

ВЫРАЩИВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТГС С ПОСЛОЙНО-ПЕРИОДИЧЕСКИМ ИЗМЕНЕНИЕМ СОСТАВА

В.Н. Шут¹, И.Ф. Кашевич², С.Е. Мозжаров³

¹Витебск, ВГТУ

²Витебск, ВГУ имени П.М. Машерова

³Витебск, ИТА НАН Беларуси

В настоящее время в области получения и исследования сегнетоэлектрических материалов широко исследуются так называемые функциональные градиентные (неоднородные) сегнетоэлектрики ("ferroelectric graded structures"- FGS), имеющие обычно монотонно изменяющийся состав. Частным случаем таких материалов являются сегнетоэлектрики с периодическим распределением (слоистые материалы) состава. Примесная структура в таких кристаллах, как правило, модулирует состав и создает регулярную сегнетоэлектрическую доменную структуру (РДС). В свою очередь такая периодическая доменная структура привлекает к себе внимание тем, что дает возможность реализовывать нелинейно оптическое взаимодействие, использовать электрооптический эффект для управления излучением без применения поляризационной оптики и наблюдать генерацию второй гармоники. Реально РДС для этих целей получены на высокотемпературных кристаллах танталата и ниобата лития, получаемых из расплава, для которых разработаны специальные ростовые методики и способы послеростовой обработки [1].

Важным вопросом практической реализации сегнетоэлектриков с РДС для эффективной генерации второй, третьей и т.д. гармоники является выполнение условия пространственного синхронизма. Фазовое согласование осуществляется в результате изменения знака диэлектрической восприимчивости в области доменной стенки и зависит от соотношения размеров областей с антипараллельными векторами поляризации для соседних областей, которые, например, должны быть равными для генерации второй гармоники [2]. Это накладывает жесткие требования к характеру и размерам полос РДС. Дальнейший прогресс в технологии получения кристаллов с РДС позволяет надеяться на создание необходимых для квазисинхронной генерации второй, третьей гармоник структур с периодом $d \geq 1$ мкм в большой группе сегнетоэлектрических материалов, в том числе и выращиваемых из растворов. Необходимо отметить, что механизм вхождения примесей в кристалл в процессе роста из раствора, содержащего примесь, носит сложный характер и причины формирования и распределения примеси в объеме кристалла ее влияния на формирование доменной структуры до конца не выяснены.

Целью данной работы явилось изучение влияния условий роста на вхождение примесей в сегнетоэлектрические кристаллы, выращиваемые из растворов и формирование регулярной примесной структуры с одинаковым периодом номинально чистой и примесной областей.

Материалы и методы. Материалом для исследования служили сегнетоэлектрические кристаллы триглицинсульфата (ТГС), получаемые из растворов. В качестве легирующей примеси служили ионы Cr^{3+} . Существует несколько принципиально возможных технологических методов формирования структур с послойно-периодическим изменением состава. Наиболее распространенные из них - периодическое изменение условий кристаллизации, влияющих на захват примеси растущим кристаллом и последовательное наращивание слоев измененного состава путем поочередного погружения кристалла в жидкие среды различного состава. Поскольку коэффициент распределения примеси хрома в кристаллах ТГС составляет приблизительно 0,03, то для формирования периодической примесной структуры последний способ является более приемлемым.

Необходимо отметить, что вхождение примеси в кристалл, выращиваемый из раствора, и ее распределение по объему зависит от многих факторов, основными из которых являются скорость роста, характер и концентрация примеси и индекс грани кристалла. Причем скорость роста, в свою очередь, зависит от температуры роста, пересыщения растворов, гидродинамических условий, а также от концентрации примеси в растворе.

Наиболее важным фактором, который влияет на скорость роста и формирование полосчатой примесной структуры методом поочередного погружения затравки в растворы разного состава является скорость роста. Чтобы выяснить влияние концентрации примеси на скорость роста и повысить воспроизводимость полученных результатов, был изготовлен кристаллизатор,

состоящий из 4 секций, позволяющий одновременно выращивать 4 кристалла ТГС из растворов с примесью хрома в одинаковых гидродинамических условиях роста, но с различной концентрацией примеси хрома - 0,1 мол/л, 0,3 мол/л и 0,9 мол/л, а также для сравнения использовался номинально чистый раствор. Скорость роста определялась весовым методом.

Было выращено при температуре роста 35 °С (в сегнетофазе) 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.

