

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ТГС-ТГС+Cr НА ФОРМИРОВАНИЕ РЕГУЛЯРНОЙ ПРИМЕСНОЙ СТРУКТУРЫ

Шут В.Н.¹, Мозжаров С.Е.¹, Кашевич И.Ф.²

¹. *Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь, shut@vitebsk.by*

². *ВГУ им. П.М. Машерова, 210032 г. Витебск, Беларусь*

В последние годы в области теоретического и практического исследования сегнетоэлектрических материалов большое внимание уделяется развитию доменной инженерии, целью которой является управление нелинейно-оптическими, электрооптическими, акустическими и другими свойствами материалов путем создания стабильных периодических доменных структур (ПДС) [1,2].

Исследования, проведенные в данной работе, направлены на получение кристаллов-сегнетоэлектриков с ПДС непосредственно в процессе роста кристалла путем создания регулярной примесной структуры (РПС). В качестве модельной системы, на которой изучались условия формирования пространственного изменения состава, использовались кристаллы триглицинсульфата с примесью трехвалентных ионов хрома (ТГС-ТГС+Cr).

При исследовании кристаллов ТГС- ТГС+Cr было показано, что конфигурация доменной структуры таких кристаллов в большой степени зависит от периода примесной структуры, которая задавалась временем роста в каждом из растворов. Однако, как показала практика, получение слоев заданного размера сопряжено с определенными трудностями, которые связаны с многими факторами. Одним из таких важнейших факторов, влияющих на кинетику роста, морфологию и качество выращиваемых кристаллов, является изменение скорости роста кристалла из раствора в присутствии примесей. В свою очередь, это влияние примесей на рост кристаллов – комбинированный эффект различных факторов: растворимости исходного материала и примесной фазы, состояния маточного раствора, взаимодействия между основным веществом и молекулами примеси, их относительными размерами ионов, сходстве кристаллографических структур двух фаз – основной и примеси. Результатом этих эффектов является селективное вхождение примеси в различные сектора кристалла, что в конечном итоге приводит к изменению его скорости по граням, т.е. изменению габитуса кристаллов. Также как и для других кристаллов, выращиваемых из растворов, механизм вхождения примесей в кристалл ТГС в процессе роста из допированного раствора носит сложный характер и причины формирования и распределения примеси в объеме кристалла до конца не выяснены. Поэтому для получения «полосатых» кристаллов ТГС- ТГС+Cr с заданным периодом самостоятельный интерес представляет изучение влияния примесей хрома на скорость роста кристаллов ТГС и формирование РПС.

Кристаллы выращивались скоростным методом при постоянной температуре роста ниже точки Кюри (температура Кюри ТГС– 49,15 °С). Неоднородные кристаллы ТГС-ТГС+Cr получали путем периодического доращивания затравки в растворах разного состава – из номинально чистого и содержащего легирующую примесь ионов хрома (Cr³⁺). Изготовленная для этих целей аппаратура позволяет автоматизировать этот процесс. Заданное изменение состава в объеме кристалла достигалось за счет варьирования скорости роста при получении областей с различной концентрацией примеси.

Обычно, для выяснения вопроса о влиянии примеси на скорость роста, проводят выращивание кристаллов с различной концентрацией примеси и определяют скорость роста весовым методом. При этом, выращивание исследуемых кристаллов необходимо проводить соблюдая одинаковые технологические режимы. Для выполнения этого условия нами был разработан и изготовлен секционный кристаллизатор, позволяющий выращивать четыре кристалла при одинаковых термодинамических условиях. Использовались

растворы следующих составов – номинально чистый и с примесью хрома с концентрацией 0,1 мол/л, 0,3 мол/л и 0,9 мол/л. При концентрациях примеси ионов хрома в кристаллизуемом растворе ТГС свыше 1 мол/л рост кристаллов либо прекращается либо невозможно получить кристалла хорошего качества.

Было выращено несколько групп кристаллов из растворов с указанным содержанием примеси и исследованы изменение габитуса кристаллов, весовая скорость роста, скорость роста кристаллов в направлениях (010), (001) и их отношение в зависимости от концентрации примеси и пересыщения растворов.

В результате проведенных исследований было установлено, что для всех кристаллов, выращенных в присутствии ионов примеси хрома наблюдалось изменение габитуса кристаллов и уменьшалась скорость роста по сравнению с кристаллами, выращенными из номинально чистых растворов. Кроме того, было установлено, что вхождение примеси в кристалл носит инерционный характер – вхождение примеси в кристалл начинается лишь после определенного времени выдержки его в растворе. Для получения качественных кристаллов ТГС с периодической примесной структурой необходимо в растворе с примесью создавать низкое пересыщение, рН растворов должно находиться в пределах 2,0 - 2,2, при задании времени роста кристалла в примесном растворе нужно учитывать инерционность процесса вхождения примеси в кристалл.

С учетом полученных данных для исследования влияния скорости роста на формирование регулярной примесной структуры (РПС) в кристаллах ТГС - ТГС+Cr³⁺ с заданным периодом было выращено несколько групп кристаллов с различным временем выращивания и скоростью роста в растворах разного состава. Скорость роста одного слоя кристалла (с примесью или беспримесного) задавалась пересыщением растворов. Температура роста была для всех кристаллов одинакова и составляла 31,3 °С, т.е. кристаллы выращивались в сегнетоэлектрической фазе.

