

УДК 537.226.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ SBN С ФОТОРЕФРАКТИВНЫМИ ПРИМЕСЯМИ МЕТОДОМ ТРАВЛЕНИЯ

С.С. Маркова, Б.Б. Педько, И.В. Румянцева

Тверской государственный университет,

кафедра физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков

В работе представлены результаты исследования реальной (дефектной и доменной) структуры кристаллов ниобата бария стронция с фоторефрактивными примесями методом травления.

Ниобат бария-стронция  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (SBN) — известный сегнетоэлектрик–релаксор, широко применяемый в современной электронике. Сегнетоэлектрические кристаллы твердых растворов SBN принадлежат к структуре незаполненных вольфрамовых бронз и характеризуются структурным разупорядочением атомов Ва 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 — определяет многообразие дефектов кристалла и закономерности формирования доменной структуры.

Легирование SBN примесями Ce и Cr значительно улучшает оптические и 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 и другие воздействия (отжиг, поляризация и т.д.) изменяют протекание глубинного пироэлектрического эффекта [2], величину пирокоэффициента и термоиндуцированных процессов поляризации, что свидетельствует об изменении состояния доменной структуры кристалла. Поэтому представляется актуальным исследование реальной (дефектной и доменной) структуры монокристаллов SBN и влияния на нее примесей, отжига и поляризации.

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; 5]. 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. В качестве метода исследования реальной структуры монокристаллов SBN, чистых и с различными примесями, целесообразно

применять метод травления, позволяющий получить не только качественную, но и количественную картину структуры, а в совокупности с оптической микроскопией исследовать микроразмерные дефекты твердых кристаллических тел. Применение данного метода интересно, так как в литературе очень мало информации о травлении кристаллов SBN.

Кристаллы SBN ( $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) были выращены методом Чохральского на физическом факультете Оснабрюкского университета (ФГ) в лаборатории роста кристаллов под руководством профессора Р. Панкрата (R. Pankrath) и любезно предоставлены для исследований профессором З. Каппханом (S. Kapphan). 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. 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. Отжиг кристаллов производился при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Поляризация осуществлялась при отжиге в поле 6 кВ/см, которое снималось после охлаждения кристалла до комнатной температуры.

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  $110^\circ\text{C}$ . Но для выявления доменной структуры важно, чтобы травление производилось при температуре ниже температуры фазового перехода (ниже  $80^\circ\text{C}$  для чистых кристаллов; наличие примеси значительно снижает  $T_c$ ). Поэтому методика травления была модифицирована: разработан режим травления традиционным травителем при низких температурах. Травление осуществлялось в парах кипящей смеси указанных кислот. В процессе эксперимента необходимая температура регулировалась и поддерживалась путём изменения расстояния между тиглем с травителем и кристаллом. Температура на поверхности кристалла измерялась с помощью медь-константановой термопары.

В кристаллах чистого 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) [5], а в целом доменная структура чистого монокристалла SBN представляется в виде матрицы основного домена с вкраплениями полидоменных областей (рис. 1, б).

На неполярном срезе кристалла чистого  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  выявлена ячеистая структура с глубокими ямками травления (рис. 1, в, г), в которых визуализировались картины, аналогичные доменной структуре полярного среза. Такие области могут быть связаны, например, с вкраплениями иной фазы с уменьшенным содержанием Ва ( $< 0.39$  мол. %), где, по мнению авторов [6], может наблюдаться образование  $90^\circ$  доменной структуры или с локальной разориентацией микрообластей кристалла.

