

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

**Р**ассмотрено 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  $\gamma$ -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  $\gamma$ -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  $\gamma$ -

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  $40000 \text{ см}^{-1}$  предлагается применять для первичной оценки оптического качества кристалла [5, 7]: чем больше величина оптического пропускания, тем, естественно, лучше оптические свойства. Согласно [6], воздействие  $\gamma$ -облучения на оранжевый образец исходного состава  $La_3Ga_5SiO_{14}$  приводит к уменьшению оптического пропускания образца, а последующий отжиг при  $300^\circ\text{C}$  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  | $d \sim 86$<br>$l \sim 100$   |   |   | $d \sim 25$<br>$l \sim 25$  | $d \sim 27$<br>$l \sim 75$                      | $d \sim 50$<br>$l \sim 100$                     |
| Направление роста/ направления среза  | $\langle 0001 \rangle /$<br>Z-срез  | $\langle 01 \bar{1} 1 \rangle /$<br>Y54°-срез | $\langle 0001 \rangle /$<br>Z-срез  | Z-срез  | $\langle 0001 \rangle /$ Z-срез                 |   |
| Атмосфера роста/ цвет   | 98-99 % Ar<br>+<br>2-1 %O <sub>2</sub> /<br>оранжевый                                   | Ar/<br>бесцветный                             | 98-99 % Ar +2-1<br>%O <sub>2</sub> /оранжевый   | бесцветный  | N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> /<br>бесцветный | N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> /<br>коричневый |
| Область кристалла (рис. 1) Начало оптического пропускания образца, см <sup>-1</sup> | 5   | 1   | 2   | 2   |   |   |
| Полосы поглощения, см <sup>-1</sup> / вид   | 35000 / V <sub>La</sub> <sup>'''</sup>  | 35000 / V <sub>La</sub> <sup>'''</sup>        | 35000 / V <sub>La</sub> <sup>'''</sup>  | 35000 / V <sub>La</sub> <sup>'''</sup>  | 35000   |   |
| точечного дефекта   | 28500 / V <sub>O</sub> <sup>''</sup>  |   | 31000 / (2V <sub>La</sub> <sup>'''</sup> , 3V <sub>O</sub> <sup>''</sup> ) <sup>x</sup> | 31000 / (2V <sub>La</sub> <sup>'''</sup> , 3V <sub>O</sub> <sup>''</sup> ) <sup>x</sup> | 31000   | 31000   |
|   | 20800 / окраска   |   | 26000 / V <sub>O(2)</sub> <sup>''</sup>   | 26000 / V <sub>O(2)</sub> <sup>''</sup>   | 28500   | 25000   |
| Атмосфера отжига / цвет   | вакуум / бесцветный   |   |   |   |   |   |
| Полосы поглощения, см <sup>-1</sup> / вид   | 35000 / V <sub>La</sub> <sup>'''</sup>  |   | 35000 / V <sub>La</sub> <sup>'''</sup>  | 35000 / V <sub>La</sub> <sup>'''</sup>  |   |   |
| точечного дефекта   | 28500 / V <sub>O</sub> <sup>''</sup>  |   | 31000 / (2V <sub>La</sub> <sup>'''</sup> , 3V <sub>O</sub> <sup>''</sup> ) <sup>x</sup> | 31000 / (2V <sub>La</sub> <sup>'''</sup> , 3V <sub>O</sub> <sup>''</sup> ) <sup>x</sup> |   |   |
| Атмосфера отжига / цвет   | воздух / оранжевый  |   |   |   |   |   |
| Полосы поглощения, см <sup>-1</sup> / вид   | 35000 / V <sub>La</sub> <sup>'''</sup>  |   |   |   |   |   |
| точечного дефекта   | 31000 / (2V <sub>La</sub> <sup>'''</sup> , 3V <sub>O</sub> <sup>''</sup> ) <sup>x</sup> |   |   |   |   |   |
|   | 26000 / V <sub>O(2)</sub> <sup>''</sup>   |   |   |   |   |   |
|   | 20800 / окраска   |   |   |   |   |   |