Результаты и их обсуждение. Было установлено, что наличие даже небольшого количества примеси резко снижает скорость роста кристаллов, а также изменяет габитус кристаллов - из кристалла с многими гранями ТГС превращается в образец, ограниченный несколькими гранями с наименьшей скоростью роста. Это говорит о том, что примеси ионов хрома по-разному влияют на скорость роста граней кристалла. В тоже время большое значение для получения качественных прозрачных кристаллов имеет пересыщение раствора. При низких пересыщениях (0,2°С) растворов наблюдалось снижение скорости роста при увеличении концентрации примеси ионов хрома, но улучшалось качество кристаллов. В качестве примера, на рисунке 1, 2, приведены внешний вид выращенных кристаллов и габитус кристаллов, выращенных при небольшом пересыщении растворов, а в таблице приведены данные по весовой скорости и соотношению скоростей наиболее развитых граней кристалла. Видно, что сильнолегированные кристаллы могут вообще прекратить свой рост, поэтому для получения полосчатых кристаллов необходимо повышать пересыщение примесного раствора, а также увеличивать время выдержки затравки.



Рисунок 1 – Внешний вид кристаллов ТГС: 1 – группа кристаллов с временем роста 196 часов, 2 – группа кристаллов с временем роста – 74 часа

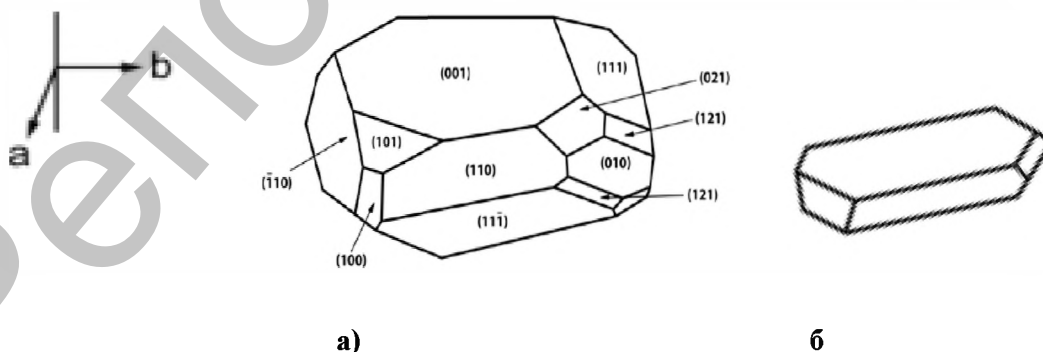


Рисунок 2 – Габитус кристаллов ТГС: а – для номинально чистого кристалла ТГС, б – для кристаллов ТГС с примесью хрома

Таблица. Весовая и линейные скорости роста для кристаллов ТГС (рис. 1, группа кристаллов 1)

Концентрация примеси ионов хрома в растворе (мол/л)	Весовая скорость роста (г/час)	Скорость роста кристаллов ТГС по осям		
		$v_{(010)}$ мм/сутки	$v_{(001)}$ мм/сутки	$v_{(010)} / v_{(001)}$
0	0,03970	1,9	1,0	1,9
0,1	0,02483	2,5	0,2	12,5
0,3	0,01195	2,1	0,2	10,5
0,9	0,00984	1,4	0,08	17,5

В результате проведенных исследований были установлены технологические режимы получения кристаллов ТГС с периодической примесной структурой с приблизительно одинаковыми слоями примесной ростовой структуры.

На рисунке 3 внешний вид показан кристалла, выращенного при разном пересыщении (0,2 градуса для чистого раствора и 1,6 градуса – для раствора с примесью) ростовых растворов. Время однократной выдержки в растворах было одинаковым и составляло 4 часа.



Рисунок 3 – Внешний вид кристалла, выращенного при разном пересыщении раствора (0,2°С для чистого раствора, 1,6°С – для примесного раствора) и одинаковом времени выдержки в каждом из растворов. Справа увеличенный фрагмент кристалла.

На увеличенном фрагменте изображения этого кристалла заметно, что ширина примесной и номинально чистой полос почти равны.

Заключение. Установлено, что для получения кристаллов ТГС - ТГС+Cr с одинаковой шириной чистых и примесных слоев и небольшим периодом структуры роста (менее 150 мкм) необходимо увеличить время роста в примесном растворе при одном и том же пересыщении или повысить скорость роста увеличением пересыщения примесного раствора. 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.

1. Aleksandrovski A. L., Periodic Ferroelectric Domain Structures for Nonlinear Optics. (1996). *Laser Physics*, 1996, V. 6, pp. 1003-1012.
2. H. Ito, C. Takyu, and H. Inaba, Fabrication of periodic domain grating in LiNbO₃ by electron beam writing for application of nonlinear optical processes. *IEEE Electronics Letters*, vol.27,no.14,pp.1221-1222,1991.