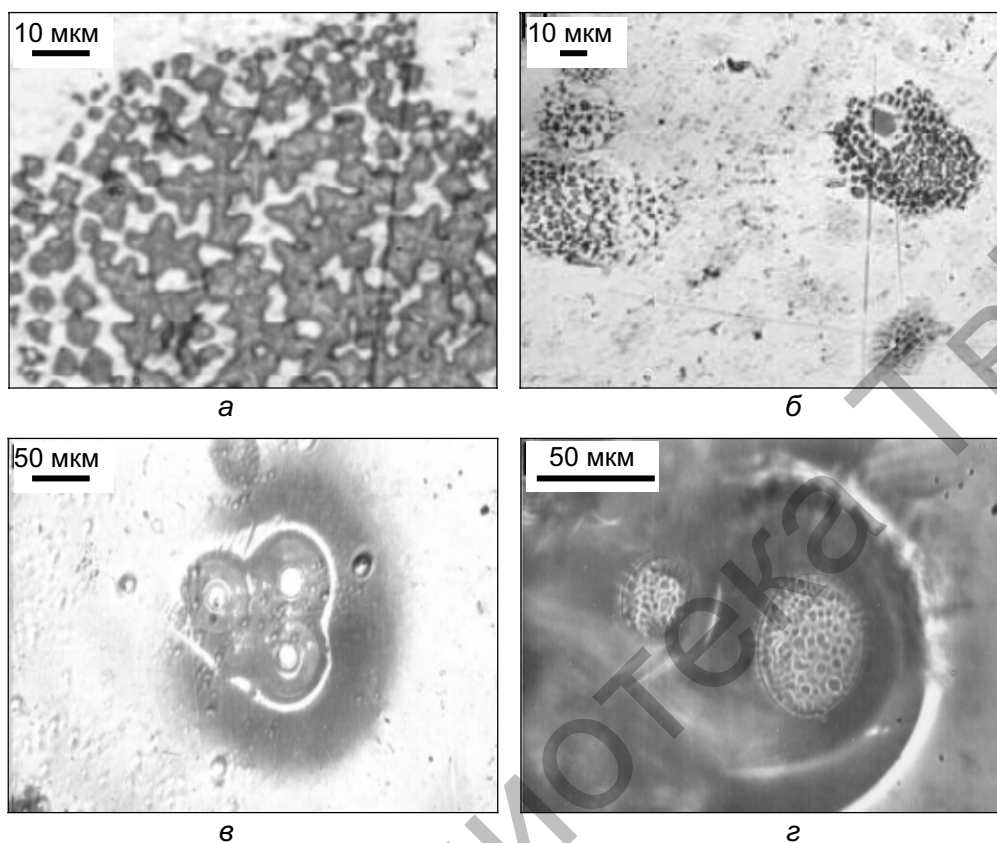


Рис. 1. Картины травления монокристалла SBN: *а, б* – полярный срез; *в, г* – неполярный срез

Травление кристаллов чистого SBN в кипящей смеси кислот при температуре 110°C не выявило структур, сходных с доменной, но указало на наличие областей, связываемых нами с вкраплениями иной фазы, и дислокационной структуры (рис. 2).

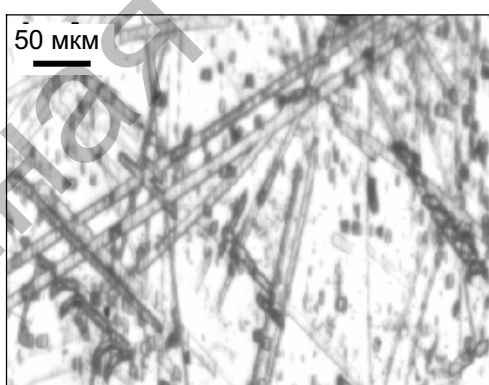


Рис. 2. Картина травления монокристалла SBN в параэлектрической фазе. Полярный срез

Введение примеси Cr измельчает доменную структуру кристаллов SBN (рис. 3, *а*). Как и в кристаллах чистого SBN, наблюдаются вкрапления другой фазы (рис. 3, *б*) и дислокационная структура (рис. 3, *в*).

На неполярном срезе кристалла SBN с примесью Cr 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.