Шихта:

1. La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>
2. La<sub>3</sub>Ga<sub>5,14</sub>Si<sub>0,86</sub>O<sub>14</sub>
3. La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>Si<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>O<sub>14</sub>

\* 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)           |                          |             |

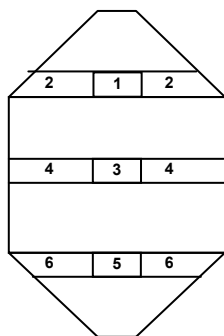


Рис. 1. Схема областей кристаллов II, III и IV, из которых взяты образцы для исследования.

Съемку измельченных в порошок образцов проводили на установке HZG–4 (Ni – фильтр) и ДРОН–3М (графитовый плоский монохроматор):  $CuK_\alpha$  – излучение, вращение образца, время набора импульса 15 с, величина шага  $0.02^\circ$ , 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 <sup>-1</sup> | Цвет       | Состав кристаллов   |
|--------------------|--|------------|---|
| I-1<br>(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<br>(рис. 2,б)  | 41500  |            | $\text{La}_3\text{Ga}_4(\text{Ga}_{1.08}\text{Si}_{0.92(2)})(\text{O}_{13.96}\square_{0.04})$<br>Вакансии в O(3)  |
| II-Z<br>(рис. 3,а) | 41000  |            | $(\text{La}_{2.99(1)}\square_{0.01})\text{Ga}_4(\text{Ga}_{1.11}\text{Si}_{0.89(1)})(\text{O}_{13.93}\square_{0.07})$<br>Вакансии в O(2)  |
| II-Y<br>(рис. 3,б) | 41500  | оранжевый  | $(\text{La}_{2.99(1)}\square_{0.01})\text{Ga}(\text{Ga}_{2.97(1)}\square_{0.03})(\text{Ga}_{0.99(1)}\text{Si}_{1.01})(\text{O}_{13.95}\square_{0.05})$<br>Вакансии в O(3)             |
| III-1              | 41000  |            | $(\text{La}_{2.85(2)}\square_{0.15})(\text{Ga}_{0.95(2)}\square_{0.05})\text{Ga}_3(\text{Ga}_{1.15}\text{Si}_{0.85(5)})(\text{O}_{13.72(7)}\square_{0.28})$<br>Вакансии в O(1) и O(3) |
| III-5              | 41000  |            | $(\text{La}_{2.89(1)}\square_{0.11})(\text{Ga}_{0.98(4)}\square_{0.02})\text{Ga}_3(\text{Ga}_{1.06}\text{Si}_{0.94(2)})(\text{O}_{13.78(9)}\square_{0.22})$<br>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  $2\theta$  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;  $\omega$ -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).

**La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>.** 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<sup>-1</sup>), зато присутствует полоса (35000 см<sup>-1</sup>), связанная с вакансиями в позиции лантана –  $V_{\text{La}}$ . У окрашенного кристалла дополнительно появляются полосы (20800 и 28500 см<sup>-1</sup>), 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<sup>-1</sup> с кислородными вакансиями в позиции O(2) –  $V_{\text{O(2)}}$  (табл. 1) для образца II-Z и позволяют соотнести полосу 28500 см<sup>-1</sup> 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.

