

УДК 548.4:537.226

И. И. Наумова, А. Л. Александровский,
И. Н. Леонтьева

СЛОИ РОСТА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ $Ba_2NaNb_5O_{15}$

Монокристаллы $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (БНН) имеют ряд ценных физических свойств, что стимулирует дальнейшее изучение материала и попытки его практического использования. Самый характерный дефект монокристаллов БНН — слои роста. Несмотря на то, что в настоящее время удается выращивать кристаллы без ярко выраженных ростовых слоев, перспективы использования кристаллов БНН со слоистой доменной структурой [1, 2] делают целесообразным продолжение исследований условий образования слоев роста и изучения физических свойств кристаллов БНН с ростовыми слоями.

Условия роста и образование ростовых слоев. Выращивание кристаллов БНН проводилось методом Чохральского на воздухе, но в отличие от известных работ [3, 4, 5] в условиях больших температурных градиентов (около $300^\circ\text{C}/\text{см}$ вблизи фазовой границы кристалл—расплав), когда доминирующим дефектом являются ростовые слои.

Полосы роста, как правило, обнаруживаются в кристаллах, полученных методом Чохральского [5, 6], если исходный состав плавится инконгруэнтно или содержит примеси. Считается надежно установленным, что слои роста в таких кристаллах — это локальные изменения концентрации собственных или примесных компонент твердого раствора. Причина возникновения слоев роста — флуктуации температуры на границе кристалл—расплав и соответственно изменения мгновенной скорости роста [7].

Условия образования полос роста при больших и малых градиентах температуры различны. При больших температурных градиентах в расплаве существует сильная конвекция, создающая температурные колебания. Эти колебания и вызывают появление интенсивных «конвекционных» полос роста, так что полосы другого происхождения (например, «вращательные» с периодом f/ω , где f — скорость роста, а ω — скорость вращения) не наблюдаются. В определенных условиях могут возникать «сверхстабильные» колебания температуры расплава во времени [8]. Этот случай, по-видимому, осуществлялся в наших условиях. Действительно, измерения температуры в расплаве под растущим кристаллом показали, что в случае регулярной конвекции и сцентрированного теплового поля существовали периодические колебания температуры синусоидального характера и определенной частоты, которая оставалась неизменной в процессе выращивания.

Для измерений температуры в расплав вводился незащищенный спай Pt—Pt/Rh термопары, показания которой регистрировались самопишущими потенциометрами. Влияния колебаний температуры в окружающей атмосфере не было обнаружено. Диаметру тигля 48—50 мм соответствовала частота 5—9 колебаний/мин. Амплитуда колебаний составляла 0,5—2°С и существенно уменьшалась в момент затравления, расширения и роста кристалла. Наблюдавшийся период ростовых полос (11—20 мкм) совпадал с произведением периода колебаний температуры на скорость вытягивания (6 мм/ч) и оставался постоянным при изменении скорости вращения.

Кристаллы были выращены из расплавов семи составов (таблица) в разных кристаллографических направлениях: нулевой ориентации (по направлению [001]) и 90-градусной ориентации (в направлении, перпендикулярном [001]). Состав 1 соответствует стехиометрической формуле соединения, составы 2, 3, 4, 6 объявлялись в различных работах конгруэнтно плавящимися (см. [3]); составы 5, 7 опробованы в настоящей работе.

Полосы роста наблюдались в кристаллах всех составов, т. е. ни один из них с уверенностью нельзя считать конгруэнтным. Для всех составов контрастность полос уменьшалась при увеличении скорости вращения кристалла (до 40—60 об/мин).

