

ВЛИЯНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ НА СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ БАРИЙ-НАТРИЕВОГО НИОБАТА

И.И. Наумова, С.В. Иванова

Монокристаллы $Ba_2NaNb_5O_{15}$, выращенные методом Чохральского в направлении $[001]$, $[010]$ и $[110]$, исследовались методом ДТА и рэлеевского рассеяния. Показана возможность выращивания достаточно совершенных кристаллов в направлении $[010]$, что важно для практических применений.

Монокристаллы $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (БНН) относятся к классу симметрии $mm2$, выше $\sim 300^\circ\text{C}$ — 4mm и выше температуры Кюри (T_c) $4/\text{mm}$. Сегнетоэлектрик БНН является одной из перспективных фоторефрактивных сред, основной нелинейностью которой является нелокальная нелинейность диффузионного типа, с широкой спектральной областью чувствительности /1/.

Для практических применений (генерация гармоник, фоторефрактивный эффект и т.д.) необходимы элементы из кристаллов БНН с максимальными размерами по направлению, перпендикулярному сегнетоэлектрической оси и минимальным рассеянием на неоднородностях показателя преломления. Поэтому нами были выращены кристаллы БНН методом Чохральского не только в направлении $[001]$, по оси z (нулевая ориентация), но и в направлениях $[010]$ и $[110]$ (90-градусная ориентация). Кристаллы разных кристаллографических направлений выращивались в близких условиях попеременно из одного расплава /2/, составы расплавов приведены в табл. 1.

Выращенные кристаллы БНН исследовались методами дифференциального термического анализа (ДТА) и рэлеевского рассеяния. Кривые ДТА снимались на дифференциальном сканирующем термодатчике "Термофлекс", температура измерялась платина-платинородиевой термопарой, скорость нагревания образца составляла 5 град/мин, точность измерения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$, вес образцов от 30 до 300 мг.

Измерение рэлеевского рассеяния проводилось с помощью спектрометра ДФС-12 при геометрической ширине щели 10 мкм и геометрии рассеяния $x(zz)y$. В качестве возбуждающей использовалась одна из линий генерации ($\lambda = 514,5$ нм) аргонового лазера. Образцы представляли собой призмы размером $0,2 \times 0,3 \times 0,5$ см³ с заданным направлением сегнетоэлектрической оси z .

Фазовым переходам кристаллов БНН ($T_1 \cong 300^\circ\text{C}$, $T_2 \cong 240^\circ\text{C}$, $T_3 \cong 200^\circ\text{C}$ и $T_c = 550^\circ\text{C}$) соответствуют аномалии на кривых ДТА и температурных зависимостях интенсивности рэлеевского рассеяния /3/. Ранее проведенные исследования ДТА полидоменных кристаллов БНН /2/ показали, что температура Кюри у кристаллов 90-градусной ориентации на 6–22 $^\circ\text{C}$ ниже в зависимости от вариаций собственного состава. Предполагалось, что это обусловлено разницей в составе кристаллов разных ориентаций и повышенной дефектностью 90-градусных кристаллов. Исследования методом ДТА в низкотемпературной области (до $\sim 300^\circ\text{C}$) показали, что температура фазового перехода второго рода (T_1) (табл.1) и величина сдвига базовой линии на кривых ДТА мало меняются в зависимости от состава исходного расплава. Однако кристаллы 90-градусной ориентации (а также кристаллы с примесью Nd_2O_3 , 0,1 вес.% в шихте) характеризуются аномально большим (в 3–5 раз) сдвигом базовой линии ДТА при температуре T_1 /3/. Можно предположить, что сдвиг базовой линии ДТА является величиной, чувствительной к концентрации дефектов в кристаллах БНН.

После выращивания кристаллы БНН отжигались в ростовой камере в течение нескольких часов (от 1–3 до 20–30). Независимо от скорости охлаждения 90-градусные кристаллы нередко приобретали темно-синюю окраску, по-видимому, связанную с дефектами типа кислородных вакансий, т.к. окраска легко устранялась отжигом на воздухе или в кислороде выше 600°C . Кристаллы, выращенные по направлению $[110]$, практически всегда имели интенсивную окраску, гранные формы и, по-видимому, большие механические напряжения, т.к. растрескивались во время охлаждения.

Составы расплавов и ориентация кристаллов при выращивании

Составы расплавов, мол.%			№ образца	Направление выращивания	T _c , °C	T ₁ , °C
BaO	Na ₂ O	Nb ₂ O ₅				
41,0	8,0	51,0	1	[001]	560	292
			2*	[001]	558	290
			3(в)	[010]	544	—
42,2	7,2	50,6	4(а)	[001]	550	—
			5(б)	[110]	542 и 535	—
42,5	6,5	51,0	6	[001]	542	296
			7	[010]	530	—
			8	[110]	526 и 530	296

* Кристалл с примесью железа (0,1 вес. % Fe₂O₃ в шихте).