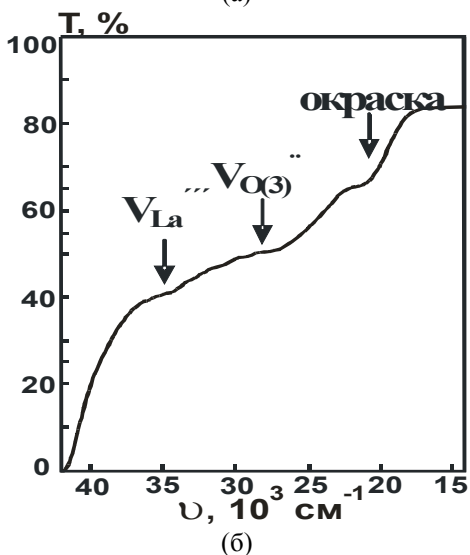
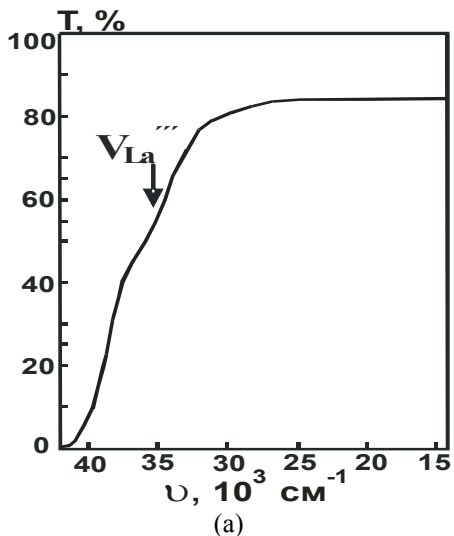


Рис. 2. Спектры оптического пропускания частей кристалла I: I-1 (а), I-2 (б).

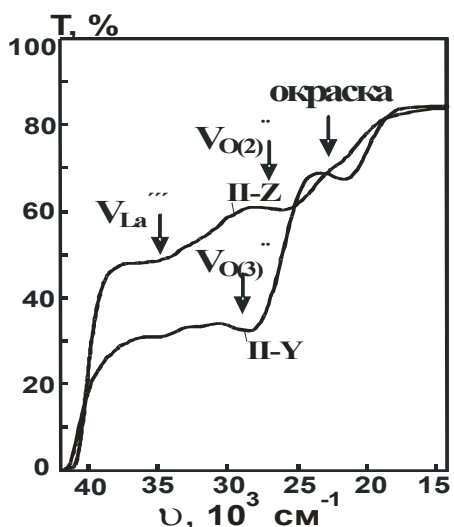


Рис. 3. Спектры оптического пропускания образцов II-Z и II-Y.

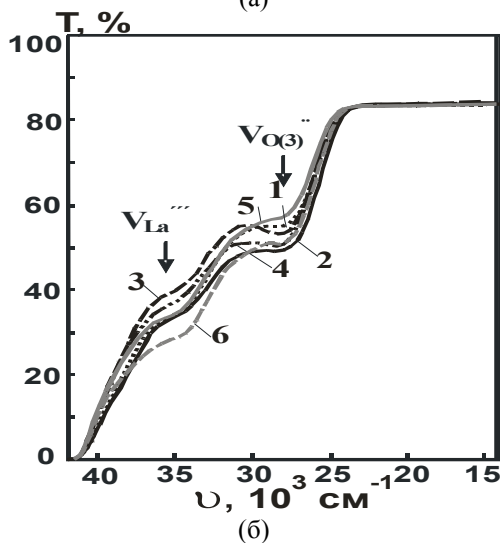
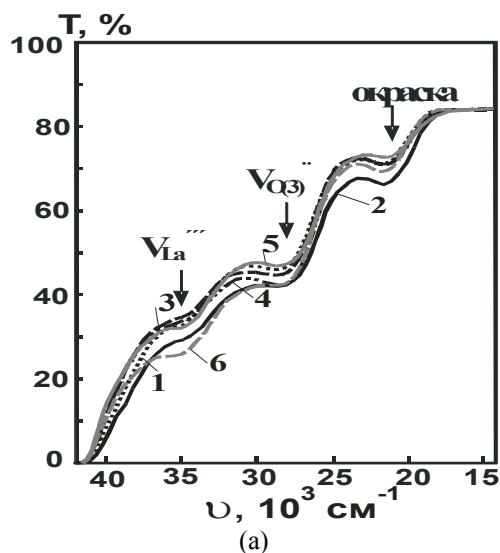


Рис. 4. Спектры оптического пропускания разных частей кристалла II (области 1-6): до отжига (а) и после отжига в вакууме (б).