Согласно теории [7] изменение скорости вращения ω не должно оказывать прямого влияния на контрастность ростовых полос, так как относительные вариации концентрации компонент твердого раствора в слоях роста $\Delta c/c_s$ даются выражением

$$\frac{\Delta c}{c_s} = \left(\frac{K_L}{\rho L D_L} \right) \frac{\delta_s(\omega)}{\delta_T(\omega)} (1 - k_0) \Delta T = \left(\frac{K_L \rho_L C_L}{D_L^2 \rho^3 L^3} \right)^{1/3} (1 - k_0) \Delta T$$

при условии, что $f\delta_s/D_L \ll 1$. В приведенных выражениях k_0 — равновесное значение коэффициента распределения; K_L , ρ , ρ_L , L , D_L , C_L — константы материала (обозначения см. в [7]); ΔT — колебания температуры расплава из-за конвекции, и лишь толщины диффузионных слоев δ_s и δ_T зависят от ω (δ_s и δ_T пропорциональны $\omega^{-1/2}$).

Соотношение $f\delta_s/D_L \ll 1$ хорошо выполнялось в опытах по выращиванию БНН: если принять $D_4 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, коэффициент кинематической вязкости $\nu \approx 10^{-2}$ см²/с, то при $f = 6$ мм/ч, $\omega = 6$ —60 об/мин получим $f\delta_s/D_L \approx 0,3$ —0,1. Наблюдавшееся уменьшение $\Delta c/c_s$ с ростом ω было связано с падением амплитуды колебаний температуры ΔT под кристаллом из-за возникновения вынужденной конвекции (в противовес свободной).

Общая характеристика выращенных кристаллов. При больших температурных градиентах и выпуклом фронте кристаллизации рост устойчив, слабо выражен «эффект грани». Кристаллы охлаждались после

Составы расплавов (мол. %) и температура Кюри T_c (°С) кристаллов нулевой ориентации

№	BaO	Na ₂ O	Nb ₂ O ₅	T_c
1	40	10	50	575
2	40,8	9,2	50	566
3	43,1	8	48,9	562
4	41	8	51	560
5	41,5	8	50,5	не измер.
6	42,2	7,2	50,6	550
7	42,5	6,5	51	542

роста без растрескивания при значительно больших температурных градиентах (около $15^\circ\text{C}/\text{см}$ в кристалле), чем рекомендуемые в литературе [9] ($0,5^\circ\text{C}/\text{см}$).

Измерения температуры Кюри T_C кристаллов (таблица) проводились для образцов, не подвергавшихся специальному отжигу. Измерения показали, что каждому составу расплава соответствовал определенный состав кристаллов нулевой ориентации. Отметим, что этот результат согласуется с теорией [7], так как при $f\delta_s/D_i \ll 1$ коэффициент распределения имеет равновесное значение k_0 и практически не меняется при варьировании скоростей вытягивания и вращения.

Температура Кюри оставалась постоянной в пределах каждого из нескольких кристаллов, последовательно выращенных из одного расплава (точность определения T_C по кривой ДТА $\pm 1^\circ\text{C}$, а доля закристаллизованного объема расплава $\sim 10\%$). В случае заметного улетучивания натрия [10] наблюдалось бы понижение T_C (уменьшение концентрации Na_2O в расплаве на 1 мол. % привело бы к падению T_C кристалла на $\sim 10^\circ\text{C}$). Таким образом, методом большого температурного градиента можно выращивать достаточно однородные кристаллы, а при отсутствии примесей и конгруэнтном составе — кристаллы без полос роста.

Кристаллы нулевой и 90° -градусной ориентации выращивались в максимально близких условиях, но был обнаружен неожиданный факт: T_C для второй ориентации существенно ниже. Например, для состава 3 разница составляла 22°C , для состава 6 — 10°C . Эту разницу можно объяснить не только различием в составе кристаллов, но и повышенным содержанием дефектов в 90° -градусных кристаллах. Известно, что при введении многих примесей или увеличении концентрации собственных дефектов T_C понижается [4, 10]. При быстром охлаждении выращенных кристаллов (за 1 ч) до комнатной температуры кристаллы нулевой ориентации оставались бесцветными, а 90° -градусные окрашивались в темно-синий цвет. Эта окраска устранялась отжигом кристаллов на воздухе или в кислороде в течение нескольких часов при температуре выше 600°C . Аналогичное явление наблюдалось для 90° -градусных кристаллов в работе [4], но авторы не обратили внимания на возможное отклонение состава или дефектность кристаллов этой ориентации. В то же время в работе [11] сообщалось, что при выращивании кристаллов из расплавов с содержанием $\text{Nb}_2\text{O}_5 < 50$ мол. % кристаллы имели синий цвет.

