

УДК 535.343.2:538.958

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАНТАН-ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА В СВЯЗИ С УСЛОВИЯМИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПОСЛЕРОСТОВОЙ ОБРАБОТКИ

© 2014 г. Н. С. Козлова¹, О. А. Бузанов², Е. В. Забелина¹, М. Б. Быкова¹,
А. П. Козлова¹, Н. А. Симинел¹

E-mail: kozlova_nina@mail.ru

Приведены результаты исследований влияния условий выращивания (атмосферы выращивания) и последующих обработок (отжиг на воздухе и в вакууме) на оптические характеристики кристаллов лантан-галлиевого танталата и возможные процессы, происходящие в структуре кристалла при возникновении дефектов, в частности центров окраски. Впервые получены люминесцентные характеристики нелегированных монокристаллов ланталата.

DOI: 10.7868/S0367676514110143

ВВЕДЕНИЕ

Кристалл лантан-галлиевого танталата $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ (ЛГТ) является перспективным пьезоэлектрическим материалом и используется в качестве элемента в высокотемпературных датчиках физических величин. Данный кристалл имеет структуру кальций-галлиевого германата $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и относится к пространственной группе $R\bar{3}21$.

В первые годы после синтеза кристаллов лантан-галлиевого танталата рассматривались возможности использования данных кристаллов в качестве материала для изготовления активных элементов лазерных сред [1, 2]. Однако условия получения данных кристаллов не позволяли выращивать в те годы кристаллы высокого оптического качества, что ограничивало их использование в данной области. В настоящее время значительное улучшение качества кристаллов ланталата может обеспечить новый виток поиска возможностей использования ланталата в активных лазерных средах.

Сложности при выращивании кристаллов ланталата обусловлены рядом причин: несовпадение конгруэнтного состава со стехиометрическим, расстехиометрирование расплава в процессе выращивания, связанное с испарением окиси галлия, высокая вязкость расплава, отличие температур плавления исходных компонентов от температуры плавления непосредственно кристалла [3, 4]. Все это приводит к дефектности структуры ланталата как в пределах одного кристалла, так и от кристал-

ла к кристаллу, к неоднородности и невоспроизводимости физических свойств.

Среда, в которой проводятся выращивание или дополнительные послеростовые воздействия на кристалл (в частности, отжиги), — это важнейший фактор, определяющий оптические свойства. Однако исследования по влиянию условий выращивания на оптические свойства продолжают представлять большой интерес [3–9].

Цель данной работы — исследование влияния атмосферы выращивания, послеростового отжига на воздухе и в вакууме на оптические свойства кристаллов лантан-галлиевого танталата. Данная работа необходима для изучения дефектной структуры, в частности центров окраски.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовались кристаллы ланталата, выращенные в ОАО “Фомос-Материалс” методом Чохральского с разным содержанием кислорода в атмосфере роста: Ar , $\text{Ar} + (\sim 0.5\%) \text{O}_2$ и $\text{Ar} + (2\%) \text{O}_2$. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины полярного среза толщиной 2 мм.

Для оценки качества образцы кристаллов ланталата исследовались методом интерферометрии на интерферометре Физо в соответствии со схемой, представленной на рис. 1. При этом наблюдалось наложение интерференционных картин, образованных разными типами полос.

Полосы первого типа, частые полосы разной кривизны возникают вследствие отклонения от плоскостности поверхностей пластины. В этом случае наблюдают интерференцию между рабочей поверхностью клиновидной пластины (I) и

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва.

² ОАО “Фомос-Материалс”, Москва.

