

УДК: 546.27:546.66

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА И ПОСЛЕРОСТОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ЛАНГАСИТА

Е.А. Тюнина, научный сотрудник, Г.М. Кузьмичева, профессор, *О. Захарко,

**А.Б. Дубовский, старший научный сотрудник

кафедра Физики и химии твердого тела, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Laboratory for Neutron Scattering, ETZ Zurich & Paul Scherrer Institute, Switzerland

**Центральный научно-исследовательский институт химии и механики, г. Москва,

Российская Федерация

e-mail: galkuz@mitht.ru

Рассмотрено влияние направления ($\langle 0001 \rangle$ и $\langle 01 \bar{1} 1 \rangle$) и атмосферы роста (Ar и $Ar+O_2$), условий послеростовой обработки (отжиг в вакууме и на воздухе, УФ- и γ -облучение) на оптические свойства кристаллов лангасита.

The effects of the following factors on the optical properties of langasite crystals was studied: the growth direction for crystals of stoichiometric composition ($La_3Ga_5SiO_{14}$) obtained in a growth atmosphere $Ar+O_2$; growth atmosphere (Ar and $Ar+O_2$) for crystals of stoichiometric composition; initial composition of crystals for the crystals obtained during the same conditions of growing and post-growth treatment (annealing in vacuum and in air, UV- and γ -irradiation).

Ключевые слова: лангасит, условия роста и послеростовой обработки, точечные дефекты, оптические свойства, спектры оптического пропускания

Key words: langasite, growth conditions and post-growth processing, defects, optical properties, optical transmission spectra.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы семейства лангасита – LGS ($La_3Ga_5SiO_{14}$, $La_3Ga_4(GaSi)O_{14}$, $La_3Ga(1)Ga_3(2)(GaSi)(3)O_{14}$ – (1), (2), (3) – соответственно, октаэдрическая, тетраэдрическая и тригонально-пирамидальная позиции для галлия, додекаэдрическая позиция для лантана; пр. гр. $P321$, $Z = 1$) [1] обладают уникальным сочетанием физических свойств, что позволяет использовать их для изготовления устройств на поверхностных и объемных акустических волнах, а также во всевозможных датчиках давления и детонации. Расширение возможности дальнейшего применения данного материала зависит от оптического и структурного качества кристаллов.

В настоящее время кристаллы лангасита выращивают в единичных случаях методом Бриджмена [2–4], а, в основном, методом Чохральского в Z - и $Y54^\circ$ направлениях из разных составов исходной шихты в кислородсодержащей или в нейтральной атмосферах с послеростовой обработкой в вакууме или на воздухе [5–10]. Полученные кристаллы имеют разные виды и концентрации точечных дефектов, которые охарактеризованы дифракционными и оптическими методами, что позволило предложить соотношение некоторых полос поглощения на спектрах оптического пропускания с конкретными точечными дефектами и их ассоциатами (табл. 1).

Вполне достоверно установлено, что окраска кристаллов возникает при использовании кислородсодержащей атмосферы или роста, или отжига [5–7, 9], либо при использовании γ -

облучения [8], а отсутствие окраски наблюдается при росте в атмосфере Ar или отжиге в вакууме [5, 7]. Если судить о структурном качестве кристаллов только с точки зрения вида и количества точечных дефектов (в данной работе мы не рассматриваем субструктуру кристаллов, т.е. общее структурное совершенство, дислокации, дефекты упаковки и т.д.), то наиболее качественным кристаллом является бесцветный кристалл с минимальным содержанием дефектов (табл. 1).

Изменение поглощения на волновом числе 40000 см^{-1} предлагается применять для первичной оценки оптического качества кристалла [5, 7]: чем больше величина оптического пропускания, тем, естественно, лучше оптические свойства. Согласно [6], воздействие γ -облучения на оранжевый образец исходного состава $La_3Ga_5SiO_{14}$ приводит к уменьшению оптического пропускания образца, а последующий отжиг при 300°C на воздухе или воздействие УФ-излучения в течение 3–4 ч увеличивают его пропускание [6].

В работе [11] полосы поглощения, находящиеся в диапазоне $21800 - 50000 \text{ см}^{-1}$, связывают с вхождением ионов Ir^{4+} и Ir^{3+} (материал тигля) в октаэдрические позиции структуры лангасита – $Ga(1)$. Однако в [7] отмечено, что, по данным атомно-электронной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой, в оранжевых кристаллах шихтовых составов $La_3Ga_5SiO_{14}$, $La_3Ga_{5.14}Si_{0.86}O_{14}$ и $La_3Ga_5Si_{0.9}Ge_{0.1}O_{14}$ эти ионы отсутствуют на уровне 1 ppm. Основываясь на этом, авторы работ [5, 7] делают вывод, что окраска лангасита обусловлена центрами окраски – ассоциатом $(V_O^{\bullet\bullet}, 2e')^x$, причем при $(V_O^{\bullet\bullet}, 2e')^x > V_O^{\bullet\bullet}$ кристалл окрашен, а при $(V_O^{\bullet\bullet}, 2e')^x$

Таблица. 1. Условия роста кристаллов LGS методом Чохральского и основные характеристики спектров оптического пропускания до и после постростовой обработки.