Исследование слоев роста. Для изучения слоев роста были применены оптические методы. Основное внимание было уделено дифракции света на слоях роста, которая впервые исследовалась О. Ф. Дудником с соавторами [12, 13] в кристаллах ниобата бария-стронция.

Непосредственные методы анализа состава кристаллов не всегда позволяют проследить вариации состава в слоях роста [6, 14]. Эксперименты же по дифракции света отличаются высокой чувствительностью, возможностью изучать слоистую ростовую структуру в широком диапазоне температур.

Наиболее сильно выраженные ростовые слои — если характеризовать их амплитудой вариаций показателей преломления δn при температурах $T > T_C$ — соответствовали расплаву стехиометрического состава (амплитуда $\delta n_3 \sim 0,5 \cdot 10^{-4}$), наименее выраженные — составу 6 (амплитуда $\delta n_3 \leq 10^{-5}$) при выращивании со скоростью вращения 40—60 об/мин. Меньшая амплитуда вариаций состава приводит и к почти

полному исчезновению слоистой доменной структуры, индуцируемой слоями роста (рис. 1). Состав 6, по-видимому, можно считать близким к конгруэнтному, а стехиометрический состав рекомендовать для выращивания кристаллов БНН со слоистой доменной структурой.

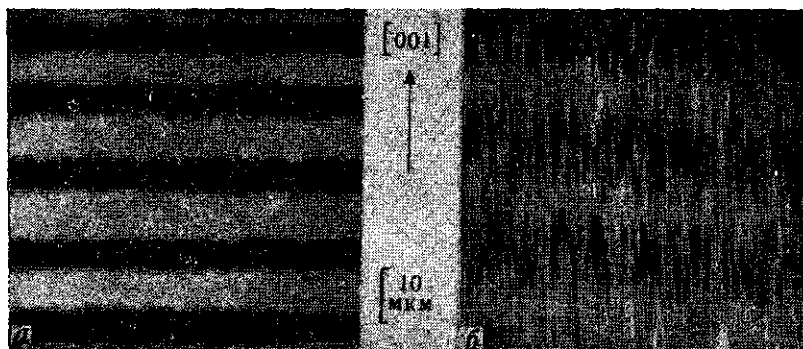


Рис. 1. Доменная структура монокристаллов БНН нулевой ориентации, выращенных из расплава стехиометрического состава (а) и из расплава 6 (б)

На рис. 2 представлены результаты измерения температурных зависимостей интенсивностей дифракционных максимумов первого (I_1) и второго (I_2) порядков при дифракции света на слоях роста. Кривые, приведенные на рис. 2, а, имеют две аномалии: низкотемпературную при $T \leq 100^\circ \text{C}$ и высокотемпературную при $T \approx T_c$. Особенности низкотемпературной аномалии (в частности, инверсия знака аномалии при смене нагревания охлаждением) полностью объясняются возникновением пьезоэлектрических зарядов на границах доменов-слоев. Высокотемпературная аномалия в отличие от первой наблюдается также у монокристаллов и у 90-градусных кристаллов (рис. 2, б), не обладающих слоистой доменной структурой.

Плавное изменение амплитуды вариаций показателей преломления δn , ответственных за дифракцию света на слоях роста, наблюдалось в области размытого фазового перехода у монокристаллов ниобата бария-стронция [13], но природа явления не была раскрыта. Аномалия в области T_c у БНН в противоположность ниобату бария-стронция достаточно резкая, что соответствует характеру фазового перехода. Следующая модель хорошо воспроизводит аномальную часть вариаций δn (рис. 3): 1) поскольку слои роста — это периодические изменения состава кристалла, а T_c зависит от состава твердой фазы [10], должны существовать вариации δT_c , синхронные с вариациями состава в слоях роста; 2) вариации δT_c в свою очередь, должны порождать вариации показателей преломления δn , за счет спонтанного электрооптического эффекта; 3) вариации δn , можно найти, дифференцируя по T известную зависимость показателей преломления от температуры $n(T)$ [15]. Вклад спонтанного электрооптического эффекта в общую величину δn нечувствителен к доменной структуре, поэтому сходные аномалии наблюдаются у монокристаллов и поликристаллов нулевой ориентации и у 90-градусных кристаллов.