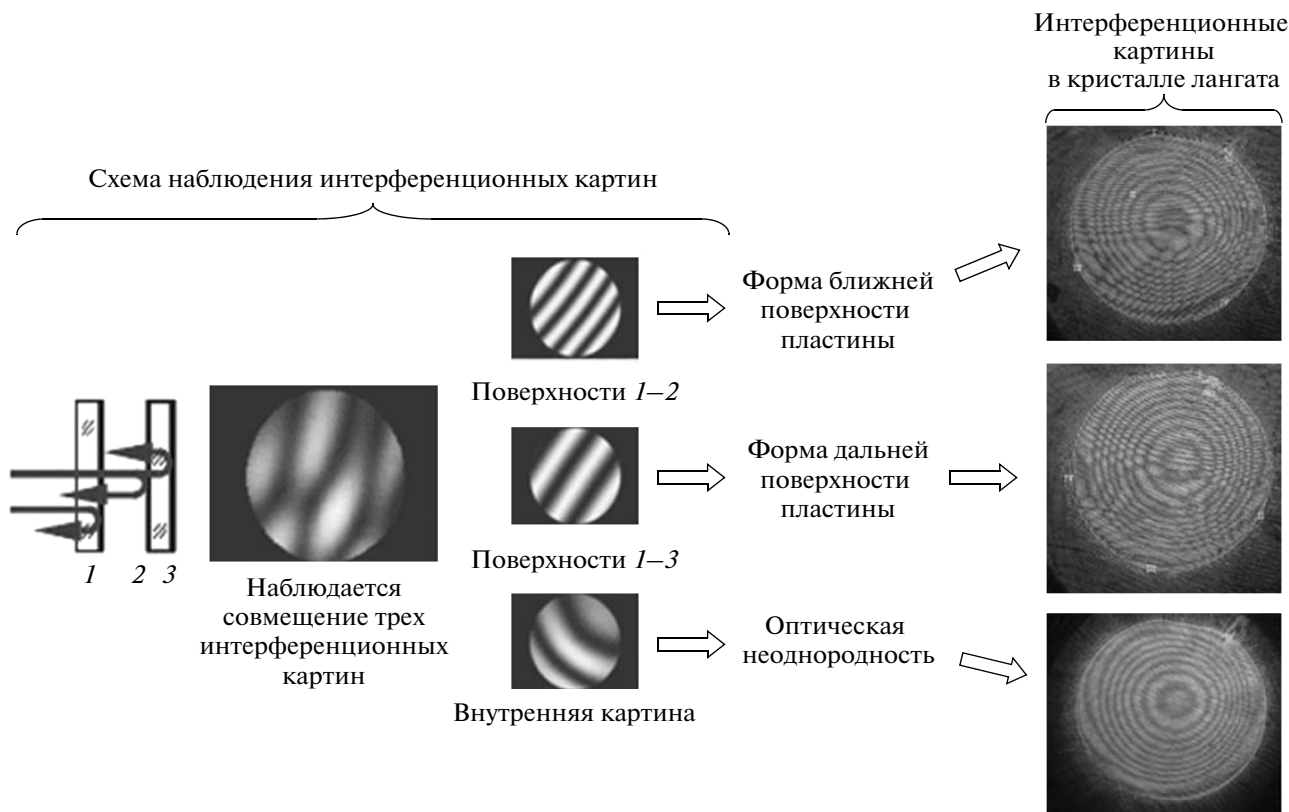


Рис. 1. Схема наблюдения и наблюдающиеся интерференционные картины при исследовании пластин на интерферометре Физо. Поверхность 1 – нижняя рабочая поверхность клиновидной пластины, поверхности 2, 3 – противоположные стороны исследуемого образца.

исследуемыми поверхностями образца (2 или 3). Такие картины различны для противоположных поверхностей пластины и исчезают в случае удаления из оптической схемы интерферометра клиновидной пластины.

Вид полос второго типа, образующих в данном случае концентрические окружности, не зависит ни от того, какая поверхность пластины при наблюдении является верхней, ни от наличия или отсутствия клиновидной пластины. Причины возникновения таких полос были изучены. Явление интерференции описывается формулой [10]

$$\delta = 2hncosr + \lambda/2, \tag{1}$$

где δ – разность хода лучей, h – толщина пластинки, n – показатель преломления, r – угол падения, λ – длина волны света.