Условия получения и результаты анализа	[5-7]			[8]	[9]	[10]
Материал тигля	Ir			Pt	Ir	
Состав шихты	1	2	3	1		
Размер кристалла, мм	$d \sim 86$ $l \sim 100$			$d \sim 25$ $l \sim 25$	$d \sim 27$ $l \sim 75$	$d \sim 50$ $l \sim 100$
Направление роста/ направления среза	$\langle 0001 \rangle /$ Z-срез	$\langle 01 \bar{1} 1 \rangle /$ Y54°-срез	$\langle 0001 \rangle /$ Z-срез	Z-срез	$\langle 0001 \rangle /$ Z-срез	
Атмосфера роста/ цвет	98-99 % Ar + 2-1 % O ₂ / оранжевый	Ar/ бесцветный	98-99 % Ar +2-1 % O ₂ /оранжевый	бесцветный	N ₂ + O ₂ / бесцветный	N ₂ + O ₂ / коричневый
Область кристалла (рис. 1) Начало оптического пропускания образца, см ⁻¹	5	1	2	2		
Полосы поглощения, см ⁻¹ / вид	35000 / V _{La} ^{'''}	35000 / V _{La} ^{'''}	35000 / V _{La} ^{'''}	35000 / V _{La} ^{'''}	35000	
точечного дефекта	28500 / V _O ^{''}		31000 / (2V _{La} ^{'''} , 3V _O ^{''}) ^x	31000 / (2V _{La} ^{'''} , 3V _O ^{''}) ^x	31000	31000
	20800 / окраска		26000 / V _{O(2)} ^{''}	26000 / V _{O(2)} ^{''}	28500	25000
Атмосфера отжига / цвет	вакуум / бесцветный					
Полосы поглощения, см ⁻¹ / вид	35000 / V _{La} ^{'''}		35000 / V _{La} ^{'''}	35000 / V _{La} ^{'''}		
точечного дефекта	28500 / V _O ^{''}		31000 / (2V _{La} ^{'''} , 3V _O ^{''}) ^x	31000 / (2V _{La} ^{'''} , 3V _O ^{''}) ^x		
Атмосфера отжига / цвет	воздух / оранжевый					
Полосы поглощения, см ⁻¹ / вид	35000 / V _{La} ^{'''}					
точечного дефекта	31000 / (2V _{La} ^{'''} , 3V _O ^{''}) ^x					
	26000 / V _{O(2)} ^{''}					
	20800 / окраска					

Шихта:

1. La₃Ga₅SiO₁₄
2. La₃Ga_{5,14}Si_{0,86}O₁₄
3. La₃Ga₅Si_{0,9}Ge_{0,1}O₁₄

* согласно [6] полученные кристаллы имели бледно желто-зеленый или красновато-желтый цвет различных оттенков.

$\langle V_O^{''} \rangle$ – бесцветен ($V_O^{''}$ – кислородные вакансии).

На сегодняшний день отсутствуют исчерпывающие данные о роли состава исходной шихты,

направления роста кристаллов и направления в кристаллах, выращенных и обработанных при одних и тех же остальных условиях, а также

различного вида воздействия на оптическое и структурное качество кристаллов. Это и явилось мотивацией настоящей работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы номинальных составов

$La_3Ga_5SiO_{14}$ (кристалл–I и кристалл–II),

$La_3Ga_{5.14}Si_{0.86}O_{14}$ (кристалл–III)

и $La_3Ga_5Si_{0.9}Ge_{0.1}O_{14}$ (кристалл–IV)

с диаметром 86 мм и длиной цилиндрической части 100 мм выращивали методом Чохральского на

ростовых установках «Кристалл–3М» (скорость роста: 1÷2 мм/час; скорость вращения: 1÷15 об/мин) в направлении $\langle 0001 \rangle$ (Z – кристаллы, шестигранная огранка кристалла) и $\langle 01\bar{1}1 \rangle$ ($Y54^\circ$ – кристаллы, цилиндрическая форма кристалла) в атмосфере роста 99–98% Ar +1–2% O_2 (окрашенные кристаллы) и Ar (бесцветные кристаллы) (табл. 2). На рис. 1 выделены области кристалла, из которых были взяты образцы для структурного исследования и изучения оптических свойств (табл. 2).

Таблица 2. Условия роста и постростовой обработки кристаллов лангасита.

Образец	Направление роста	Срезы	Атмосфера роста / отжига	Цвет / цвет
Кристалл I и II (табл. 3, рис. 1-4)				
I-1	$Y54^\circ$	$Y54^\circ$ - срез (рис. 2)	Ar	бесцветный
I-2			99-98% Ar +1-2% O_2	
II-Z	Z	Z – срез (рис.3)		оранжевый
II-Y		Y – срез (рис.3)		
II-1		Z-срез (рис. 1, 4) область 1	99-98% Ar +1-2% O_2 /	
II-2		область 2	вакуум	оранжевый /
II-3		область 3		бесцветный
II-4		область 4		
II-5		область 5		
II-6		область 6		
Кристалл III (рис. 1, 5-8)				
III- 1		Z-срез (рис. 1, 5):	99-98% Ar +1-2% O_2 /	оранжевый /
		область 1	вакуум	бесцветный
III- 2		область 2		
III-3	Z	область 3 (рис. 5 - 8)		
III-4		область 4		
III-5		область 5		
III-6		область 6		
Кристалл IV (рис. 1, 9-10)				
IV-1	Z	Z-срез (рис. 1, 9, а и б)	99-98% Ar + 1-2% O_2 /	оранжевый /
		область 1	вакуум	бесцветный
IV-2		область 2		
IV-3		область 3 (рис. 9, 10)		
IV-4		область 4		
IV-5		область 5		
IV-6		область 6		
IV-7		Y-срез (рис. 9, в)	99-98% Ar + 1-2% O_2	оранжевый
IV-8		X-срез (рис. 9, в)		

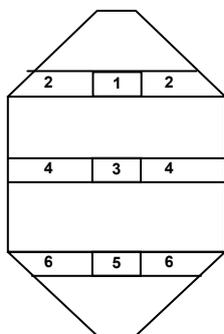


Рис. 1. Схема областей кристаллов II, III и IV, из которых взяты образцы для исследования.

Съемку измельченных в порошок образцов проводили на установке HZG–4 (Ni – фильтр) и ДРОН–3М (графитовый плоский монохроматор): CuK_α – излучение, вращение образца, время набора импульса 15 с, величина шага 0.02° , профиль линии аппроксимировали сверткой функций Гаусса и Лоренца. Качественный фазовый анализ образцов выполняли с использованием автоматизированной базы данных ICDD PDF–2. Присутствие примесных фаз не обнаружено в пределах чувствительности рентгенофазового анализа (~2 масс.%).

Таблица 3. Уточненные составы образцов получены полнопрофильным методом - ПМ (кристаллы I и II) и нейтронографическим методом – НМ (кристалл III).