На рис. 4 приведены спектры оптического пропускания кристалла II, выращенного по направлению Z в атмосфере 99-98% Ag +1-2% O<sub>2</sub>, 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<sub>La</sub><sup>'''</sup>, 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<sub>O(3)</sub><sup>''</sup> 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<sub>O(3)</sub><sup>''</sup> не меняется, но в этой части найдено наибольшее содержание V<sub>La</sub><sup>'''</sup> и V<sub>O(3)</sub><sup>''</sup> (рис. 4, а). При отжиге этих образцов при 1000°C в вакууме в течение 4 ч концентрация V<sub>La</sub><sup>'''</sup> и V<sub>O(3)</sub><sup>''</sup> уменьшается, полоса поглощения, отвечающая за окраску пропадает, а оптическое пропускание образцов увеличивается (рис. 4, б).

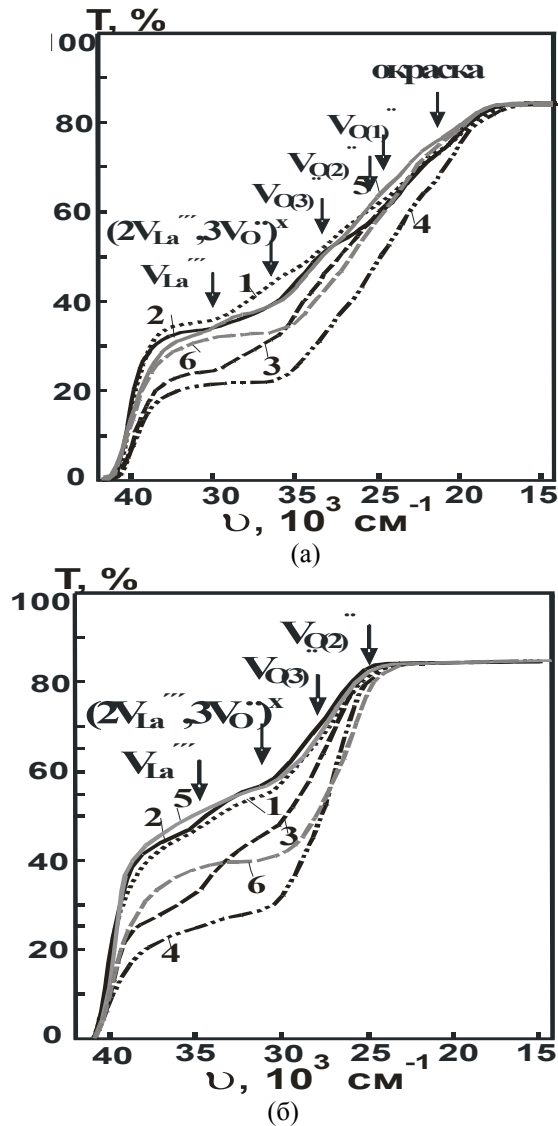


Рис. 5. Спектры оптического пропускания разных частей кристалла III (области 1–6): до отжига (а) и после отжига в вакууме (б).

$\text{La}_3\text{Ga}_{5,14}\text{Si}_{0,86}\text{O}_{14}$ . На рис. 5 представлены спектры оптического пропускания тех же самых областей кристалла III до и после отжига в вакууме при  $1000^\circ\text{C}$  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  $V_{\text{La}}$  (наименьшее количество сверху) (рис. 5, а) и слабосвязанных бивакансий  $(2V_{\text{La}}, 3V_{\text{O}})^{\times}$  (полоса  $31000\text{ см}^{-1}$ ), 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  $28500\text{ см}^{-1}$ ). Полосу при  $25000\text{ см}^{-1}$  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  $25000\text{ см}^{-1}$  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  $26000\text{ см}^{-1}$  (рис. 5, а).

Наибольшее содержание  $V_{\text{La}}$  наблюдается в середине кристалла (образцы III-3 и III-4), а наибольшее содержание дефектов  $(2V_{\text{La}}, 3V_{\text{O}})^{\times}$  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).