В соответствии с формулой (1) разность хода лучей может меняться вследствие неравномерности толщины пластины, изменения угла падения света или колебаний показателя преломления – неоднородности материала пластины. Расчетные рельефы поверхностей имели сложный характер и не коррелировали с формой интерференционной картины в объеме пластины. Следовательно, причина возникновения подобной картины – наличие неоднородностей показателей преломления.

В связи с тем что исследование оптической неоднородности кристаллов лангата методами интерферометрии указывает на неоднородность показателей преломления в объеме кристаллов, были проведены прямые измерения показателей преломления методом призмы. Измерения проводились на гониометре-спектрометре ГС-2. В качестве источника излучения использовалась гелиевая лампа. Неопределенность измерений показателя преломления не хуже 0.0003.

Измерения показателей преломления проводились на длине волны $\lambda = 587.5$ нм в разных областях вдоль призмы с шагом ~2 мм. Для проведения измерений были использованы призмы с базовыми поверхностями, перпендикулярными оптической оси кристалла, что позволяет измерять главные показатели преломления N_o и N_e .

Анализ результатов показывает, что величины показателей преломления кристаллов, выращенных в различных атмосферах Ar и Ar + (2%)O₂, неоднородны по длине образцов и меняются уже в третьем знаке после запятой:

$$N_o(\text{Ar}) \in (1.9447, 1.9468);$$

$$N_e(\text{Ar}) \in (1.9723, 1.9745)$$

$$N_o(\text{Ar} + (2\%)\text{O}_2) \in (1.9439, 1.94759);$$

$$N_e(\text{Ar} + (2\%)\text{O}_2) \in (1.9715, 1.9746).$$

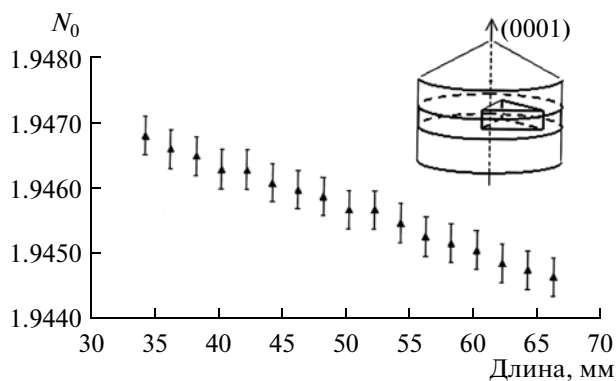


Рис. 2. Неоднородность показателей преломления в кристалле лангатата, полученного в атмосфере Ar.

Обнаружено, что показатели преломления уменьшаются от центра кристалла к периферии независимо от атмосферы выращивания (рис. 2). Неоднородность N_0 в кристалле, полученном в атмосфере Ar + (2%)O₂, выше, чем в кристалле, полученном в атмосфере Ar, что свидетельствует о большей оптической неоднородности кристаллов, выращенных в атмосфере аргона. Аналогичные данные получены для показателя преломления N_e .

Как известно [3, 10–12], кристаллы лангатата оптически активны. По изменению коноскопической фигуры было установлено направление вращения плоскости поляризации – все исследованные образцы, независимо от атмосферы выращивания, являются правовращающими.

В работе проводились исследования величины коэффициента гирации ϕ на образцах, вырезанных из кристаллов, полученных в разных атмосферах. Анализ полученных данных показывает, что с учетом точности измерений коэффициент гирации не зависит ни от атмосферы выращивания, ни от области исследований на образце. Полученная величина коэффициента гирации $\sim 15.0 \pm 0.4$ град · мм⁻¹ хорошо согласуется с данным, представленными в работах [3, 10].

Оптические спектры пропускания кристаллов, выращенных в различных атмосферах, были получены на спектрофотометре “Сару 5000”. Спектры пропускания в видимой и ближней УФ-областях представлены на рис. 3а. С увеличением содержания кислорода в атмосфере выращивания край собственного поглощения не изменяется и составляет 250 нм для всех кристаллов. На спектрах пропускания кристалла, выращенного в атмосфере аргона, проявляются только две полосы поглощения с максимумами на длинах волн 290 и 360 нм. Интенсивность последней очень мала. Центры, ответственные за данные полосы поглощения, образуются первыми в процессе роста кристаллов.