Образец	Начало оптического пропускания образца, см ⁻¹	Цвет	Состав кристаллов
I-1 (рис. 2,а)	41000	бесцветный	$\text{La}_3\text{Ga}_3(\text{Ga}_{2.99(1)}\square_{0.01})(\text{Ga}_{1.01}\text{Si}_{0.99(1)})(\text{O}_{13.98}\square_{0.02})^*$
I-2 (рис. 2,б)	41500		$\text{La}_3\text{Ga}_4(\text{Ga}_{1.08}\text{Si}_{0.92(2)})(\text{O}_{13.96}\square_{0.04})$ Вакансии в O(3)
II-Z (рис. 3,а)	41000		$(\text{La}_{2.99(1)}\square_{0.01})\text{Ga}_4(\text{Ga}_{1.11}\text{Si}_{0.89(1)})(\text{O}_{13.93}\square_{0.07})$ Вакансии в O(2)
II-Y (рис. 3,б)	41500	оранжевый	$(\text{La}_{2.99(1)}\square_{0.01})\text{Ga}(\text{Ga}_{2.97(1)}\square_{0.03})(\text{Ga}_{0.99(1)}\text{Si}_{1.01})(\text{O}_{13.95}\square_{0.05})$ Вакансии в O(3)
III-1	41000		$(\text{La}_{2.85(2)}\square_{0.15})(\text{Ga}_{0.95(2)}\square_{0.05})\text{Ga}_3(\text{Ga}_{1.15}\text{Si}_{0.85(5)})(\text{O}_{13.72(7)}\square_{0.28})$ Вакансии в O(1) и O(3)
III-5	41000		$(\text{La}_{2.89(1)}\square_{0.11})(\text{Ga}_{0.98(4)}\square_{0.02})\text{Ga}_3(\text{Ga}_{1.06}\text{Si}_{0.94(2)})(\text{O}_{13.78(9)}\square_{0.22})$ Вакансии в O(1)

* содержание кислорода рассчитано из условия электронеutrальности.

Первичную обработку дифракционных порошковых данных осуществляли по программам PROFILE FITTING V 4.0 [12] и FullProf – 2007 [13, 14]. Параметры элементарной ячейки определяли по дифракционным отражениям в интервале 2θ 10 – 115° и уточняли МНК по программам Dicvol04 [15] и POWDER. Все расчеты по уточнению состава и структуры измельченных в порошок пластин (табл. 2) проводили по программе DBWS – 9411 [16]. Методология обработки дифракционных данных и этапы уточнения структуры и состава детально описаны в работе [17].

Нейтронографическое изучение монокристаллов с размерами 3×3.5×4.5 мм (кристалл III-1) и 2.3×3.5×4.5 мм (кристалл III-5) выполняли при комнатной температуре ($\lambda=1.18$ Å; ω -сканирование). Шаг и время сканирования подбирали в интервале 0.05 – 0.065° и 4 – 10 мин/отражение в зависимости от качества кристаллов и угла рассеяния. Ряд дифракционных отражений кристалла III-1 и, в основном, кристалла III-5 были расщеплены. Эти расщепленные рефлексы при обработке экспериментальных данных мы суммировали и рассматривали как одиночные рефлексы.

Кристаллическую структуру всех кристаллов уточняли полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех атомов с использованием комплекса программ SHELXL97 [18]. Методология обработки нейтроноструктурных данных этих образцов детально описана в работе [19].

Количественный рентгеноспектральный микроанализ образцов выполняли на приборе Quanta 400 (фирма Philips). Использовали Si-Li детектор с ультратонким окном, что позволило проводить количественный анализ элементов с атомным номером $N \geq 4$. Ошибка измерения 0.7 – 3.5%. Анализ не выявил присутствия ионов Ir в исследованных кристаллах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентген- и нейтроноструктур-

ного анализа совместно с результатами оптических исследований и литературных данных позволили соотнести полосы оптического пропускания с конкретным видом точечных дефектов, а в ряде случаев дал возможность оценить их содержание (табл. 3).

La₃Ga₅SiO₁₄. Кристаллы I-1 и I-2, выращенные из одного и того же состава шихты и в одном направлении $\langle 01 \bar{1} 1 \rangle$, но в разной атмосфере, отличаются составом и полосами поглощения (табл. 3, рис. 2).

У бесцветного кристалла I-1 отсутствует полоса, ответственная за окраску (20800 см⁻¹), зато присутствует полоса (35000 см⁻¹), связанная с вакансиями в позиции лантана – V_{La} . У окрашенного кристалла дополнительно появляются полосы (20800 и 28500 см⁻¹), характерные, соответственно, для окрашенных кристаллов и для кристаллов с кислородными вакансиями в позиции O(3) – $V_{\text{O(3)}}$, согласно данным рентгеноструктурного анализа (табл. 3). Нами подтверждено, что лучшее оптическое и структурное качество наблюдается у бесцветного образца I-1 кристалла I (табл. 2 и 3, рис. 2), полученного в атмосфере Ar.

Составы образцов Z и Y срезов Z-кристалла II отличаются соотношением Ga:Si (Ga>Si в II-Z и Ga=Si в II-Y) и видами точечных дефектов: в образце II-Y обнаружены вакансии в тетраэдрической позиции Ga(2), отсутствующие в II-Z-образце (табл. 3). Анализ результатов рентгеноструктурного изучения состава кристаллов II-Z и II-Y подтверждает связь полосы поглощения 26000 см⁻¹ с кислородными вакансиями в позиции O(2) – $V_{\text{O(2)}}$ (табл. 1) для образца II-Z и позволяют соотнести полосу 28500 см⁻¹ с $V_{\text{O(3)}}$ – вакансиями в позиции O(3), найденными в образце II-Y.

Сравнивая составы и спектры оптического пропускания образцов I-2 и II-Z (табл. 3, рис. 2 и 3), выращенных в одной и той же атмосфере, но по разным направлениям, можно конс-

татировать большую дефектность образца II-Z по сравнению с образцом I-2, а сопоставляя друг с другом образцы разных срезов кристалла Z (рис. 3), можно заключить, что более дефектным является образец Y-среза, чем Z-среза.

