

# ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ С ПОСЛОЙНО-ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Шут В.Н.<sup>1,2</sup>, Мозжаров С.Е.<sup>2</sup>, Кашевич И.Ф.<sup>1</sup>

1) Витебский государственный университет им. П.М. Машерова, Витебск

2) ИТА НАН Беларуси, Витебск

## Введение

С конца 80 годов прошлого столетия начало быстро развиваться новое направление в физике полярных диэлектриков – создание и исследование монокристаллов, свойства которых периодически изменяются по объему образца. На основе таких кристаллов возможно создание ряда новых акустических, электроакустических, оптических и оптоэлектронных устройств, обладающих уникальными характеристиками (перестраиваемых акустических резонаторов, дифракционных решеток, оптических переключателей, диодов, элементов линий оптоволоконной связи, оптических квантовых генераторов и т.п.) [1–5].

Существуют разные способы получения периодических структур в кристаллах. Один из них – формирование периодических структур непосредственно в процессе роста кристалла. В этом случае, формирование послойно-периодической структуры можно осуществить путем: периодического изменения условий кристаллизации, влияющих на захват примеси растущим кристаллом; создания послойного распределения плотности в объеме кристаллизующей среды за счет возбуждения в ней стоячей ультразвуковой волны; последовательного наращивания слоев измененного состава при поочередном погружении кристалла в жидкие среды различного состава. Достоинством последнего способа является возможность получения периодических структур с достаточно резкими изменениями состава в соседних слоях и возможность варьирования толщинами слоев в широких пределах.

Большинство работ, раскрывающих методы получения и потенциальные возможности кристаллов с послойно-периодической структурой, относятся к исследованию высокотемпературных соединений, выращиваемых из расплавов. [6–14]. В то же время, достаточно широкое применение находят кристаллы, выращиваемые из растворов. Например, монокристаллы KDP и TGS, которые, благодаря своим уникальным свойствам, могут конкурировать с кристаллами, выращенными из расплавов. В настоящей работе приводятся результаты экспериментов по выращиванию из растворов кристаллов с послойно-периодической структурой.

## Методика эксперимента и результаты

Поскольку кристаллизаторы для выращивания кристаллов с послойно периодической структурой промышленностью не выпускаются, нами был разработана и изготовлена оригинальная кристаллизационная аппаратура [15]. Как уже отмечалось, последовательное наращивание слоев измененного состава путем поочередного погружения кристалла в жидкие среды различного состава обладает определенными преимуществами, поэтому указанный принцип был положен в основу разработанной аппаратуры. Схема кристаллизатора, приведена на рисунке 1.

Он состоит из кристаллизационной ёмкости (1), разделенный перегородками (2) на четыре секции, и механизма переноса кристалла (5). Предусмотрено перемещение раствора с помощью мешалок (3). Микроконтроллерная система автоматизации (6) обеспечивает управление мешалками, создавая оптимальные гидродинамические условия для выращивания качественных монокристаллов. Эта же система управляет погружением кристаллодержателя с прикрепленным к нему кристаллом в раствор и перемещением кристаллодержателя по кругу в горизонтальной плоскости, а также обеспечивает изменение температуры в термостате (4) по определенному алгоритму. В секции кристаллизационно-

го сосуда заливаются растворы различного состава, причем секции (1.a) и (1.d) заполнены кристаллизующей жидкостью одного состава, а (1.b) и (1.c) другого. Для лучшего термостатирования кристаллизатор помещался во внешний воздушный термостат, устраняющий колебания температуры окружающей среды. Двойное термостатирование позволяет поддерживать температуру раствора с точностью  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ .

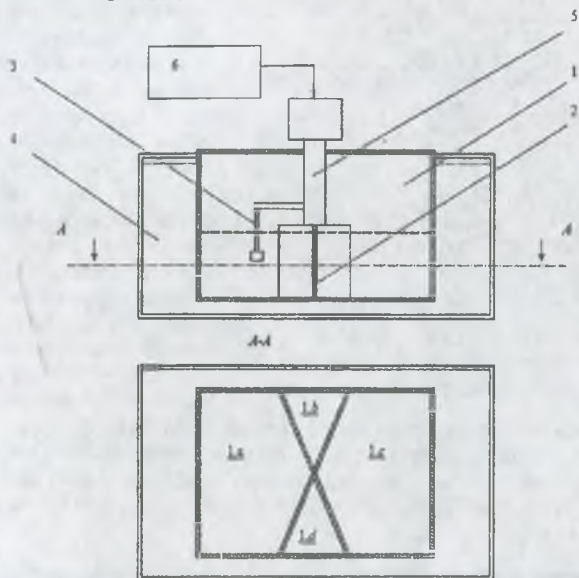


Рис. 1. Схема устройства для выращивания кристаллов

Механизм для перемещения кристаллодержателя (рис. 2) содержит два программно-управляемых электродвигателя (1,2). Двигатель (1), посредством системы винт-гайка перемещает шток (3), который, упираясь в одно плечо рычага (4), обеспечивает подъём и опускание шарнирно закрепленного на другом конце рычага кристаллодержателя (5) с кристаллом (6). Двигатель (2) вращает корпус (7) в котором закреплен рычаг (4) и тем самым осуществляет поворот кристаллодержателя.

В качестве модельного объекта для получения периодической кристаллической структуры был выбран TGS (триглицинсульфат). Аргументом в пользу этого послужило то, что крупные, совершенные, хорошо ограненные кристаллы TGS достаточно легко вырастить из водных растворов при относительно низких температурах ( $20\text{--}60^\circ\text{C}$ ). TGS является классическим сегнетоэлектриком с точкой Кюри  $49^\circ\text{C}$ . При температурах ниже точки Кюри номинально «чистые» кристаллы TGS обладают полидоменной структурой с той или иной степенью униполярности в зависимости от условий выращивания. Легирование кристаллов примесями приводит к полной или частичной монодоменизации образцов.

Слоистую структуру получали путем последовательного наращивания кристаллических слоев — один номинально чистый, а другой с примесью трехвалентных ионов хрома ( $0.3\text{ mol}\%$  в растворе). Рост кристаллов проводился в секциях 1.a и 1.c (рис.1) при температурах  $32\text{--}33^\circ\text{C}$ . (Секции 1.b и 1.d служат для промывки кристалла.) Рост велся на затравки TGS, изготовленные в виде стержней толщиной 3 мм и ориентированные вдоль оси  $\langle 001 \rangle$ .

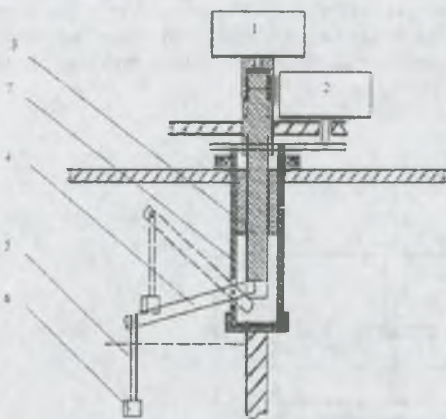


Рис. 2. Схема механизма для перемещения кристаллодержателя

химического состава раствора. На рисунке 3 показан скол кристалла, выращенного в растворах с одинаковой температурой насыщения. Время наращивания слоя в растворе с примесью составляло – 2,5 часа, в номинально чистом растворе 1,5. Скорость роста кристалла по грани  $\langle 110 \rangle$  в растворе с примесью составила примерно 0,5 мкм/мин. в чистом растворе – 2 мкм/мин.



Рис. 3. Скол кристалла выращенного при одинаковом пересыщении и разном времени выдержки в растворе

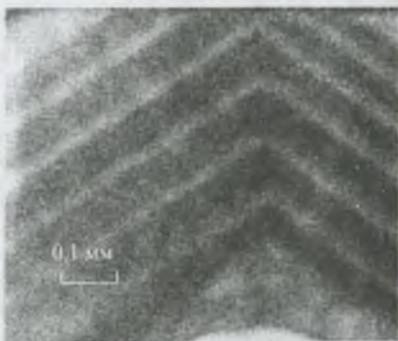


Рис. 4. Кристалл выращенный при разном пересыщении и разном времени выдержки

Выращивание при разном пересыщении (0,2 градуса для чистого раствора и 1,6 градуса – для раствора с примесью) дало следующие результаты. Скорость роста по грани  $\langle 110 \rangle$  в обоих растворах составила ~ 1,7 мкм/мин. (Время однократной выдержки в растворах было одинаковым).

На рисунке 4 показан кристалл, выращенный при разном пересыщении (0,5 градуса для чистого раствора и 1,8 градуса – для раствора с примесью) ростовых растворов. Скорость роста по грани  $\langle 110 \rangle$  для раствора с примесью – 1,8 мкм/мин. для номинально чис-

Изменение периода роста проводилось либо изменением времени выдержки в растворах (аппаратура позволяет устанавливать время выдержки в каждом растворе по отдельности), либо изменением скорости роста кристалла.