При добавлении кислорода в атмосферу выращивания образцы приобретают оранжевую окраску, что проявляется в последовательном уменьшении коэффициента пропускания кристаллов. Появляется еще одна широкая полоса поглощения с максимумом на длине волны 480 нм. С увеличением содержания кислорода в атмосфере выращивания интенсивность окраски также увеличивается.

Особенность спектра пропускания этого кристалла – значительное уменьшение (на 40%) коэффициента пропускания в области длины волны 480 нм. На полосах поглощения, на длинах волн 290, 360 нм, наблюдается уменьшение оптического пропускания на 50% в сравнении с кристаллом ЛГТ(Ar).

Для понимания природы образования центров окраски в структуре кристаллов лантан-галлиевого танталата целесообразно повлиять на их состояние внешним воздействием. В связи с этим был проведен отжиг кристаллов лангатата в атмосфере вакуума и на воздухе.

Каждый образец отжигался при одной температуре от 500 до 1000°С с шагом 100°С в течение 4 часов на воздухе и в вакууме. На рис. 3 представлены спектры пропускания выращенных в различных атмосферах кристаллов ЛГТ в исходном состоянии (рис. 3а) и после отжига на воздухе (рис. 3б) и в вакууме (рис. 3в). Отжиг на воздухе кристаллов ЛГТ(Ar) не привел к значительным изменениям спектральных характеристик кристаллов. Напротив, с увеличением концентрации кислорода в атмосфере выращивания каждый последующий отжиг приводит к увеличению поглощения в видимой и ближней УФ-области спектра.

На оптических спектрах для кристаллов ЛГТ(Ar + (2%)O₂) наиболее сильное изменение наблюдалось на полосе поглощения с максимумом на длине волны 480 нм. Уже при температуре отжига 500°С наблюдается увеличение интенсивности данной полосы поглощения с сохранением данной тенденции для всех последующих температур отжига. Отжиг при 1000°С увеличил интенсивность данной полосы поглощения на ~15%.

Данные изменения в спектральных характеристиках изученных кристаллов, несомненно, должны сказаться на их окраске, что и проявляется на практике. В результате изотермического отжига на воздухе наблюдается усиление интенсивности окрашивания кристаллов, выращенных в кислородсодержащей атмосфере, образцы обретают более насыщенный оранжевый цвет, тогда как цвет кристалла, выращенного в аргоне, практически не изменился.

При отжиге в вакууме наблюдается противоположный эффект. Если окрас кристаллов, выращенных в атмосфере аргона, не изменился после данного воздействия, то кристалл, выращенный в кислородсодержащей атмосфере, практически

полностью обесцветился. Особенно это проявляется на кристаллах, выращенных в атмосфере $\text{Ag} + (2\%)\text{O}_2$: ярко оранжевые кристаллы под воздействием отжига в вакууме становятся прозрачными, происходит осветление кристалла, на спектрах пропускания исчезает полоса поглощения с максимумом на длине волны 480 нм, что может свидетельствовать об изменении состояния точечных дефектов.

Следует отметить, что, как и отжиг на воздухе, отжиг в вакууме в первую очередь оказывает влияние на полосу поглощения на длине волны 480 нм, затем на 360 нм и, в конечном счете, на полосу поглощения на длине волны 290 нм.

Анализ литературных данных [13] показал, что многие другие оксидные кристаллы ведут себя противоположным образом под действием отжигов на воздухе и в вакууме. Так, кристаллы LiNbO_3 после отжига в вакууме окрашиваются в насыщенный черный цвет вследствие образования большого количества вакансий кислорода и их комплексов в виде F -центров. Отжиг на воздухе таких кристаллов возвращает им первоначальный окрас.

Помимо изменений спектральных характеристик кристаллов лантатата вследствие отжигов методом оптической микроскопии было установлено, что в процессе отжига на воздухе данных кристаллов, особенно на положительной поверхности, происходит выделение частиц новой фазы.