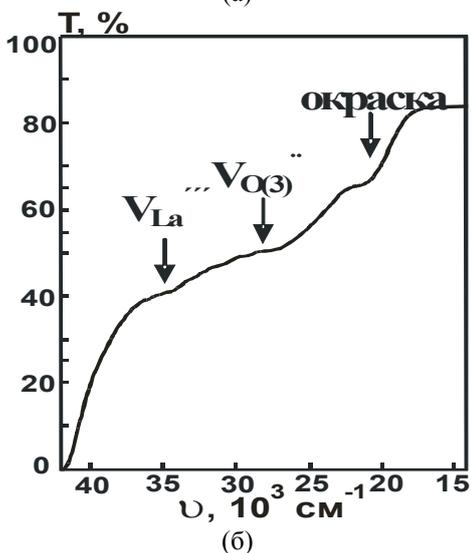
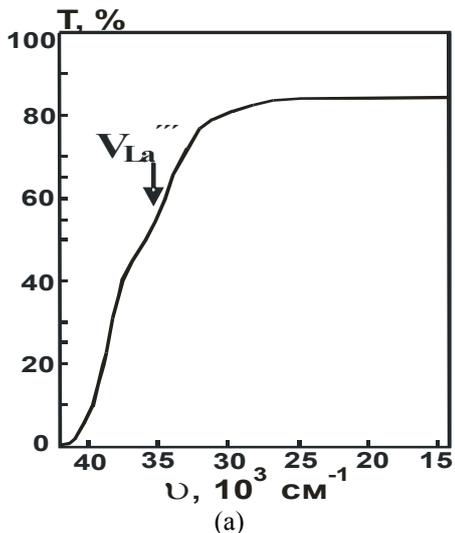


Рис. 2. Спектры оптического пропускания частей кристалла I: I-1 (а), I-2 (б).

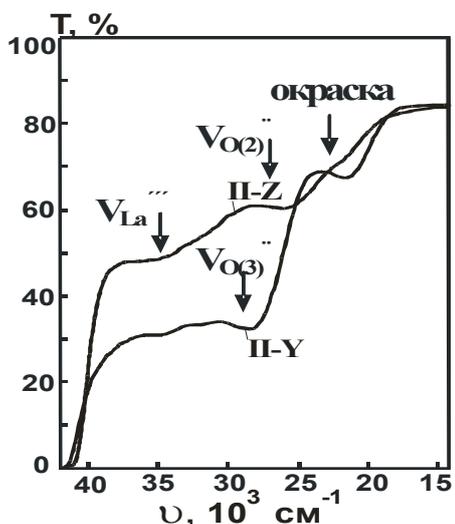


Рис. 3. Спектры оптического пропускания образцов II-Z и II-Y.

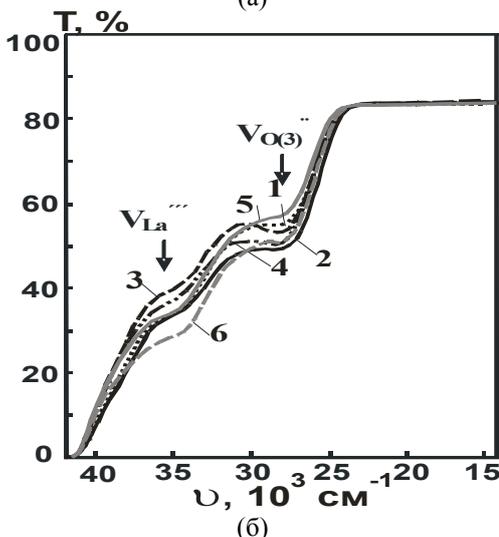
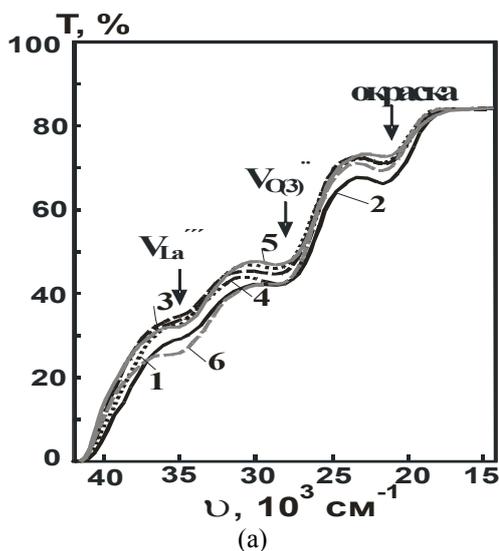


Рис. 4. Спектры оптического пропускания разных частей кристалла II (области 1-6): до отжига (а) и после отжига в вакууме (б).

На рис. 4 приведены спектры оптического пропускания кристалла II, выращенного по направлению Z в атмосфере 99-98% Ar +1-2% O₂, до и после отжига в вакууме.

Как видно из рис. 4, при переходе от низа к середине кристалла как на периферийной (образцы II-6, II-4), так и в центральной части этого кристалла (образцы II-5, II-3) уменьшается концентрация V_{La}^{'''}, а при переходе от середины к верху наблюдается их увеличение (образцы II-4, II-2 и образцы II-3, II-1). Обратный ход изменения концентрации V_{O(3)}^{''} найден в центральной части кристалла в тех же рассматриваемых направлениях (рис. 4, а), при этом на периферии (образцы II-6, II-4, II-2) концентрация V_{O(3)}^{''} не меняется, но в этой части найдено наибольшее содержание V_{La}^{'''} и V_{O(3)}^{''} (рис. 4, а). При отжиге этих образцов при 1000°C в вакууме в течение 4 ч концентрация V_{La}^{'''} и V_{O(3)}^{''} уменьшается, полоса поглощения, отвечающая за окраску пропадает, а оптическое пропускание образцов увеличивается (рис. 4, б).