Первая группа кристаллов – кристаллы с одинаковым временем роста в номинально чистом и примесном растворах (1 час, 2 часа и 4 часа) и с одинаковым, а также увеличивающимся для примесного раствора пересыщением.

При изучении с помощью поляризационного оптического микроскопа поверхности граней с регулярной примесной структурой (РПС) полученных кристаллов было установлено, что при одинаковом времени роста и небольших пересыщениях обоих растворов скорость роста в растворе с примесью была более чем в 5 раз меньше скорости роста чистого слоя. Период примесной структуры мог изменяться в зависимости от индекса грани, но соотношения скоростей роста в номинально чистых и с примесью слоях оставались постоянными (рис. 1а). Увеличение времени выдержки в растворах приводило к увеличению соотношения скоростей роста – примесные слои почти не изменяли свои размеры, а номинально чистые области кристалла увеличивались в соответствии с временем роста. При создании более высокого пересыщения в примесном растворе формировалась РПС с соотношением размеров слоев ~ 3:1 в одном периоде роста.

Анализ полученных данных показал, что при указанных условиях роста формирование РПС с одинаковой шириной слоев практически невозможно реализовать из-за блокировки граней кристалла примесями хрома и значительного снижения вследствие этого скорости роста примесных слоев. При увеличении времени выдержки кристалла в примесном растворе ширина легированных слоев почти не изменяется, и более активное влияние оказывает задаваемое пересыщение.

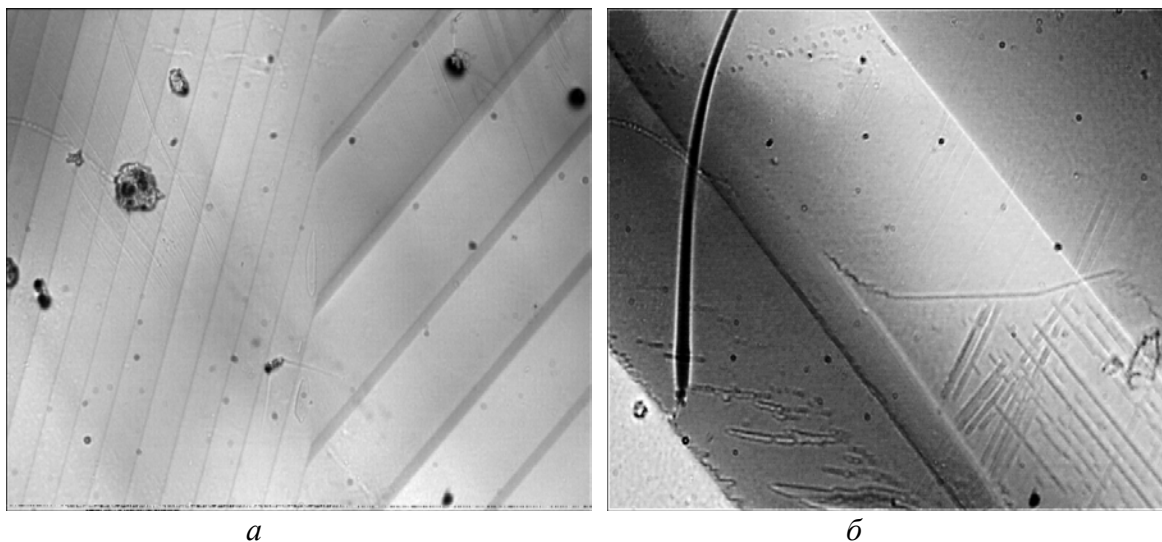


Рис. 1. Микрофотографии поверхности граней кристаллов ТГС - ТГС+Сг с РПС с одинаковым (*а*) и разным (*б*) временем роста в чистом и примесном растворах, пересыщение растворов: *а* – 0,2°С, *б* – 0,8 °С. Размер поверхности – 400 x 500 мкм.

Для получения образцов с одинаковыми размерами чистых и примесных слоев РПС было увеличено время выдержки кристалла в примесном растворе и его пересыщение. В этом случае скорость роста легированных слоев была достаточно высокой соотношение скоростей роста не превышало 1,5–2 раза. Для кристаллов, выращенных при указанных условиях, размеры слоев были приблизительно одинаковыми, однако сам период вследствие больших скоростей роста увеличивался до 300– 400 мкм (рис.1б). Необходимо отметить, что отличительной особенностью таких кристаллов ТГС - ТГС+Сг было формирование РПС по всему объему кристалла вне зависимости от пирамиды роста, однако габитус кристалла также изменялся – количество граней уменьшалось.

Согласно проведенным исследованиям, для получения кристаллов ТГС - ТГС+Сг с одинаковой шириной чистых и примесных слоев и периодом роста менее 150 мкм необходимо уменьшить время роста в примесном растворе одновременно повышая скорость роста. Однако, как показывает практика, при пересыщениях выше 0,8 °С качество кристаллов снижается. Кроме того, получение кристаллов с небольшим периодом РПС путем уменьшения времени роста затруднено из-за инерционного характера вхождения примеси ионов в кристалл.

Список литературы

1. Aleksandrovski A. L. (1996), Periodic Ferroelectric Domain Structures for Nonlinear Optics. (1996). Laser Physics, 1996, V. 6, pp. 1003-1012.
2. Shur V., Romyantsev E., Batchko R., Miller G.,Fejer M., Byer R. (1999), Physical basis of the domain engineering in the bulk ferroelectrics, 1999. Ferroelectrics, V. 221, pp. 157-167.