

УДК 537.226.4

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ SBN С ПРИМЕСЯМИ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ТРАВЛЕНИЯ

К.Н. Бойцова, Б.Б. Педько, С.С. Маркова, З. Каппхан, Р. Панкрат

Тверской государственной университет,
кафедра физики сегнето- и пьезоэлектриков

В работе методом химического травления проведено исследование реальной структуры кристаллов стронций-барий ниобата (SBN:0.61) с примесями редкоземельных металлов Ce, Cr и Eu. Установлены основные закономерности воздействия указанных примесей на реальную (дефектную и доменную) структуру этих кристаллов.

Введение. Ниобат бария-стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN, $x = 0.61$) – известный сегнетоэлектрик – релаксор, широко применяемый в современной электронике. Сегнетоэлектрические кристаллы твердых растворов SBN принадлежат к структуре незаполненных вольфрамовых бронз и характеризуются структурным разупорядочением атомов Ba и Sr по двум структурным каналам, в которых заполнено лишь 5/6 атомных позиций [1]. С одной стороны частично заполненная кристаллическая структура данных материалов позволяет вводить довольно широкий диапазон примесей: от ионов переходных металлов до редкоземельных ионов, а с другой стороны определяет многообразие дефектов структуры и закономерности формирования доменной структуры.

Легирование SBN примесями Ce и Cr значительно улучшает фоторефрактивные характеристики кристаллов, что позволяет их использовать в устройствах умножения частот лазерного излучения, для записи голограмм, а также в качестве среды для оптической памяти. Примеси Ce улучшают фоторефрактивные свойства, а примеси Cr увеличивают скорость записи голограмм (скорость фоторефрактивного эффекта).

Введение примесей изменяют протекание глубинного пироэлектрического эффекта [2], величину пирокоэффициента и термоиндуцированных процессов поляризации, что говорит об изменении состояния доменной структуры кристалла [3]. Поэтому представляется актуальным исследование реальной (дефектной и доменной) структуры монокристаллов SBN и влияния на нее примесей.

В настоящее время доменной структуре и процессам переключения в кристаллах SBN посвящено довольно много статей как в российских, так и в зарубежных изданиях. Среди российских это прежде всего работы [1; 4–6]. Известны также работы, где приводятся результаты исследования термоиндуцированных процессов переключения в кристаллах SBN с примесями Cr и Ce [3]; в [4]

исследовалось влияние примесей Ce и Cr на оптические и сегнетоэлектрические свойства SBN. Но в то же время подробного исследования дефектной и доменной структуры, а также особенностей влияния примесей металлов на реальную структуру не проводилось.

Методика. В качестве метода исследования реальной структуры монокристаллов SBN нелегированных и с различными примесями был использован метод травления [7], позволяющий получить не только качественную, но и количественную картину структуры, а в совокупности с оптической микроскопией исследовать микроразмерные дефекты.

Кристаллы SBN ($\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$) были выращены методом Чохральского на физическом факультете Университета г. Оснабрюка (ФРГ). Для легирования примесями в расплав вводились оксиды соответствующих элементов. Исследования проводились на следующих составах: SBN-0.61, SBN-0.61: 2000 ppm Ce, SBN-0.61: 2000 ppm Cr, SBN-0.61: 7500 ppm Cr, SBN – 0.61: 2000ppm Eu. Концентрация примесей указана в ед. ppm, что соответствует 10^{-4} ат.%. Образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды оптического качества, ребра которых совпадали с осями кристаллофизической системы координат.

Для исследования реальной структуры монокристаллов SBN использовался метод химического травления. Традиционным травителем ниобатов является смесь азотной и плавиковой кислот в соотношении $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 2 : 1$, причем травление проводится в кипящей смеси вышеуказанных кислот при температуре 110°C . Но для выявления доменной структуры существенно важно, чтобы травление производилось при температуре ниже температуры фазового перехода (ниже 80°C для чистых кристаллов; наличие примеси значительно снижает T_c). Поэтому методика травления была модифицирована и разработан режим травления традиционным травителем при низких температурах. Травление осуществлялось в парах кипящей смеси указанных кислот. В процессе эксперимента необходимая температура травления регулировалась и поддерживалась благодаря изменению расстояния между нагреваемым тиглем с травителем и поверхностью кристалла. Температура на поверхности кристалла фиксировалась с помощью медь-константановой термопары.