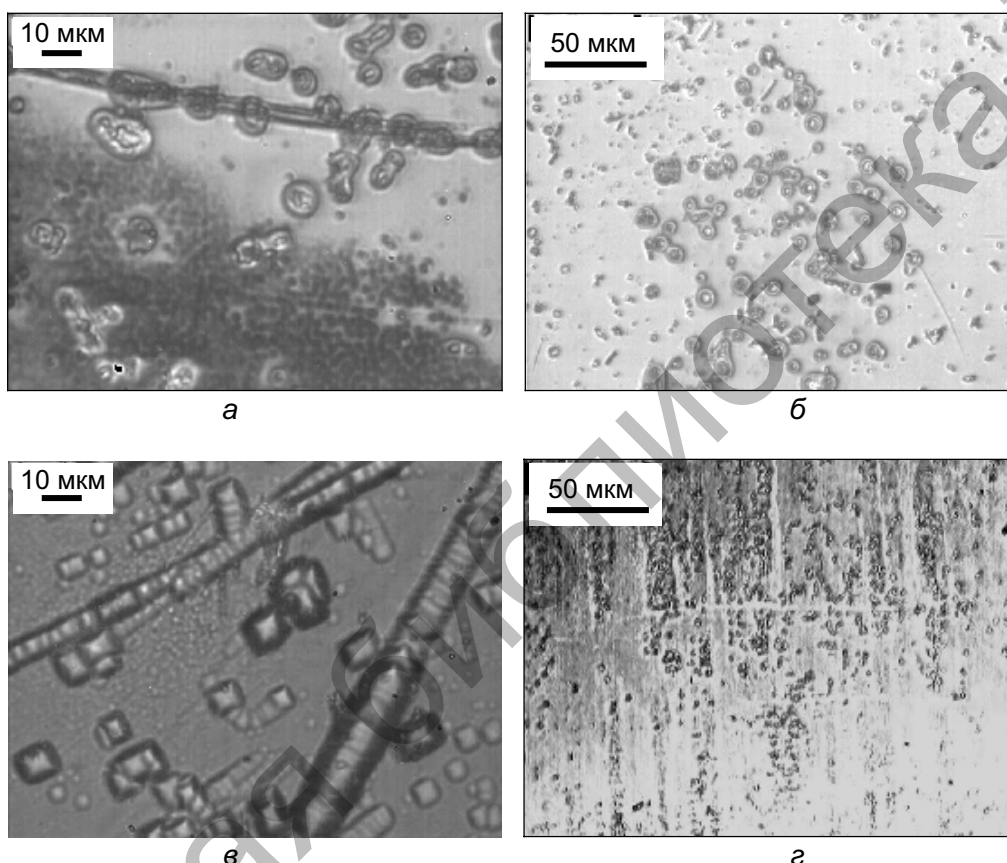


Рис. 3. Картины травления монокристаллов SBN с примесью Cr: *а, б, в* – SBN:Cr (7500 ppm), полярный срез; *г* – SBN:Cr (2000 ppm), неполярный срез

На полярном срезе кристалла SBN с примесью Se выявлены включения иной фазы и доменная структура, по виду сходная с выявленной у кристаллов чистого SBN (рис. 4, *а*). На неполярном срезе этого кристалла, как и в кристалле с примесью Cr, визуализирована разветвленная структура травления, которая, по нашему мнению, является доменной структурой с направлением спонтанной поляризации доменов вдоль полярной оси (рис. 4, *б*).

Высокотемпературный отжиг при  $t = 200^{\circ}\text{C}$  оказывает значительное влияние на реальную структуру монокристаллов чистого SBN, выявляемую методом травления. Указанное воздействие измельчает доменную структуру (рис. 5, *а*), приводит к появлению на поверхности кристалла структур, связанных, по-нашему мнению, с процессами рекристаллизации. В то же время структура, идентифицированная как вкрапления другой фазы, не изменяется. Многократный отжиг приводит к появлению на поверхности кристалла дислокационной структуры (рис. 5, *б*), что свидетельствует о дрейфе дислокаций из объема кристалла к его поверхности. В целом отжиг приводит к полидоменизации и уменьшению униполярности кристаллов.