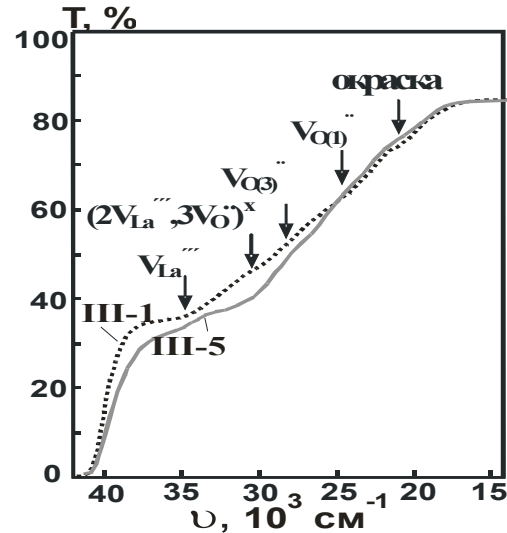


Рис. 6. Спектры оптического пропускания разных образцов III-1 и III-5.

После отжига в вакууме всех частей кристалла III уменьшается концентрация  $V_{\text{La}}$  и  $(2V_{\text{La}}, 3V_{\text{O}})^{\times}$  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  $1000^\circ\text{C}$  воздействовали  $\gamma$  – 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  $V_{\text{La}}$  и  $(2V_{\text{La}}, 3V_{\text{O}})^{\times}$ , обнаружены кислородные вакансии  $V_{\text{O}(2)}$  (полоса поглощения  $26000$

см<sup>-1</sup> слабо выражена), а величина пропускания образца при этом уменьшилась (рис. 7).

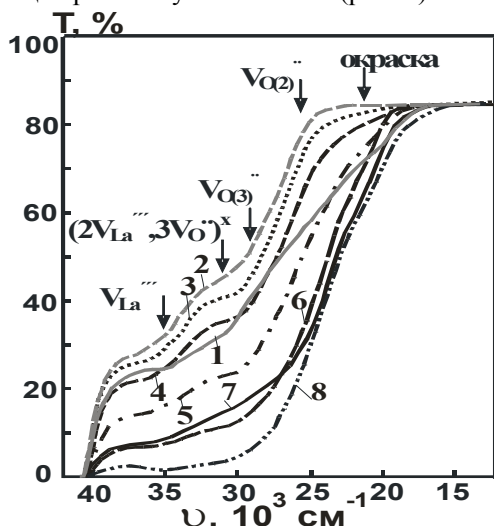


Рис. 7. Спектры оптического пропускания образца III-3: исходный образец (1), после отжига в вакууме (2), после  $\gamma$ -облучения:  $3 \cdot 10^3$  кл/кг (3),  $1 \cdot 10^4$  кл/кг (4),  $3 \cdot 10^4$  кл/кг (5),  $1 \cdot 10^5$  кл/кг (6),  $1 \cdot 10^6$  кл/кг (7),  $1 \cdot 10^7$  кл/кг (8).

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  $\gamma$ -облучения сопровождалось увеличением интенсивности полосы  $20800\text{ см}^{-1}$ , отвечающей за окраску данных образцов (рис. 7).