После отжига на воздухе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был проведен анализ элементного состава изученных кристаллов. В кристалле, выращенном в атмосфере $\text{Ag} + (0.5\%)\text{O}_2$, наблюдается изменение отношения атомных концентраций Ga/La . В результате отжига на воздухе концентрация галлия относительно концентрации лантана уменьшилась в 1.5 раза по сравнению с исходным образцом. Сделано предположение, что обнаруженные методом оптической микроскопии изменения структуры положительной поверхности образцов, отожженных при 1000°C , связаны с уменьшением концентрации галлия в результате образования соединения Ga_2O . Известно, что соединения Ga_2O являются летучими. В структуре кристалла галлий находится в трехвалентном состоянии. Чтобы образовать летучее соединение с кислородом, галлий должен быть восстановлен до одновалентного состояния.

Изучение спектров люминесценции — это эффективный и чувствительный метод для изучения электронной структуры кристаллов, а следовательно, и состояния, типа и природы образования структурных дефектов. В связи с этим исследования люминесцентных свойств данных кристаллов представляют особый интерес [14–16].

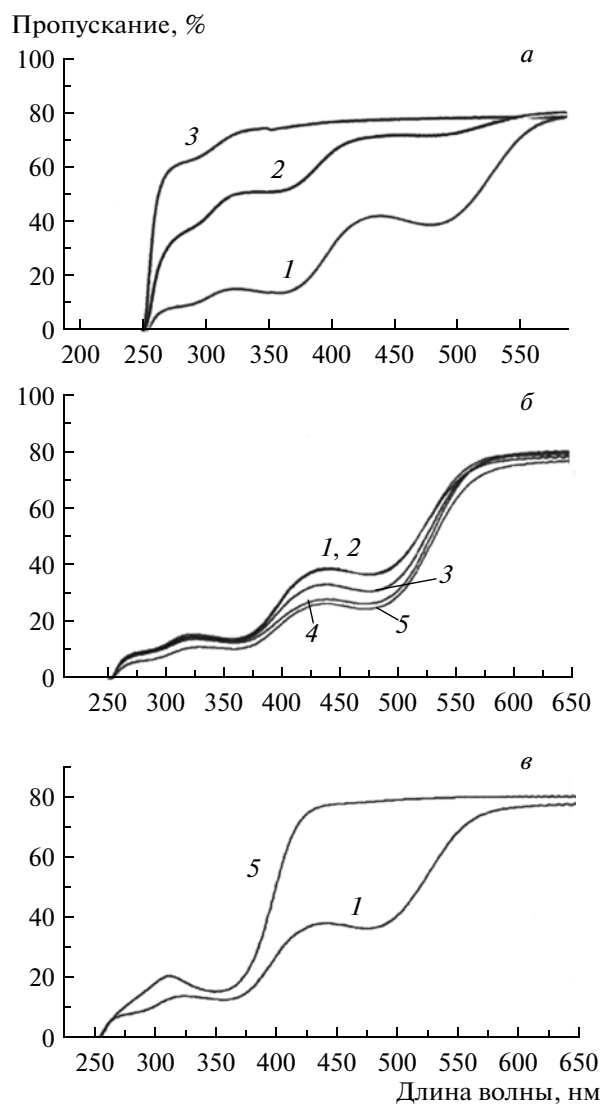


Рис. 3. Спектральные зависимости пропускания кристаллов ЛГТ, выращенных в различных атмосферах (а): 1 — $\text{Ag} + (2\%)\text{O}_2$, 2 — $\text{Ag} + (\sim 0.5\%)\text{O}_2$, 3 — Ag ; для кристаллов ЛГТ, выращенных в атмосфере $\text{Ag} + (2\%)\text{O}_2$, отожженных на воздухе (б) и в вакууме (в) при температурах: 1 — исходный образец, 2 — 600°C , 3 — 700°C , 4 — 800°C , 5 — 1000°C .