Выращивание образцов монокристаллов TGS начиналось с регенерации затравки в номинально чистом растворе. Затравка погружалась в раствор перегретый на  $1^\circ\text{C}$  выше температуры его насыщения, затем температура понижалась до температуры роста. После полного огранения, включалась система перемещения кристалла и начиналось формирование послыно-периодической структуры.

Скорость роста кристалла зависит как от пересыщения, так и от



того раствора – 1.2 мкм/мин. За счет увеличения времени роста в растворе с примесью удалось значительно увеличить ширину полосы, содержащей примесь.

Таким образом, период кристаллических структур можно изменять, меняя температуру насыщения исходных растворов или время наращивания слоев. В данной работе нами не ставилась задача получить структуры с малым периодом. Время однократной выдержки в растворах было выбрано достаточно большим, для того, что бы получить периодические структуры хорошо различимые даже визуальюно. Что бы получить периодические структуры с периодом порядка 10 мкм нужно уменьшать пересыщение и уменьшать время выдержки в растворах.

Эксперименты, проведенные нами с растворами, содержащими примесь трехвалентных ионов хрома, показали, что с уменьшением пересыщения уменьшается коэффициент вхождения примеси в кристалл. поэтому существует ограничение по минимальной скорости роста. Наблюдение за конвекционными потоками показало, что от кристалла помещенного в раствор идут концентрированные потоки предыдущего раствора переносимого в виде капли на кристалле. Время выравнивания концентраций составляет ~ 10 сек. Таким образом, для нашей установки минимальное время выдержки в растворах (с учетом перебросов) 30 сек, что при оптимальной скорости роста позволит получить структуры с микронным периодом.

### **Заключение**

Разработана технология для выращивания монокристаллов с послойно периодической структурой из водных растворов. Метод основан на послойном наращивания слоев с различным содержанием примеси. Выращены монокристаллы TGS с послойно периодической структурой.

### **Список литературы**

1. Коханчик Л.С., Иржак Д.В. Физика твердого тела, 2010, том 52, вып. 2 с. 285-289
2. Зеленовский П.С., Шур В.Я., Кузнецов Д.К., Мингалиев Е.А., Fontana M., Bourson P Физика твердого тела, 2011, том 53, вып. 1 с. 106-109
3. Батанова Н.Л., Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Каллимулин Р.И., Усачев А.Е. Письма в ЖТФ, 2009, т.35, вып.4, с. 1-5
4. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Каллимулин Р.И., Потапов А.А. Письма в ЖТФ, 2012, т.38, вып.18, с. 1-6
5. Аракчсеза Е.М., Танклевская Е.М., Нестеров С.И., Максимов С.М., Гуревич С.А., Seekamp J., Sotomayor Tores. Журнал технической физики. 2005, том 75, вып. 8 с. 80-84
6. Евланова Н.Ф., Наумова И.И., Чаплина Т.О. и др. Периодическая доменная структура в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>:Y выращиваемых методом Чохральского // ФТТ 2000. Т. 42. № 9. С. 1678.
7. Палатников М.Н., Щербина О.Б., Казаков А.А. Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 3. С. 360-365
8. Щербина О.Б., Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Вестник Кольского Научного центра РАН. 2010 № 3 С. 40-47
9. Коканян Э.И. Доклады НАН Армении. Физика -2009. Т.109 № 2 С.176-182
10. Nai-ben Ming, Jing-fen Hong, Duan Feng. Journal of materials science.- 1982.- N17.- P.1663-1670.
11. Блистанов А.А., Данилов А.А., Родионов Д.А. и др. Квантовая электроника.- 1986.- №12. С. 2536- 2538..
12. Wang W., Qi M. Journal of crystal growth. – 1986.- V 79. P. 758 – 763.
13. Duan F., Nai-Ben M., Jing-Fen H., Wen-Shan W. Ferroelectrics. - 1989 - V 91 - P 9 – 19
14. Наумова, И. И. Кристаллография. 1994. Т. 39. №6. С. 1119-1122.
15. Мозжаров С.Е., Шут В. Н., Кашевич И. Ф. Устройство для выращивания кристаллов/ Патент РФ №6573, МПК (2009) С 30В 7/00 С 30В 35/00. 2009.