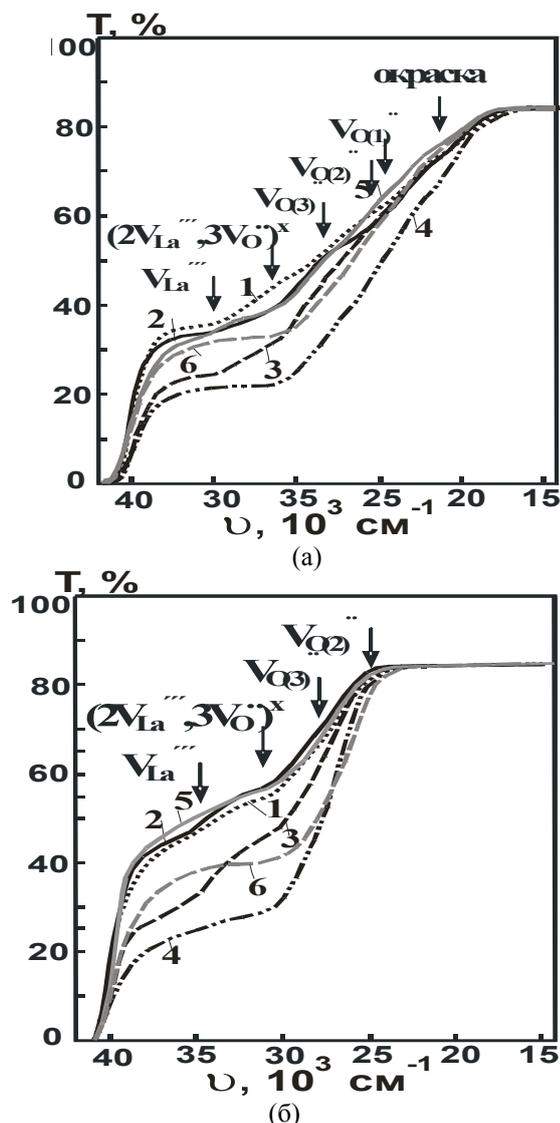


Рис. 5. Спектры оптического пропускания разных частей кристалла III (области 1–6): до отжига (а) и после отжига в вакууме (б).

$\text{La}_3\text{Ga}_{5,14}\text{Si}_{0,86}\text{O}_{14}$. На рис. 5 представлены спектры оптического пропускания тех же самых областей кристалла III до и после отжига в вакууме при 1000°C в течение 4 ч, что и для кристалла II (рис. 4). Нами найдено, что кристалл III характеризуется большим многообразием точечных дефектов по сравнению с кристаллом II. Однако в отличие от кристалла II, в центре и на периферии кристалла III при переходе от верха и низа к середине (соответственно, образцы III-1, III-3 и образцы III-3, III-5) (рис. 1) увеличивается содержание V_{La} (наименьшее количество сверху) (рис. 5, а) и слабосвязанных бивакансий $(2V_{\text{La}}, 3V_{\text{O}})^x$ (полоса 31000 см^{-1}), последние отсутствовали в кристалле II. Замечено, что в середине кристалла отсутствуют кислородные вакансии, присутствующие в верхней (в наибольшем количестве) и нижней частях кристалла. В образцах III-1 и III-5 (верх и низ центра кристалла) найдены кислородные вакансии в позиции $\text{O}(3) - V_{\text{O}(3)}$ (полоса 28500 см^{-1}). Полосу при 25000 см^{-1} мы

связали с вакансиями в позиции $\text{O}(1) - V_{\text{O}(1)}$, основываясь на данных работы [5], в которой предполагалось, что полосы поглощения в спектрах оптического пропускания $28500, 26000$ и 25000 см^{-1} обусловлены вакансиями в кислородных позициях. В образцах III-2, III-3, III-4 и III-6 есть вакансии в позиции $\text{O}(2) - V_{\text{O}(2)}$, которые соотносены с полосой 26000 см^{-1} (рис. 5, а).

Наибольшее содержание V_{La} наблюдается в середине кристалла (образцы III-3 и III-4), а наибольшее содержание дефектов $(2V_{\text{La}}, 3V_{\text{O}})^x$ найдено для образцов III-3, III-4 и III-6. Для кристалла III наиболее дефектной оказалась середина кристалла, а наименее дефектным – верх кристалла (III-1 и III-2) и центр низа кристалла (III-5). По данным нейтронно-структурного анализа (табл. 3) в образцах III-1 и III-5 присутствуют вакансии в позициях La и, соответственно, в кислородных позициях O(1) и O(3) и O(1), что согласуется со спектрами оптического пропускания этих образцов (рис. 6).

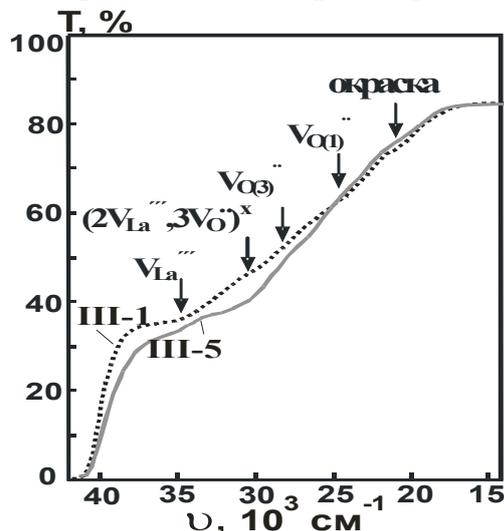


Рис. 6. Спектры оптического пропускания разных образцов III-1 и III-5.

После отжига в вакууме всех частей кристалла III уменьшается концентрация V_{La} и $(2V_{\text{La}}, 3V_{\text{O}})^x$ и исчезает полоса поглощения, отвечающая за окраску кристаллов, при этом уменьшается содержание кислородных вакансий $V_{\text{O}(3)}$ и $V_{\text{O}(1)}$ (образцы III-1, III-5), а количество кислородных вакансий $V_{\text{O}(2)}$ или уменьшается (образцы III-4 и III-6), или они исчезают (образец III-2 и III-3), что сопровождается увеличением пропускаемой способности кристаллов (рис. 5, б).

На бесцветный образец III-3 после отжига в вакууме при 1000°C воздействовали γ – облучением с дозами от $3 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^4$ кл/кг, что привело к его окрашиванию в светло-оранжевый цвет. При этом увеличилась концентрация V_{La} и $(2V_{\text{La}}, 3V_{\text{O}})^x$, обнаружены кислородные вакансии $V_{\text{O}(2)}$ (полоса поглощения 26000

см⁻¹ слабо выражена), а величина пропускания образца при этом уменьшилась (рис. 7).