Истинные ростовые вариации показателей преломления δn_g (неаномальная компонента суммарных вариаций δn), связанные с прямой зависимостью показателей преломления от состава твердого раствора, отвечают, по-видимому, за дифракцию света лишь при $T > T_c$.

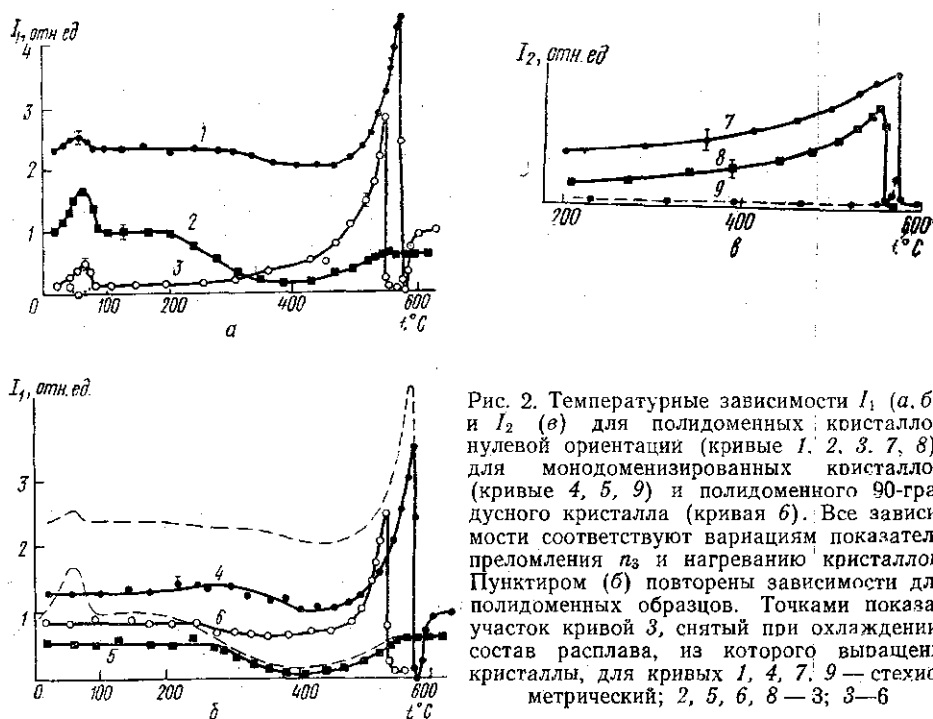


Рис. 2. Температурные зависимости I_1 (а, б) и I_2 (в) для полидоменных кристаллов нулевой ориентации (кривые 1, 2, 3, 7, 8), для монодоменизированных кристаллов (кривые 4, 5, 9) и полидоменного 90-градусного кристалла (кривая 6). Все зависимости соответствуют вариациям показателя преломления n_3 и нагреванию кристаллов. Пунктиром (б) повторены зависимости для полидоменных образцов. Точками показан участок кривой 3, снятый при охлаждении; состав расплава, из которого выращены кристаллы, для кривых 1, 4, 7, 9 — стехиометрический; 2, 5, 6, 8 — 3; 3 — 6

Определенный вклад в δn у полидоменных кристаллов вносят заряженные доменные стенки. На рис. 2, б, в видно, что после монодоменизации интенсивности I_1 и особенно I_2 уменьшаются при $T < T_c$. Таким образом, вариации показателей преломления (оптически наблюдаемые слои роста) имеют сложную природу, связаны с сегнетоэлектрическими свойствами кристалла и состоят как минимум из четырех компонент: $n = \delta n_g + \delta n_s + \delta n_w + \delta n_p$, где δn_w — вклад доменных стенок, а δn_p — вклад внутреннего поля пьезоэлектрического происхождения.

