56%
Окись цинка Брусок	Х-срез	ионы Ne^{22} повторное	Увеличение на 0,438%
	Х-срез	ионы Ne^{22} повторное	Увеличение на 0,37%
	Z-срез	ионы Ne^{22} повторное	Увеличение на 1,14%

Добротность. Добротность является мерой внутреннего трения, так как остальные каналы потерь упругой энергии до и после облучения не изменились. На рис.2 приведен участок амплитудно-частотной характеристики элемента, совершающего колебания сжатия-растяжения по длине, в окрестности основного резонанса. Видно, как после облучения ионами C^{12} уменьшилась резонансная частота, но возросла добротность (определяемая соотношением $Q = f_R / \Delta f$, где Δf - на уровне 0,7 от максимума U_m при f_R). После облучения ионами Ne^{22} резонансная частота существенно возросла, а добротность возросла еще значительно (см. таблицу 1).

Коэффициент электромеханической связи. После облучения ионами C^{12} заметно падает коэффициент K_t , ответственный за возбуждение продольных колебаний по толщине пластин Z-среза. Остальные коэффициенты изменяются мало. После повторного облучения ионами Ne^{22} K_t восстанавливаются - приближаются к исходному значению (см.таблицу 2).

Пьезоэлектрические модули и постоянные. Пьезоэлектрический модуль d_{31} практически не меняется, а пьезоэлектрическая постоянная e_{15} уменьшается как при облучении ионами C^{12} , так и последующем облучении ионами Ne^{22} . В то же время пьезоэлектрическая постоянная e_{33} более заметно уменьшается при облучении ионами C^{12} и восстанавливается к первоначальному значению после облучения ионами Ne^{22} . Из полученных данных можно сделать вывод, что изменение коэффициентов электромеханической связи определяется, главным образом, изменением пьезоэлектрических постоянных, а не диэлектрических проницаемостей и модулей упругости.

Следует отметить, что использованные в данной работе кристаллы окиси цинка по своим свойствам: величинам пьезоэлектрических постоянных и коэффициентов электромеханической связи, занимают промежуточное положение между кристаллами, свойства которых описаны в работах^{8 и 9/}. По-видимому, указанные отличия обусловлены различным примесным составом и условиями легирования.

Обобщая приведенные в таблицах 1-3 данные и их последующее обсуждение, можно сделать вывод, что облучение кристаллов окиси цинка ионами C^{12} приводит к увеличению добротности резонаторов, при этом не существенно, уменьшаются ли сопротивление и коэффициент связи K_{ik} . При последующем облучении ионами неона сохраняются высокое удельное сопротивление и пьезосвойства и существенно возрастает добротность резонаторов, совершающих колебания сжатия-растяжения по X при приложении возбуждающего электрического поля по Z. Однако в последнем случае усложняется спектр упругих колебаний за счет появления дополнительных резонансов, но на основе полученных данных нельзя однозначно сказать, является ли причиной этого общее возрастание добротности (проявляющее ранее невидимые резонансы) или же в результате облучения неонам появляются области с несколько измененной упругостью. Тем самым облучение заметно влияет на исследовавшиеся параметры, причем по некоторым из них, в частности по добротности, в сторону существенного улучшения свойств исходных кристаллов.

Заметим, что аналогичные результаты по изменению свойств кристаллов окиси цинка были получены и при облучении их ионами Ar^{40} с энергиями 225 МэВ и 44 МэВ, в частности, добротность увеличилась в 2,25 и 1,5 раза соответственно.

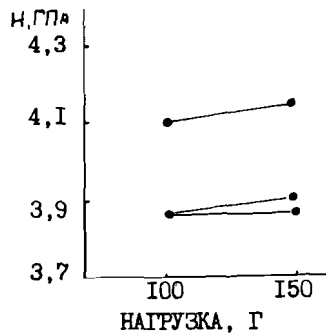


Рис. 1. Зависимость микротвердости ZnO от нагрузки. 1 - необлученный кристалл; 2 - облученный ионами C^{12} ; 3 - облученный ионами Ne^{22} .