Результаты и их обсуждение. В кристаллах нелегированного ниобата бария-стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x = 0.61$) выявлены сегнетоэлектрические домены. Области сегнетоэлектрических доменов располагаются в «шахматном» порядке (Рис. 1, а) по терминологии авторов работы [5], а в целом доменная структура нелегированного монокристалла SBN представляется в виде матрицы основного домена с вкраплениями полидоменных областей (Рис. 1, б).

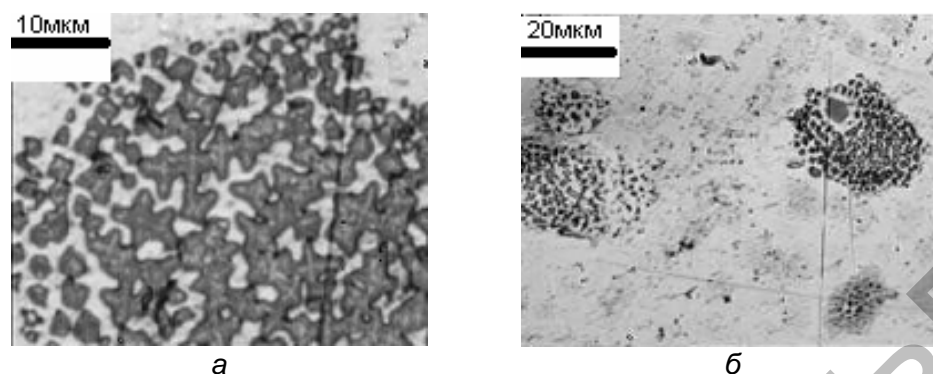


Рис. 1. Картины травления монокристалла SBN: *а, б* – полярный срез

Травление кристаллов нелегированного SBN в кипящей смеси кислот при температуре 110 °С не выявило структур, сходных с доменной, но указало на наличие областей, связываемых нами с включениями иной фазы (темные области), и дислокационной структуры (цепочки дислокаций) (Рис. 2).

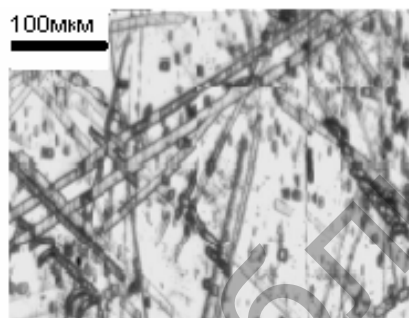


Рис. 2. Картина травления монокристалла SBN в параэлектрической фазе. Полярный срез

Введение примеси Sr измельчает доменную структуру кристаллов SBN (Рис. 3, *а*). Как и в кристаллах нелегированного SBN, наблюдаются включения другой фазы (Рис. 3, *б*) и дислокационная структура (Рис. 3, *в*). На неполярном срезе кристалла SBN с примесью Sr выявлена структура доменов, вытянутых вдоль направления спонтанной поляризации (Рис. 3, *г*). Распределение доменов неоднородно. Плотность распределения доменов достигает максимума на расстоянии 20–50 мкм от поверхности полярного среза кристалла и по мере увеличения этого расстояния кристалл переходит в состояние близкое к монодоменному.

На полярном срезе кристалла SBN с примесью Se выявлены включения иной фазы и доменная структура по виду сходная с выявленной у кристаллов нелегированного SBN (Рис. 4, *а*). На неполярном срезе этого кристалла, как и в кристалле с примесью Sr, визуализирована разветвленная дефектная структура травления, которая, по нашему

мнению, является доменной структурой с направлением спонтанной поляризации доменов вдоль полярной оси (Рис. 4, б).