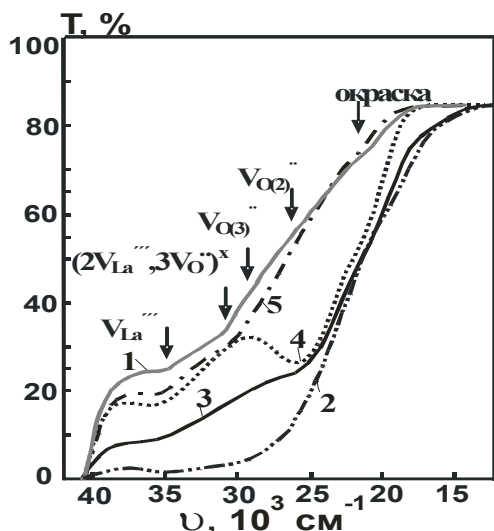
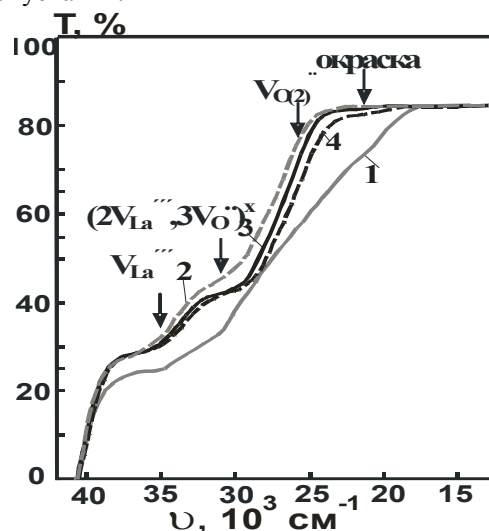


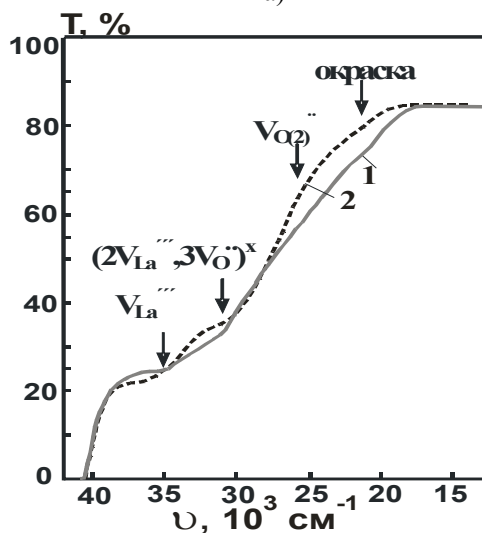
Рис. 8. Спектры оптического пропускания образца III-3: исходный образец (1), после отжига в вакууме и  $\gamma$ -облучения дозой  $1 \cdot 10^7$  кл/кг (2), после  $\gamma$ -облучения дозой  $1 \cdot 10^7$  кл/кг с последующим отжигом на воздухе при  $100^\circ\text{C}$  в течение 30 ч (3), при  $120^\circ\text{C}$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

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

кривая 1) после отжига в вакууме при  $1000^\circ\text{C}$  и  $\gamma$ -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  $100^\circ\text{C}$  (рис. 8, кривая 3) – резко уменьшается концентрации  $V_{La}$ ,  $(2V_{La}, 3V_O)^x$  и незначительно  $V_{O(2)}$ , пропадают  $V_{O(3)}$  – при  $120^\circ\text{C}$  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  $250^\circ\text{C}$  в течение 1 ч (рис. 8, кривая 5) – уменьшение концентрации  $V_{O(2)}$ , резко уменьшается интенсивность полосы  $20800\text{ см}^{-1}$  – 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  $300^\circ\text{C}$ , в течение 1 ч (3), при  $400^\circ\text{C}$  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  $20800\text{ см}^{-1}$ ), при этом незначительно увеличивается концентрация  $(2V_{La}^{\bullet\bullet}, 3V_{O}^{\bullet\bullet})^x$  и уменьшается концентрация  $V_{O(2)}^{\bullet\bullet}$ .