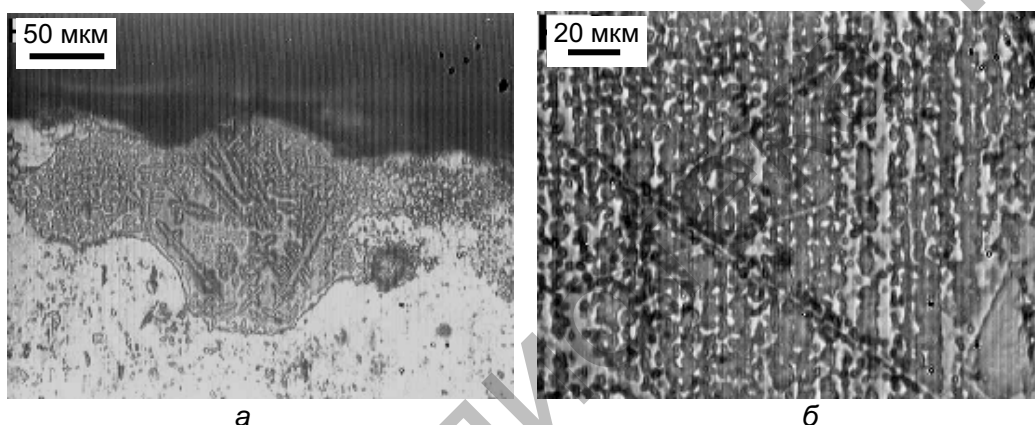


Рис. 4. Картины травления монокристалла SBN с примесью Ce (2000 ppm: *а* – полярный срез, *б* – неполярный срез

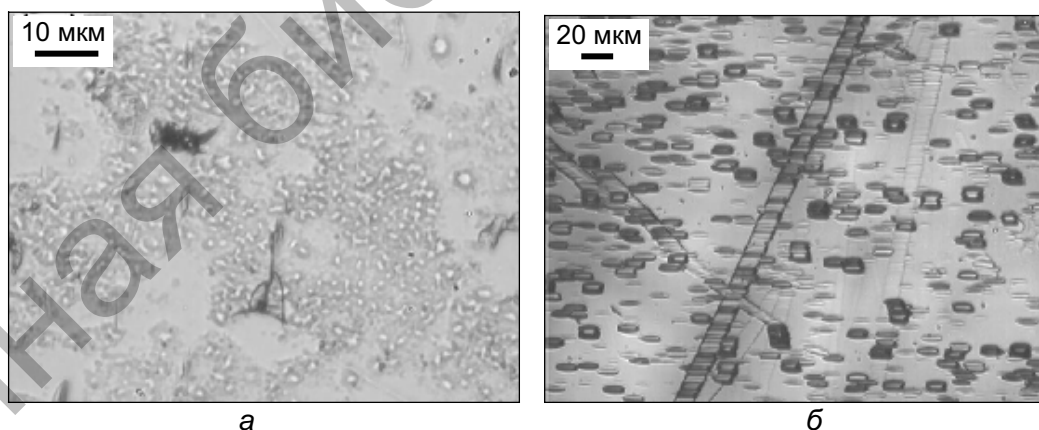


Рис. 5. Картины травления монокристалла SBN после высокотемпературного отжига. Полярный срез

Сходные результаты получены для кристаллов с примесями Sr и Ce. Например, в SBN с примесью Ce после отжига увеличивалась плотность

доменной структуры (рис. 6). Также выявлена ячеистая структура, связываемая нами с вкраплениями другой фазы.