В работе получены люминесцентные характеристики нелегированных монокристаллов ЛГТ, выращенных в различных атмосферах. При проведении эксперимента по измерению спектров фотолюминесценции в качестве возбуждающего излучения были выбраны вторая и третья гармоники (длина волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 532$ и 355 нм) лазера $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ с энергией возбуждающего излучения 0.5 и 2 мДж при температурах 95 и 300 К.

Яркая люминесценция нелегированных кристаллов лантатата имеет голубоватый оттенок и видна невооруженным глазом. При этом интенсивность люминесценции кристалла ЛГТ(Ag) на-

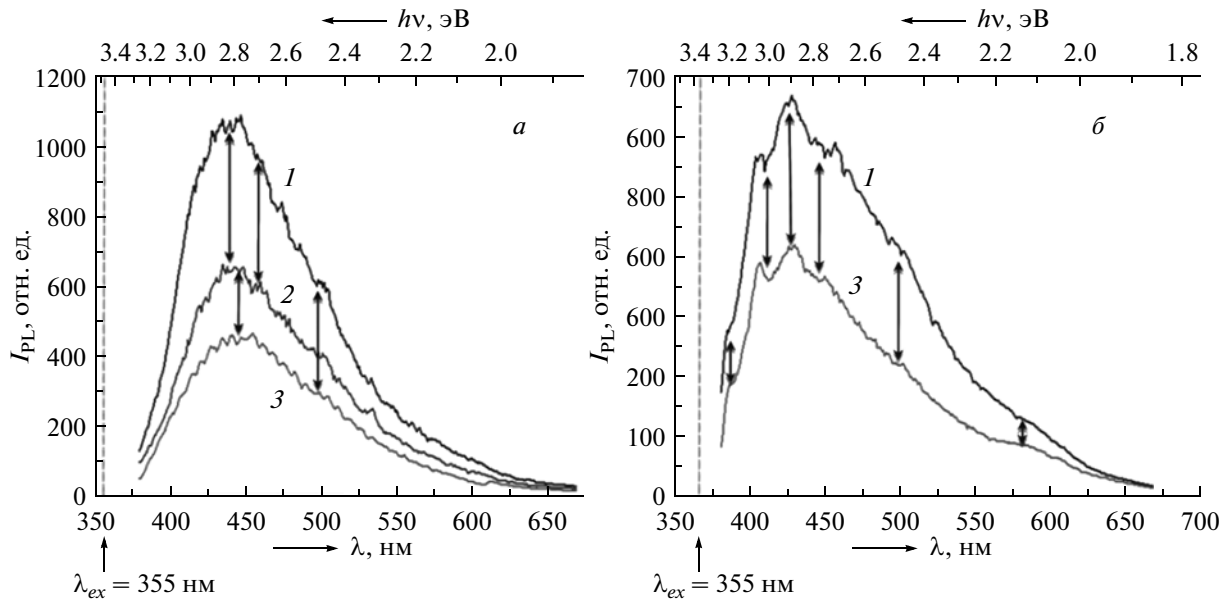


Рис. 4. Спектры люминесценции кристаллов ЛГТ, выращенных в различных атмосферах (1 – Ar, 2 – Ar + (~0.5%)O₂, 3 – Ar + (2%)O₂), при $\lambda_{ex} = 355$ нм и 300 К (а) и 95 К (б).

много больше, чем кристалла ЛГТ(Ar + (2%)O₂), что проявляется и на спектрах люминесценции.

Спектры люминесценции кристаллов лангата, выращенных в атмосферах (Ar), (Ar + (<2%)O₂) и (Ar + (2%)O₂) при температурах 300 К и 95 К и длине волны возбуждения 355 нм, представлены на рис. 4. При комнатной температуре люминесценция данных кристаллов наблюдается в широком спектральном диапазоне от 375 до 650 нм (от 3.2 до 2 эВ), с общим максимумом люминесценции в районе 440 нм (2.8 эВ). Наблюдаются как минимум пять люминесцентных пиков на длинах волн 380, 420, 440, 460 и 500 нм, которые слабо проявляются при комнатной температуре, по-видимому, из-за процесса температурного тушения. Данные люминесцентные пики проявляются на спектрах всех изученных кристаллах, однако с увеличением концентрации кислорода в атмосфере выращивания они смещаются в длинноволновую область спектра на ~6 нм (~0.04 эВ). Помимо этого с увеличением концентрации кислорода в атмосфере выращивания интенсивность люминесценции снижается почти в 2 и 3 раза для атмосфер выращивания (Ar + (<2%)O₂) и (Ar + (2%)O₂) соответственно.