С изложенных позиций различие черт высокотемпературной аномалии у кристаллов разного состава объясняется следующим образом.

1. Слои роста образованы локальными изменениями состава твердого раствора. Вариации состава в слоях роста у разных кристаллов имеют разное направление на диаграмме тройной системы $\text{BaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ [10].

2. Аномалия у кристаллов, выращенных из расплава 3, практически отсутствует из-за того, что состав варьирует вдоль изотермы Кюри [10] на диаграмме системы и, следовательно, $\delta T_c = 0$, $\delta n_s = 0$. Кристалл 90-градусной ориентации, выращенный из расплава 3, имеет значительную аномалию I_1 , но его состав не может считаться идентичным составу кристаллов нулевой ориентации, поскольку, как указывалось выше, значение T_c у него приблизительно на 20°С ниже.

3. Обращение в нуль вблизи T_c интенсивности I_1 для кристаллов, выращенных из расплава стехиометрического состава, обязано взаимной компенсации вариаций δn_g и δn_s . Действительно, аномальная компонента δn_s согласно приведенной модели повторяет профиль вариаций состава, а следовательно, и δn_g . У кристаллов, выращенных из расплава 6, δn_g и δn_s изменяются, очевидно, в фазе, поэтому при приближении к T_c сверху интенсивность I_1 начинает расти. У кристаллов же, соответствующих расплаву стехиометрического состава, δn_g и δn_s изменяются в противофазе, и поэтому нарастающие вариации δn_s компенсируют вблизи T_c неаномальную компоненту δn_g .

Нельзя, однако, совершенно исключить вклад примеси в величину δn у номинально чистых кристаллов БНН. Было обнаружено, что кристаллы, выращенные из расплава 6 с примесью окиси неодима или самария в количестве 0,1 вес.%, обладали при комнатной температуре вариациями $\delta n_s \approx 2 \cdot 10^{-4}$, на порядок большими, чем у номинально чистых кристаллов того же состава. Более того, высокотемпературная аномалия у примесных кристаллов также во много раз превосходила аномалию у беспримесных кристаллов (рис. 4). Последний факт связан с зависимостью T_c от концентрации примеси. По данным ДТА сегнетоэлектрический фазовый переход у кристаллов с примесями Nd, Sm происходит в температурном интервале $5-10^\circ\text{C}$, причем середина интервала смещена на 20°C в область более низких температур по сравнению с чистыми кристаллами. Очевидно, слоистое распределение примеси в этих кристаллах приводит к значительным вариациям δT_c (с амплитудой порядка нескольких градусов), порождает мощную аномалию δn_s и является одним из факторов, приводящих к размытию фазового перехода на кривой ДТА.

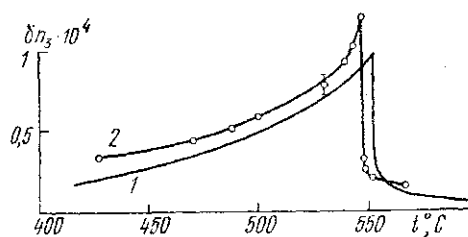


Рис. 3. Рассчитанная (1) и экспериментальная (2) зависимости вариаций δn_s от температуры в окрестности T_c . 1 — амплитуда вариаций $\delta T_c = 0.1^\circ\text{C}$, 2 — полидоменный кристалл (расплав 6)

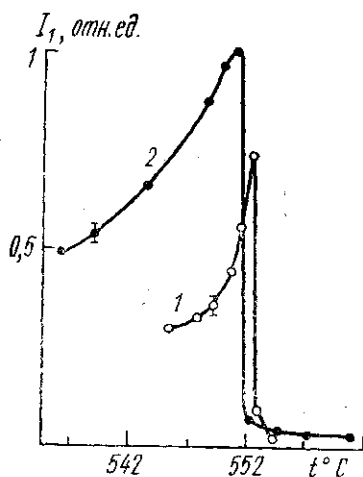


Рис. 4. Температурные зависимости I_1 в окрестности T_c для полидоменных кристаллов, выращенных из расплава 6. 1 — чистый кристалл, 2 — кристалл с примесью Nd. Кривые соответствуют вариациям δn_s . Масштаб кривой 1 по вертикали увеличен в 30 раз