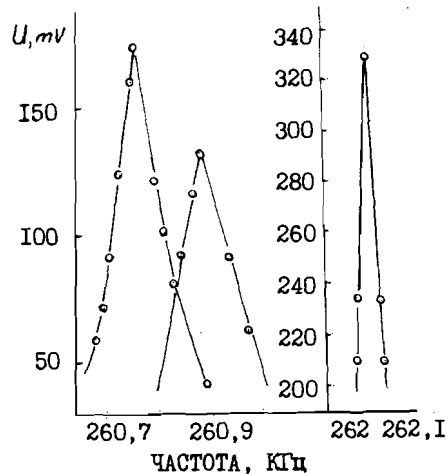


Рис. 2. Участок амплитудно-частотной характеристики элемента, соответствующего колебания сжатие-растяжение по длине в области основного резонанса до (1) и после облучения углеродом (2) и неоном (3). 1- $f_R = 260,885$ КГц, $\Delta f = 88$ Гц; 2- $f_R = 260,765$ КГц, $\Delta f = 52$ Гц; 3- $f_R = 262,003$ КГц, $\Delta f = 32$ Гц.

Обнаруженные различия влияния облучения ионами C^{12} и Ne^{22} на изменения электромеханических свойств кристаллов окиси цинка можно связать с тем, что при облучении ионами C^{12} плотность ионов была неоднородна по поверхности образца, в то время как при облучении ионами Ne^{22} и Ar^{40} достаточно равномерное.

По-видимому, наблюдаемые в кристаллах ZnO радиационные эффекты связаны со структурными изменениями, происходящими в них при облучении, а также с процессами, вызывающими перераспределение примесей. Возможный механизм перераспределения примесей может быть обусловлен возникновением в облучаемом кристалле областей с механическими напряжениями и радиационно-стимулированной диффузией. Кроме того, представляется затруднительным объяснить столь значительные изменения электромеханических свойств изменениями в зоне пробега ионов (несколько десятков мкм) при толщинах образцов порядка 1 мм. Можно предположить, что структурные изменения и перераспределение примесей происходят и за зоной пробега ионов, что наблюдалось на других кристаллах, например на кристалле LiF/II .

Детальное выяснение процессов, происходящих в пьезоэлектрических кристаллах при облучении их тяжелыми заряженными частицами требует проведения дальнейших исследований, направленных на проверку высказанных выше предположений. Кроме того, результаты, полученные в данной работе, подтвердили целесообразность проведения экспериментов по

регистрации сигналов от пьезодатчиков на кристаллах ZnO непосредственно при их облучении тяжелыми ионами, то есть регистрации акустических колебаний, аналогично тому, как это было выполнено в [2] при облучении мишеней ионами Ne . Подобный эксперимент может дать информацию о характере динамических процессов, происходящих в кристаллах при воздействии на них излучений.

Авторы благодарят академика Г.Н.Флерова и профессора Ю.П.Станесюна за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Токарев Е.Ф. и др. ВНИИ физ.техн. и радиотехн. измерений, 1978, вып. 38(68), с.71-74.
2. Бандиков В.Н., Федоренко А.И. Вопр. атомной науки и техники. Сер.: физ. радиац. повреждений и радиац. материаловедения, 1976, вып. I, с. 40-45.
3. Kubo J. Jap. J. Appl. Phys., 1969, 8, p.626-627.
4. Регель В.Р. и др. Труды совещания по использованию ядерных фильтров для решения научно-технических и народнохозяйственных задач и радиационному материаловедению, РИ8-86-110, Дубна, ОИЯИ, 1986.
5. Хаванчак К. и др. Препринт ОИЯИ 13-84-601. Дубна, 1984.
6. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: изд. "Наука", 1984.
7. Физическая акустика. т. IА (Под ред. У. Мэсона). Методы и приборы ультразвуковых исследований. М.: изд. "Мир", 1966.
8. Жаффе Х., Берлинкур Д.А. Труды института инженеров по электротехнике и радиоэлектронике, 1965, № 10, т. 52, с. 1552.
9. Токарев Е.Ф. и др. ФТТ, 1975, т. 17, с. 980.
10. Belser R.B., Nichlin W.H. Proc. Ann. Symp. Frequency Control, 15-th Atlantic City, New Jersey, 1961, p.138-141.
11. Regel L.L. et al. Phys. Stat. Sol. (a), 73, 1982, p.255-266.
12. Regel V.R. et al. Cryst. Res. and Techn., 1982, 17, p.1579-1584.

Рукопись поступила в издательский отдел
25 января 1988 года.