При температуре жидкого азота (95 К) люминесценция кристаллов наблюдается в таком же широком спектральном диапазоне, как и при комнатной температуре, однако максимумы пиков люминесценции проявляются наиболее ярко, при этом они смещены в коротковолновую область спектра на ~16 нм (~0.1 эВ) относительно обнаруженных при комнатной температуре. При данной температуре проявляется еще один пик

люминесценции с максимумом в районе длины волны 581 нм. Как при 300 К, так и при 95 К интенсивность люминесценции уменьшается с увеличением концентрации кислорода в атмосфере выращивания. Предполагается, что это связано с концентрационным тушением люминесценции по кислороду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные комплексные исследования оптических свойств (спектры оптического пропускания, показатели преломления, их дисперсия, коэффициент гирации), люминесцентных свойств от условий получения кристаллов показали очень сильное влияние атмосферы выращивания на величину и однородность оптических характеристик кристаллов лангата.

Полученные результаты свидетельствуют о влиянии изотермического отжига кристаллов лангата как на его оптические свойства, так и на состояние поверхностей образцов. Следует отметить, что наблюдается существенное различие состояния поверхностей в зависимости от полярности поверхности и атмосферы выращивания кристалла.

Дефектообразование в кристаллах лангата связано с образованием F^+ , V^0 -центров, а также с катионными перезарядками. Оранжевая окраска обусловлена наличием F -центров и полосой поглощения с максимумом на длине волны 480 нм. Предположительно за люминесценцию кристаллов лангата отвечают различные кислородные комплексы, в частности, в составе с ионами Ga³⁺.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaminskii A.A., Mill B.V., Khodzhabagyan G.G.* // Phys. Status. Solidi. (a). 1983. № 80. V. 387. P. 387.
2. *Каминский А.А., Саркисов С.Э., Милль Б.В.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 1. С. 93.
3. *Андреев И.А.* // Журн. техн. физики. 2004. Т. 74. Вып. 9. С. 5.
4. *Iwataki T., Ohsato H., Tanaka K., Morikoshi H., Sato J., Kawasaki K.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2001. V. 21. P. 1409.
5. *Bohm J., Heimann R.B., Hengst M., Roewer R., Schindler J.* // J. Crystal. Growth. 1999. V. 204. P. 128.
6. *Mill B.V., Pisarevsky Yu.V.* // 2000 IEEE/EIA Int. Freq. Cont. Symp. and Exhib. 2000. P. 133.
7. *Гринев Б.В., Дубовик М.Ф., Толмачев А.В.* Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений. Харьков: Изд-во Института монокристаллов, 2002;
8. *Доморощина Е.Н., Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б., Дубовский А.Б., Тюнина Е.В., Степанов С.Ю.* // Перспективные материалы. Материалы квантовой электроники и фотоники. 2004. № 4. С. 17.
9. *Bohm J., Heimann R.B., Hengst M., Roewer R., Schindler J.* // J. Crystal. Growth. 1999. V. 204. P. 128.
10. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1970. 855 с.
11. *Komatsu R., Sugawara T., Uda S.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. P. 6159.
12. *Константинова А.Ф., Калдыбаев К.А., Перекалина З.Б., Орехова В.П.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 3. С. 527.
13. *Блистанов А.А.* Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: Изд-во МИСиС, 2007.
14. *Itoh M., Takagi S., Kitaura M.* // J. Luminescence. 2007. V. 122. P. 122.
15. *Wang Z., Yin Y., Yuan D.* // J. Alloys Compound. 2007. V.436. P. 364.
16. *Georgescu S., Toma O., Chinie A.M.* // Opt. Mater. 2008. V. 30. P. 1007.