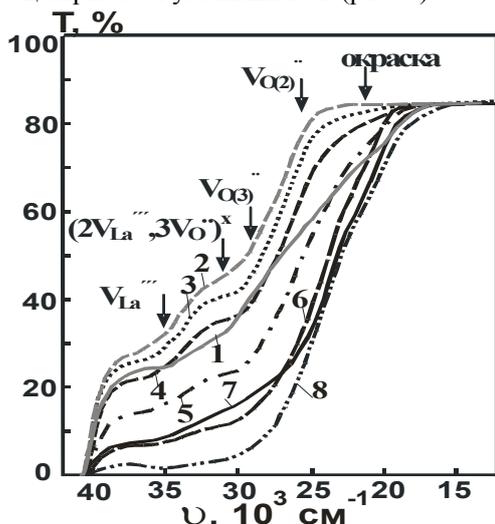


Рис. 7. Спектры оптического пропускания образца III-3: исходный образец (1), после отжига в вакууме (2), после γ -облучения: $3 \cdot 10^3$ кл/кг (3), $1 \cdot 10^4$ кл/кг (4), $3 \cdot 10^4$ кл/кг (5), $1 \cdot 10^5$ кл/кг (6), $1 \cdot 10^6$ кл/кг (7), $1 \cdot 10^7$ кл/кг (8).

При дозах облучения от $1 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^4$ кл/кг произошло резкое увеличение содержания дефектов V_{La} , $(2V_{La}, 3V_O)^x$, $V_{O(2)}$ с приобретением кристаллом оранжевой окраски. С увеличением дозы от $3 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^6$ кл/кг окраска кристалла усилилась до темно-оранжевой, наблюдался дальнейший рост концентрации V_{La} и $(2V_{La}, 3V_O)^x$ и появление $V_{O(3)}$, а при $1 \cdot 10^7$ кл/кг – окраска кристалла стала темно-бурой с наихудшим пропусканием. Увеличение дозы γ -облучения сопровождалось увеличением интенсивности полосы 20800 см^{-1} , отвечающей за окраску данных образцов (рис. 7).

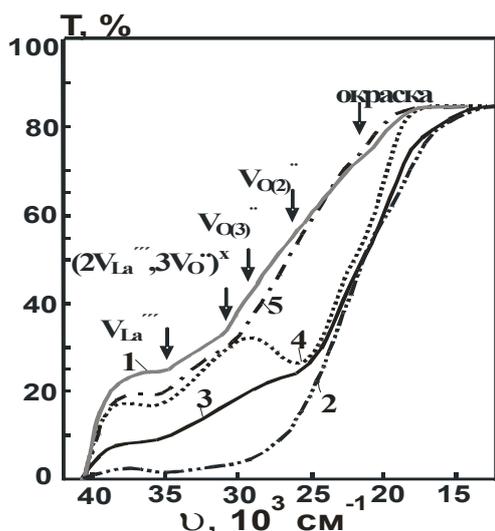
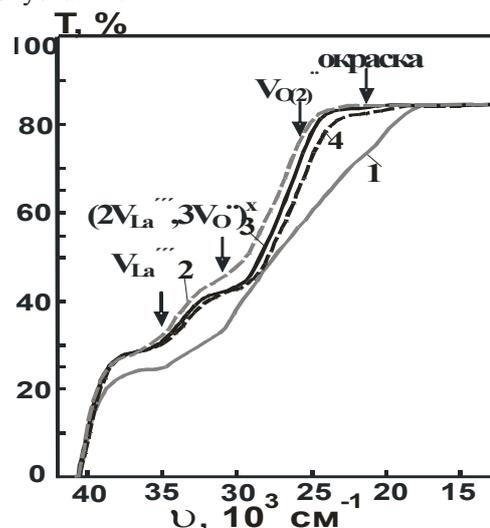


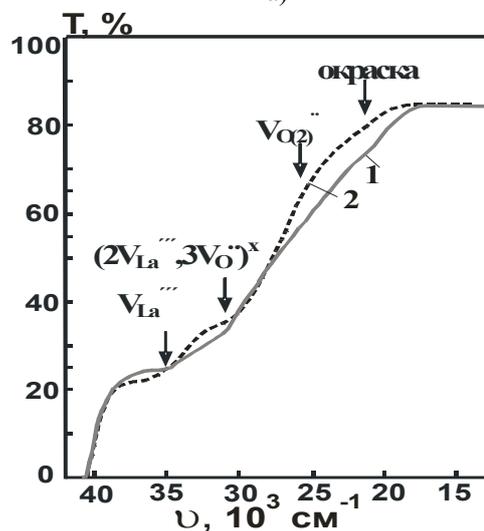
Рис. 8. Спектры оптического пропускания образца III-3: исходный образец (1), после отжига в вакууме и γ -облучения дозой $1 \cdot 10^7$ кл/кг (2), после γ -облучения дозой $1 \cdot 10^7$ кл/кг с последующим отжигом на воздухе при 100°C в течение 30 ч (3), при 120°C в течение 1 ч (4), при 250°C в течение 1 ч (5).

Образец III-3 темно-бурового цвета (рис. 8,

кривая 1) после отжига в вакууме при 1000°C и γ -облучения дозой $1 \cdot 10^7$ кл/кг (рис. 8, кривая 2) – присутствие точечных дефектов вида V_{La} , $(2V_{La}, 3V_O)^x$, $V_{O(2)}$ и $V_{O(3)}$ – с последующим отжигом на воздухе при 100°C (рис. 8, кривая 3) – резко уменьшается концентрации V_{La} , $(2V_{La}, 3V_O)^x$ и незначительно $V_{O(2)}$, пропадают $V_{O(3)}$ – при 120°C в течение 1 ч (рис. 8, кривая 4) – дальнейшее уменьшение V_{La} , пропадает $(2V_{La}, 3V_O)^x$, незначительно изменяется $V_{O(2)}$ – и при 250°C в течение 1 ч (рис. 8, кривая 5) – уменьшение концентрации $V_{O(2)}$, резко уменьшается интенсивность полосы 20800 см^{-1} – становится оранжевым с улучшением оптического пропускания.



а)



б)

Рис. 9. Спектры оптического пропускания образца III-3: отжиг на воздухе (а): исходный III-3 образец (1), после отжига в вакууме (2) с последующим отжигом на воздухе при 300°C , в течение 1 ч (3), при 400°C в течение 1 ч (4) и воздействие УФ (б): исходный оранжевый образец (1), после воздействия УФ (2).