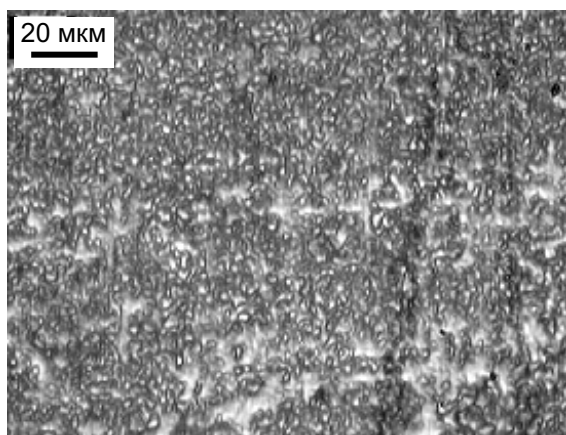


Рис. 6. Картина травления монокристалла SBN с примесью Се (2000 ppm) после высокотемпературного отжига. Неполярный срез

Поляризация кристаллов чистого SBN традиционным методом при нагреве до 120°C с последующим охлаждением при времени обработки 6 ч и приложенном поле 6 кВ/см приводит к монодоменизации поверхностного слоя (толщиной 5–10 мкм), но не приводит к полной монодоменизации объема образца. При более глубоком травлении визуализируется доменная структура (рис. 7), преобладают домены одного знака, т.е. униполярность кристаллов возрастает. Доменная структура после поляризации (по отношению к кристаллам, не подвергавшимся отжигу и поляризации) измельчается.

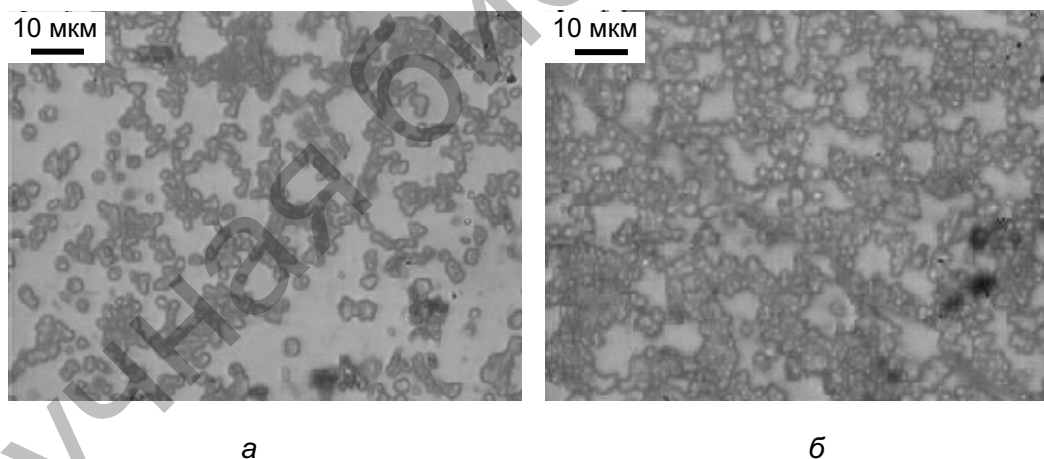


Рис. 7. Картины травления монокристалла SBN после поляризации: а – слабое травление; б – глубокое травление. Полярный срез

Поляризация кристаллов с примесью Sr и Se приводит к таким же результатам.

Таким образом, реальная структура кристаллов SBN-0.61 подвержена изменению при введении примесей Sr и Se. Отжиг и поляризация изменяют реальную структуру кристаллов, а поляризация кристаллов приводит к появлению монокристаллического слоя на поверхности, а также к увеличению степени униполярности, но не приводит к полной монокристаллизации объема кристалла.

Авторы выражают благодарность профессорам Р. Панкрату и З. Каппхану за любезно предоставленные кристаллы.

#### **Список литературы**

1. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982.
2. Malyshkina O.V., Ped'ko V.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, suppl. 1. P. s28–s31.
3. Большакова Н.Н., Зазнобин Т.О., Иванов В.В., Курикова Е.Б., Педько Б.Б. Процессы импульсного переключения в кристаллах ниобата бария стронция с фоторефрактивными примесями //Тезисы докладов XI Национальной конференции по росту кристаллов «НКРК-2004». Москва, ИК РАН, 2004. С. 235.
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. //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.