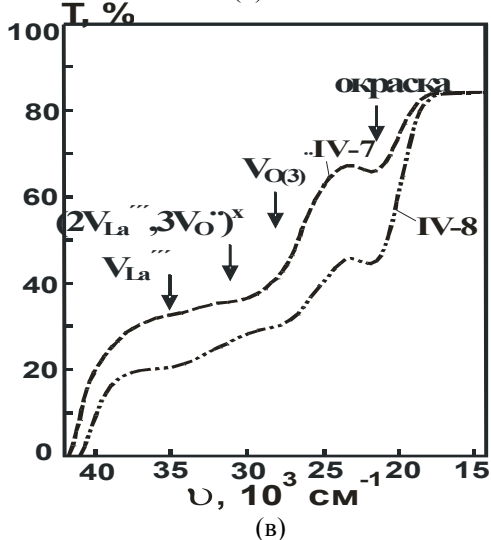
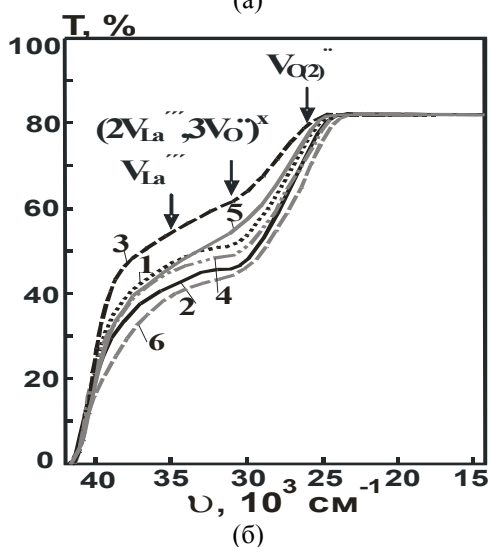
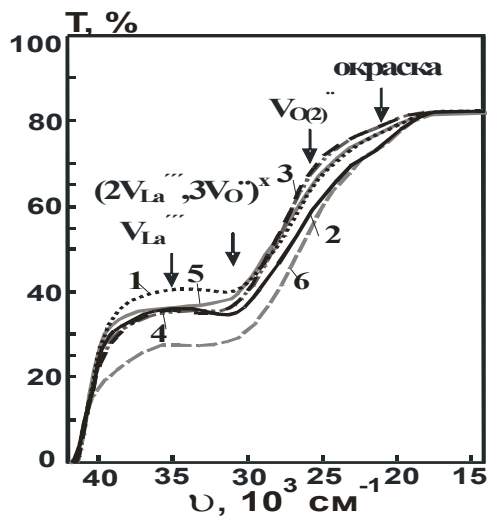


Рис. 10. Спектры оптического пропускания кристалла IV (областей 1–6, Z-срезов): до отжига (а) и после отжига в вакууме (б) и кристаллов IV–7 (Y-срез) и IV–8 (X-срез) (в).

Таким образом, увеличение дозы  $\gamma$  – 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].

**La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>Si<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>O<sub>14</sub>.** 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  $1000^\circ\text{C}$  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  $28500\text{ см}^{-1}$ ) 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  $\gamma$  – облучение (рис. 11) образцов кристалла IV оказывает такое же воздействие, как и на образцы кристалла III.

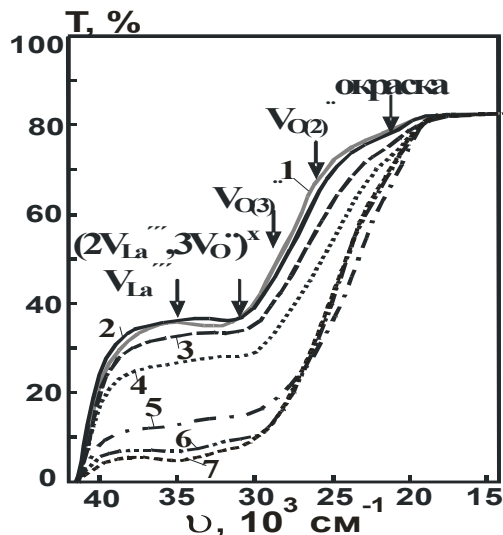


Рис. 11. Спектры оптического пропускания образца IV–3: исходный образец (1), после  $\gamma$  – облучения  $3 \cdot 10^3$  кл/кг (2),  $1 \cdot 10^4$  кл/кг (3),  $3 \cdot 10^4$  кл/кг (4),  $1 \cdot 10^5$  кл/кг (5),  $1 \cdot 10^6$  кл/кг (6),  $1 \cdot 10^7$  кл/кг (7).

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  $\gamma$  – 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. 15<sup>th</sup> 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  $\gamma$  – 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.