После отжига в вакууме образец отжидали на воздухе (рис. 9, а), что привело к увеличению концентрации V_{La} , $(2V_{La}, 3V_O)^x$ и $V_{O(2)}$ и усилению окраски кристалла. Воздействие УФ (рис.

9, б) на оранжевый образец приводит к ослаблению окраски (уменьшение интенсивности полосы 20800 см^{-1}), при этом незначительно увеличивается концентрация $(2V_{La}^{\bullet\bullet}, 3V_{O}^{\bullet\bullet})^x$ и уменьшается концентрация $V_{O(2)}^{\bullet\bullet}$.

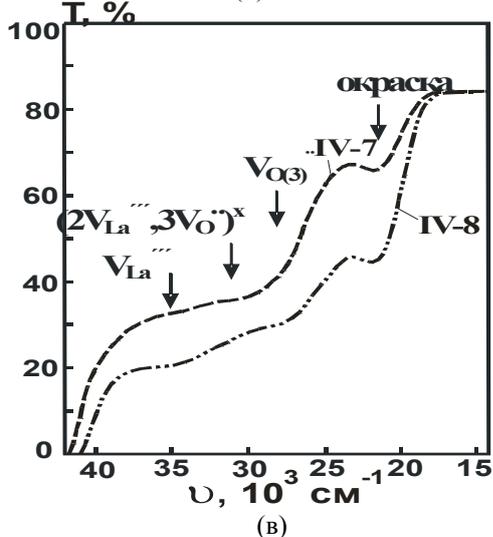
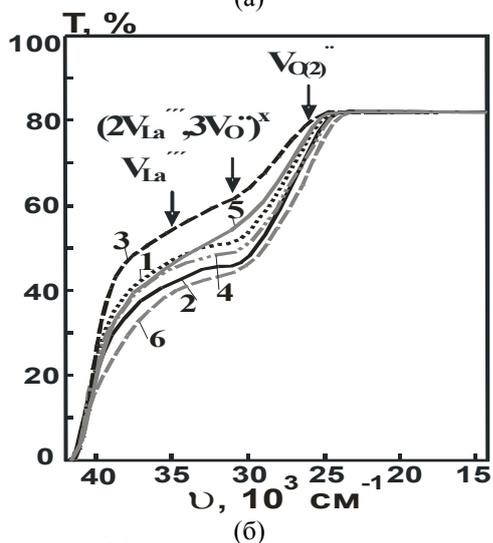
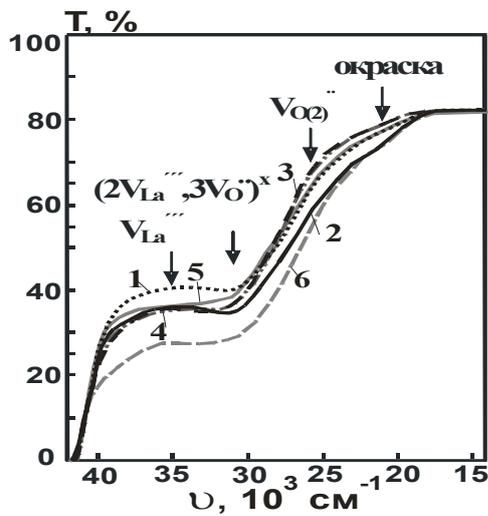


Рис. 10. Спектры оптического пропускания кристалла IV (областей 1–6, Z-срезов): до отжига (а) и после отжига в вакууме (б) и кристаллов IV–7 (Y-срез) и IV–8 (X-срез) (в).

Таким образом, увеличение дозы γ – облучения усиливает окраску кристалла, увеличивает содержание точечных дефектов $V_{La}^{\bullet\bullet}$, $(2V_{La}^{\bullet\bullet}, 3V_{O}^{\bullet\bullet})^x$, $V_{O(2)}^{\bullet\bullet}$. Это способствует появлению $V_{O(3)}^{\bullet\bullet}$, что сопровождается уменьшением оптического пропускания образцов. Последующий отжиг на воздухе ослабляет окраску, уменьшает количество точечных дефектов и улучшает оптические свойства. Аналогичный эффект зафиксирован при действии УФ–излучения [6].

La₃Ga₅Si_{0,9}Ge_{0,1}O₁₄. На рис. 10 представлены спектры оптического пропускания аналогичных кристаллам II (рис. 4) и III (рис. 5) областей кристалла IV до и после отжига в вакууме при 1000°C в течение 4 ч. В Z–срезах образцов кристалла IV (рис. 10, а) отсутствуют $V_{O(3)}^{\bullet\bullet}$ и $V_{O(1)}^{\bullet\bullet}$, в отличие образцов Z–среза кристаллов II (рис. 4, а) (полоса, обусловленная присутствием $V_{O(3)}^{\bullet\bullet}$, и полоса 28500 см^{-1}) и III (рис. 5, а) (наблюдаются три полосы, отвечающие за $V_{O(3)}^{\bullet\bullet}$, $V_{O(2)}^{\bullet\bullet}$ и $V_{O(1)}^{\bullet\bullet}$). В областях $41000\text{--}34000$ и $26000\text{--}20000\text{ см}^{-1}$ Z–срезы кристалла IV имеют большую пропускаемую способность, чем Z – срезы аналогичных областей кристаллов II и III, а областях $34000\text{--}26000$ и $20000\text{--}15000\text{ см}^{-1}$ – наоборот.

Во всех образцах Z-среза кристалла IV наблюдаются $V_{O(2)}^{\bullet\bullet}$, а в образцах IV–7 (Y–срез) и IV–8 (X–срез) появляются $V_{O(3)}^{\bullet\bullet}$, при этом пропадают $V_{O(2)}^{\bullet\bullet}$ (рис. 10, в). Отжиг в вакууме (рис. 10, б) и γ – облучение (рис. 11) образцов кристалла IV оказывает такое же воздействие, как и на образцы кристалла III.