Предположение о том, что слои роста в номинально чистых кристаллах связаны с неоднородным вхождением Sr и Ca, имевшихся в шихте в количестве $\sim 10^{-3}$ вес.%, высказано авторами работы [10]. Очевидно, что для суждения по наличию слоев роста о том, является ли

состав конгруэнтным, нужно быть уверенным в отсутствии неконтролируемых примесей в расплаве на уровне 10^{-2} — 10^{-3} мол. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александровский А. Л., Маскаев Ю. А., Наумова И. И. «Физика твердого тела», 1975, 17, 3197.
2. Александровский А. Л., Маскаев Ю. А. Авт. свид., 1976 г., № 510685.
3. Voponov V. V., Zharikov E. V. et al. „Kristall und Technik“, 1976, 11, 1113.
4. Van Uitert, Rubin J. J., Bonner W. A. IEEE J. Q. E., 1968, QE-4, 622.
5. Cochaune B., Chesswas M. et al. „J. Materials Sci.“, 1969, 4, 565.
6. Дудник О. Ф., Копылов Ю. Л., Кравченко В. Б. «Кристаллография», 1975, 20, 1013.
7. Brice J. C. „Acta Electronica“, 1973, 16, 291.
8. Hurlie D. T. „Phil. Mag.“, 1966, 13, 305.
9. Ballman A. A., Carruthers J. R., O'Bryan H. M. „J. Cryst. Growth“, 1975, 20, 1013.
10. Carruthers J. R., Blank S. L. et al. „J. Cryst. Growth“, 1974, 23, 195.
11. Giess E. A., Scott B. A. et al. „J. Amer. Ceram. Soc.“, 1970, 53, 14—17.
12. Дудник О. Ф. и др. Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции «Проблемы исследования свойств сегнетоэлектриков», ч. 2. Ужгород, 1974, с. 78.
13. Елинсон М. И., Дудник О. Ф. и др. «Микроэлектроника», 1975, 4, 78.
14. Brehm C., Boniort J.-J. „J. Cryst. Growth“, 1973, 18, 191.
15. Singh S., Draegert D. A., Geusic J. E. „Phys. Rev.“, 1970, B2, 2709.

Кафедра
физики кристаллов

Поступила в редакцию
03.01.78

УДК 621.315.592

В. В. Остробородова, М. С. Аль Кувейти (Ирак)

АНОМАЛИИ ФОТОМАГНИТНОГО ЭФФЕКТА И СОСТОЯНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В ВЫСОКООМНЫХ КРИСТАЛЛАХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

В последние годы внимание исследователей привлекают аномалии фотомагнитного эффекта (ФМЭ), обусловленные приповерхностными изгибами зон и появляющимися в связи с этим дрейфовыми ($\mathcal{I}_{др}$) потоками носителей заряда к поверхности. В [1] проведены теоретические расчеты $\mathcal{I}_{др}$ для области малых магнитных полей $\mu B \ll 1$ и сопоставлены со спектральными зависимостями $i_{фм}$ в Si. В [2] те же расчеты распространены на область $\mu B \gg 1$ в связи с обсуждением $i_{фм}(B)$ в p -InSb при различных обработках поверхности; оценен малый вклад $\mathcal{I}_{др}$ в общем потоке неосновных носителей, определены эффективные скорости поверхностной рекомбинации $\mathcal{S}_n^*$, ширина w области пространственного заряда и высота ϕ поверхностного барьера. С использованием выдвинутых в [1, 3] положений авторы [4, 5] провели исследования характеристик ФМ-токов в Si при различных состояниях поверхностного слоя, включая его специальное легирование.

Авторы названных и ряда других работ не сталкивались с возможностью одновременного экспериментального наблюдения вкладов электронов (n) и дырок (p) в ФМ-токи. Мы наблюдали аномальные $i_{фм}(B)$ при исследовании температурных зависимостей подвижностей электро-