В точке сегнетоэлектрического фазового перехода кристаллов БНН на кривых ДТА наблюдался пик при температурах, зависящих от состава исходного расплава и ориентации при выращивании (табл.1, рис. 1). Пик 90-градусных кристаллов, особенно у выращенных по направлению [110], как правило, расщеплен ($\Delta T = 4-10^{\circ}C$) (рис. 1, кривая б).

Кристаллы, выращенные в разных кристаллографических направлениях, имеют следующие различия в доменной структуре. В кристаллах нулевой ориентации антипараллельные 180-градусные домены ($2 \times 10 \text{ мкм}^2$), вытянутые вдоль полярной оси, закрепляются слоями роста. Кристаллы 90-градусной ориентации имеют неупорядоченную по слоям роста доменную структуру, также состоящую из микродоменов, вытянутых вдоль полярной оси /4/. Кроме того, 90-градусные кристаллы иногда имеют границы блоков вдоль направления выращивания, что может быть причиной расщепления пика ДТА в точке Кюри.

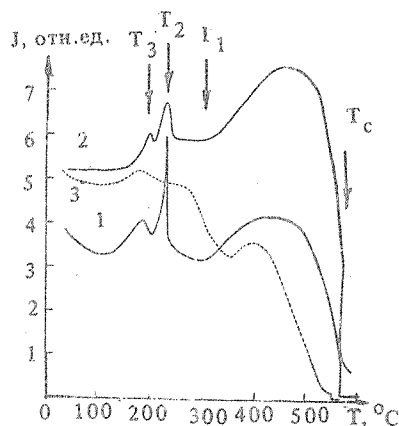
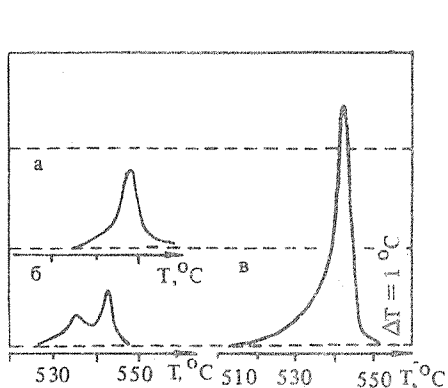


Рис. 1. Кривые нагревания ДТА кристаллов БНН, выращенных по направлениям [001] (а), [110] (б), [010] (в).

Рис. 2. Зависимости интенсивности рэлеевского рассеяния света от температуры кристаллов БНН, выращенных по направлениям [001] (1, 2) и [010] (3).

О возможности выращивания достаточно совершенных кристаллов по направлению [010] свидетельствует узкий нерасщепленный пик ДТА в точке Кюри (рис. 1, кривая в) кристалла, не подвергавшегося длительному послеростовому отжигу. Условия выращивания таких кристаллов отличаются небольшими скоростями вытягивания (3–4 мм/ч), точной ориентировкой затравки, центрированным тепловым полем.

Сравнение хода температурных зависимостей интенсивности рэлеевского рассеянного света исследованных кристаллов показало следующее. У кристаллов нулевой ориентации, номинально чистых и с примесью железа, происходит наблюдавшееся ранее [5] увеличение рассеяния света в области фазовых переходов T_2 и T_3 (рис. 2, кривые 1,2). Далее увеличение рассеяния наблюдалось в области от ~ 300 °С (T_1) до ~ 500 °С и резкий спад при температуре Кюри. Кристаллы с примесью железа более чувствительны к голографической записи и, как следствие, сильнее рассеивают свет, в интервале от ~ 150 до ~ 500 °С уровень рассеяния больше, чем при комнатной температуре. В отличие от кристаллов нулевой ориентации, у кристаллов, выращенных по направлению [010], не происходит увеличения рассеяния (по сравнению с рассеянием при комнатной температуре) во всей исследованной температурной области (рис. 2, кривая 3), что делает их перспективными для практического применения. Оптическое качество кристаллов 90-градусной ориентации, по-видимому, может быть повышено в процессе монодоменизации и отжига на воздухе или в кислородной атмосфере.

Авторы благодарны А.Л. Александровскому за полезное обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Одулов С.Г., Олейник О.И. Квантовая электроника, 14, № 4, 886 (1987).
2. Наумова И.И., Александровский А.Л., Леонтьева И.Н. Вестник МГУ, сер. физика, астрономия, 20, № 2, 30 (1979).
3. Иванова С.В., Наумова И.И., Леонтьева И.Н. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 12, 3 (1986).
4. Александровский А.Л. Канд. диссертация, М., 1977.
5. Иванова С.В., Наумова И.И. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 4, 36 (1985).

Поступила в редакцию 13 мая 1988 г.