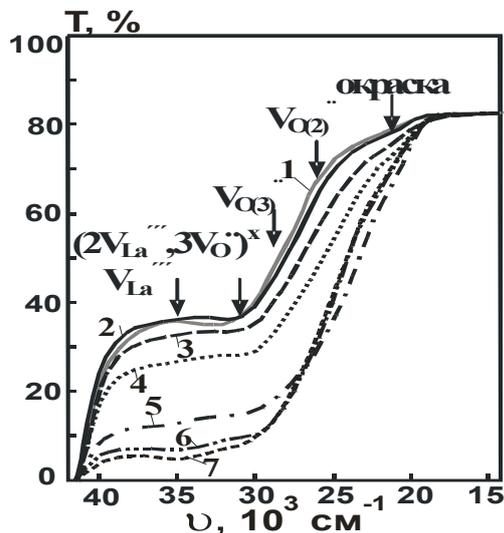


Рис. 11. Спектры оптического пропускания образца IV–3: исходный образец (1), после γ – облучения $3 \cdot 10^3$ кл/кг (2), $1 \cdot 10^4$ кл/кг (3), $3 \cdot 10^4$ кл/кг (4), $1 \cdot 10^5$ кл/кг (5), $1 \cdot 10^6$ кл/кг (6), $1 \cdot 10^7$ кл/кг (7).

Итак, в результате проведенной работы установлено, что область пропускания $Y54^\circ$ кристаллов стехиометрического состава, выращенных в атмосфере роста $\text{Ag}+\text{O}_2$, больше, чем для Z–кристаллов, причем увеличение содержания

галлия в составе шихты уменьшает дефектность кристалла и улучшает оптическое пропускание Z-среза, Z-кристалла. К такому же результату приводит и частичное замещение Si на Ge. Рост в Ar и отжиг в вакууме обесцвечивает кристалл и улучшает оптическое пропускание образцов,

чему способствует и воздействие УФ-излучения, уменьшающее, кроме того, и концентрацию точечных дефектов. В то же время воздействие γ – облучения увеличивает дефектность и ухудшает пропускание образцов, а последующий отжиг на воздухе приводит к обратному эффекту.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Модифицированные редкоземельные галлаты со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ / Б. В. Милль, А. В. Буташи, Г. Г. Ходжабаган, Е. Л. Белоконева, Н. В. Белов // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 264, № 6. – С. 1385–1389.
2. Growth of langasite via Bridgman technique along $[0001]$, $[2\bar{1}\bar{1}0]$ and $[01\bar{1}1]$ for piezoelectric applications / S. Uda, H. Inaba, J. Harada, K. Hoshikawa // J. of Crystal Growth. – 2004. – Vol. 271. – P. 229–237.
3. Single crystal growth of langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) by via the vertical Bridgman (VB) method in air and in an Ar atmosphere / T. Taishi [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2007. – Vol. 304. – P. 4–8.
4. Growth of langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) crystals by vertical Bridgman (VB) method in air and in an Ar atmosphere for applications to pressure sensors / T. Taishi [et al.] // Abstr. 15th Intern. Conf. on Crystal Growth, Salt Lake City, Utah, USA, 12 – 17 August 2007. – P. 100.
5. Связь между условиями выращивания, строением и оптическими свойствами кристаллов лангасита – $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Е. Н. Доморошина, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, А. Б. Дубовский, Е. А. Тюнина, С. Ю. Степанов // Перспективные материалы. – 2004. – № 4. – С. 17–30.
6. Changes in defects under external influence in langasite crystals / A. Dubovsky, E. Domoroshina, G. Kuz'micheva, G. Semenov // Proc. IEEE International Frequency Control Symposium and Exhibition. – 2004. – P. 642–645.
7. Доморошина Е.Н. Исследование состава, строения и свойств кристаллов семейства лангасита в зависимости от условий выращивания : автореф. дис . . . канд. хим. наук : 02.00.21 / Доморошина Елена Николаевна. – М., 2005. – 24 с.
8. Влияние γ – облучения на оптические и механические свойства лангасита / В. И. Бурков [и др.] // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 722–725.
9. Growth, properties and application as an electrooptic Q-switch of langasite crystal / H. Kong [et al.] // J. of Crystal growth. – 2003. – Vol. 254. – P. 360–367.
10. Circular dichroism spectra of langasite family crystals in the range of electronic transitions of structure defects / V. I. Burkov [et al.] // Crystallography reports. – 2008. – Vol. 53, № 5. – P. 843–846.
11. Оптическая и ЭПР-спектроскопия примесных центров в кристаллах лангасита / А. В. Буташи [и др.] // XIII Нац. конф. по росту кристаллов : тез. докл. конф., М., Россия, 17 – 22 ноября 2008. – М., 2008. – С. 532.
12. Журов, В. В. Программа PROFIT уточнения кристаллической структуры по порошковым данным / В. В. Журов, С. А. Иванов // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 2. – С. 239–243.
13. Филонова, Е. А. Элементы структурного анализа. Метод FULLPROF как один из методов обработки дифракционных данных. Методические указания для студентов химического факультета / Е. А. Филонова, А. Н. Пирогов. – Екатеринбург, 2005. – 35 с.
14. Филонова, Е. А. Элементы структурного анализа. Часть 2. Рекомендации к использованию метода Ритвельда для обработки дифракционных данных. Методические указания для студентов химического факультета / Е. А. Филонова. – Екатеринбург, 2006. – 32 с.
15. Boultif, A. Powder pattern indexing with the dichotomy method / A. Boultif, D. Louer // J. of Appl. Cryst. – 2004. – Vol. 37. – P. 724–731.
16. Rietveld analysis of X-Ray and neutron powder diffraction patterns / R. A. Young [et al.] // User's guide to program DBWS-9411. – 30 March 1995.
17. Влияние состава на упругие свойства лангасита / А. Б. Дубовский, Е. А. Тюнина, Е. Н. Доморошина, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44, № 5. – С. 601–607.
18. Sheldrick, G. M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures / G. M. Sheldrick. – University of Gottingen, Germany. – 1997.
19. Нейтронографическое и рентгенографическое изучение кристаллов лангасита / Г. М. Кузьмичева, О. Захарко, Е. А. Тюнина, В. Б. Рыбаков, Е. Н. Доморошина, А. Б. Дубовский // Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 6. – С. 989–994.