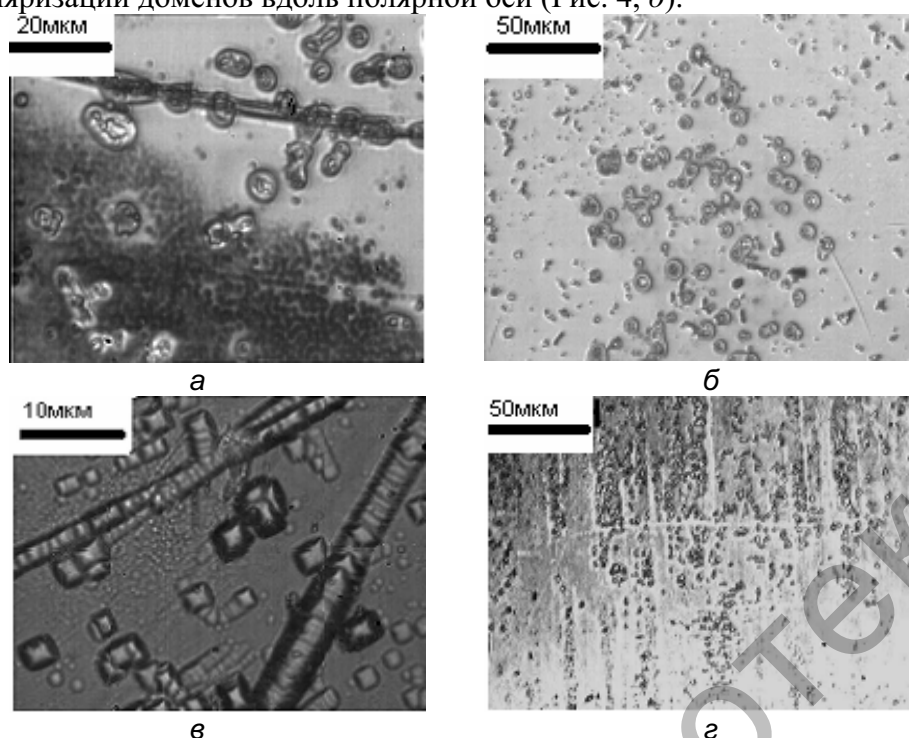


Рис. 3. Картины травления монокристаллов SBN с примесью Cr: а, б, в – SBN:Cr 7500 ppm, полярный срез; г – SBN:Cr 2000 ppm, неполярный срез.

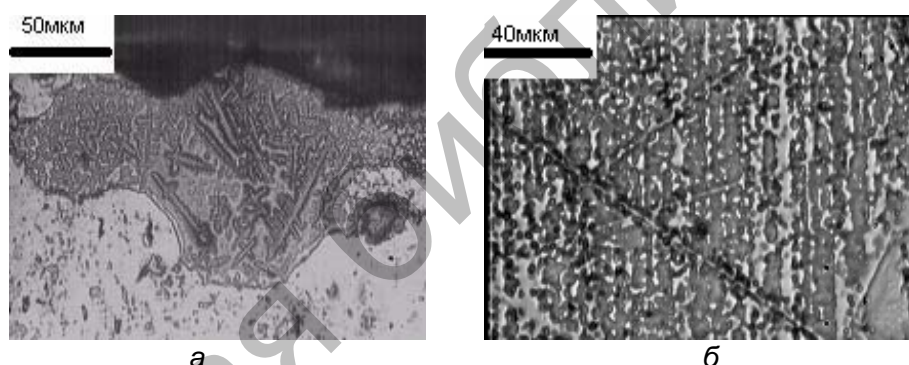


Рис. 4. Картины травления монокристалла SBN с примесью Ce 2000 ppm: а – полярный срез, нанесенный масштаб 50 мкм; б – неполярный срез

На полярных срезах кристаллов SBN с примесью Eu удалось выявить картины травления (рис. 5), которые могут представлять крупную доменную структуру с размерами доменов 10–200 мкм (рис. 5, а; в), которая по форме существенно отличается от наблюдаемой в кристаллах нелегированного SBN и в кристаллах с примесью Ce и Cr. При этом крупные “отрицательные” домены

наблюдались в основной матрице с "положительным направлением" P_s (положительный конец домена). Уверенно идентифицировать, выявленную структуру порядка 1 мкм (рис. 5, в) не удалось, поскольку характерной мелкой доменной структуры на положительно заряженных поверхностях в местах выхода "положительных" доменов не наблюдается. Вытравливаются бесформенные области, которые, возможно, являются образованием новой фазы.

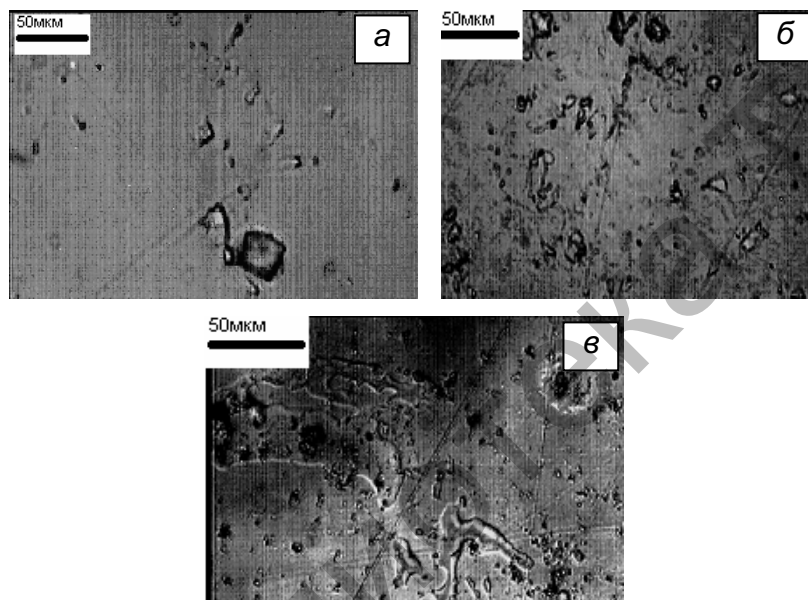


Рис. 5. Кристалл SBN:0.61 с примесью 2000 ppm Eu после травления (полярный срез)

Не удалось идентифицированную выявленную структуру на неполярных срезах кристаллов с примесью Eu (рис. 6).

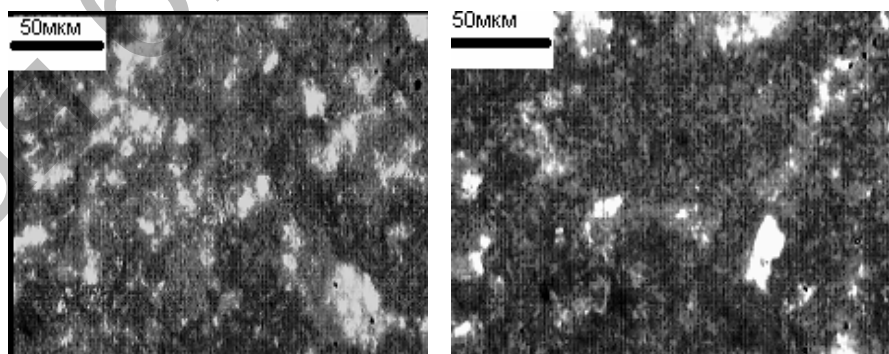


Рис. 6. Кристалл SBN:0.61 с примесью 2000 ppm Eu после травления (неполярный срез)

Выводы. В кристаллах нелегированного ниобата бария-стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($x = 0.61$) выявлены сегнетоэлектрические домены. В целом доменная структура нелегированного монокристалла SBN представляется в виде матрицы основного домена с включениями полидоменных областей. Травление в параэлектрической фазе выявляет только дислокационную структуру, при этом наблюдается тенденция объединения дислокаций в цепочки.

Введение примеси Sr в кристаллы SBN заметно измельчает доменную структуру, по сравнению с нелегированным SBN (размер доменного порядка 1 мкм).

Примесь Se практически не меняет вид доменной структуры SBN, но фиксируется наличие крупных областей с преобладающей ориентацией спонтанной поляризации (до 200 мкм), в которой визуализируется мелкая доменная структура (5–10 мкм).

Примеси Eu оказывает значительное воздействие на вид доменной структуры SBN. В кристаллах с примесью Eu выявлены крупные доменные структуры (10–200 мкм), в то время как мелкая доменная структура не обнаружена.

Во всех исследуемых кристаллах обнаружена сходные дефекты, связываемые нами с включениями иной фазы.

Работа выполнена при поддержке программы Минобразования РНП 2.1.1.3674

Список литературы

- 1 Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982.
- 2 Malyshkina O.V., Ped'ko B.B., Movchikova A.A., Morgushka I.V. Effect of external forces on the dielectric and pyroelectric properties of strontium-barium niobate crystals // Crystallography Reports. 2005. V. 50, N. 1. P. 28-31.
- 3 Большакова Н.Н., Зазнобин Т.О., Иванов В.В., Муравьева Е.Б., Педько Б.Б. Исследование процессов переключения кристаллов ниобата бария-стронция методом теплового эффекта баркгаузена // ФТТ. 2006. Т.48. Вып. 6. С. 967-968.
- 4 Волк Т.Р., Иванов Н.Р., Исаков Д.В., Ивлева Л.И., Лыков П.А. Особенности электрооптических свойств кристаллов ниобата бария-стронция и их связь с доменной структурой // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 2. С. 293-299.
- 5 Иванов Н.Р., Волк Т.Р., Ивлева Л.И. и др. // Кристаллография. 2002. Т. 47, №6. С. 1065-1072.
- 6 Дубовик М.Ф., Колотий О.Д., Майсов Г.В, Назаренко Б.П. Домены в кристаллах типа ниобата бария-стронция // Известия АН СССР. Сер. Неорг. материалы. 1982. Т. 18, № 6. С.1008-1012.
- 7 Пшеничнов Ю.П. Выявление тонкой структуры кристаллов. М.: «Металлургия», 1974.