

УДК 538.911

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА

© 2014 г. О. М. Кугаенко<sup>1</sup>, С. С. Базалевская<sup>1,3</sup>, Т. Б. Сагалова<sup>1</sup>, В. С. Петраков<sup>2</sup>,  
О. А. Бузанов<sup>3</sup>, С. А. Сахаров<sup>3</sup>

E-mail: crystalxxi@misis.ru

Методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии при нагреве в вакууме и на воздухе исследована термостабильность фазового состава кристаллов семейства лангасита. При температурах выше 1000°C при нагреве в вакууме в кристаллах  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ,  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  обнаружено частичное разложение исходной фазы с образованием окислов основных элементов, обедненных галлием, что связано с процессом образования летучей закиси галлия и потерей галлия в приповерхностном слое кристаллов. Обнаружена устойчивость фазового состава кристаллов семейства лангасита при отжиге до 1200°C на воздухе.

DOI: 10.7868/S0367676514100135

Кристаллы семейства лантан-галлиевых силикатов — новые отечественные соединения, превосходящие по свойствам основной материал пьезотехники — высокостабильный и высокодобротный кристаллический кварц. Преимуществом кристаллов является высокий коэффициент электромеханической связи, (в 3 раза выше, чем у кварца), а также отсутствие фазовых переходов, что позволяет кристаллам семейства лангасита оставаться пьезоактивными вплоть до температуры плавления. Кристаллы лангасита открыты в 80-х годах в работах Б.В. Миля, М.Ф. Дубовика, Г.Д. Мансфельда, И.М. Сильвестровой, Ю.В. Писаревского [1, 2]. В настоящее время семейство кристаллов лантан — галлиевого силиката насчитывает выше ста соединений, выращиванием и обработкой кристаллов занимается предприятие ОАО “Фомос-Материалс” [3, 4].

В последние годы выросло применение пьезоэлементов на основе кристаллов семейства лангасита в акустоэлектронике [5, 6]. Кристаллы применяются в интервале температур от комнатной до 600°C в качестве температурно-стабильных широкополосных монолитных фильтров, используемых в мобильных системах связи, пьезоэлементов в датчиках давления, вибрации, детонации, подложек термостабильных срезов для акустоэлектронных фильтров на поверхностных и объемных акустических волнах. В двигателях

внутреннего сгорания, атомных реакторах, в роторах авиационных двигателей, при исследованиях в космосе кристаллы должны сохранять свою работоспособность в условиях высоких температур и термомеханических нагрузок. Для расширения температурного интервала применения кристаллов в высокотемпературной современной сенсорной акусто- и пьезотехнике необходимо изучение температурной устойчивости структуры и свойств кристаллов.

В данной работе методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии при отжигах в вакууме и на воздухе в интервале температур от 25 до 1200°C исследована термостабильность фазового состава монокристаллов семейства лантан-галлиевых силикатов: лангасита ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ), лангатата ( $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ ), катангасита ( $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ).

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБРАЗЦЫ

Материалами для исследования служили монокристаллы семейства лангасита, выращенные по методу Чохральского на предприятии ОАО “Фомос-Материалс”. Кристаллы семейства лангасита изоструктурны кальций-галлиевому германату ( $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_{14}$ ) тригональной сингонии, класса симметрии 32 с пространственной группой  $P321$ . В процессе роста кристаллов формируется слоистая структура, представленная в виде координационных полиэдров (рис. 1) [1, 2]. Вдоль оси  $Z$  попеременно располагаются слои, состоящие из тетраэдрических, октаэдрических, додекаэдрических позиций. В сравнении со структурой  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_{14}$  в кристаллах семейства лангасита лантан  $\text{La}^{3+}$  занимает додекаэдрические позиции (позиции Ca); галлий  $\text{Ga}^{3+}$  занимает тетраэдрические и октаэдрические позиции (позиции Ga и Ge). В

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

<sup>2</sup> Негосударственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Экономико-энергетический институт, Москва.

<sup>3</sup> ОАО “Фомос-Материалс”, Москва.

зависимости от того, какой ион в данном соединении частично замещает галлий в той или иной позиции, материал получает название: лангасит ( $\text{Si}^{3+}$  в тетраэдрической позиции), лангатат ( $\text{Ta}^{5+}$  в октаэдрической позиции) [1, 2].

Позицию катиона *A* в центре составленного из восьми ионов кислорода куба Томсона ( $\text{AO}_8$ ) занимают большие катионы, такие как  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{La}^{3+}$ . В октаэдрической позиции *B* ( $\text{BO}_6$ ) располагаются катионы, степень окисления которых составляет от 2+ до 6+. Позиции *C* и *D* окружены кислородными тетраэдрами  $\text{CO}_4$  и  $\text{DO}_4$ . Позицию *C* занимают катионы с радиусом большим, чем катионы, занимающие позицию *D*. Большое количество соединений в семействе кристаллов лантан-галлиевого силиката стало возможным благодаря замещению катионов.

В частности, структура лантан-галлиевого танталата ЛГТ ( $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ ) состоит из слоев тетраэдров ( $\text{Ga,Ta})\text{O}_4$ , которые, в свою очередь, соединяются с помощью октаэдрически расположенных ионов  $\text{Ga}^{3+}$  и восьмерично расположенных в полиэдрах (скрученные кубы Томсона) ионов  $\text{La}^{3+}$ . Тетраэдрический ион  $\text{Ga}^{3+}$  распределен статистически по соответствующим позициям в структуре с ионом  $\text{Ta}^{5+}$ .

Одним из недостатков структуры кристаллов семейства лангасита является некоторая разупорядоченность, возникающая из-за того, что два из катионов в каждом составе (лангасит, лангатат) занимают одно и то же положение в элементарных ячейках кристаллической структуры. В лангасите это  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Si}^{4+}$ , в лангатате –  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$ . Это является причиной беспорядочно распределенного искажения структуры, что приводит к изменению свойств. Например, при замене иона  $\text{Si}^{4+}$  ( $r_{\text{Si}} = 0.26 \text{ \AA}$ ) на  $\text{Ga}^{4+}$  ( $r_{\text{Ga}} = 0.47 \text{ \AA}$ ) в позиции тригональной пирамиды увеличиваются значения пьезоэлектрических коэффициентов и размер элементарной ячейки кристалла.

Структура кристаллов лангасита имеет различные параметры решетки в направлении *Z* и *X* (табл. 1) [2], что характерно для кристаллов тригональной сингонии с сильной анизотропией свойств.

Высокотемпературные рентгенодифракционные исследования температурной устойчивости фазового состава проведены на измельчен-

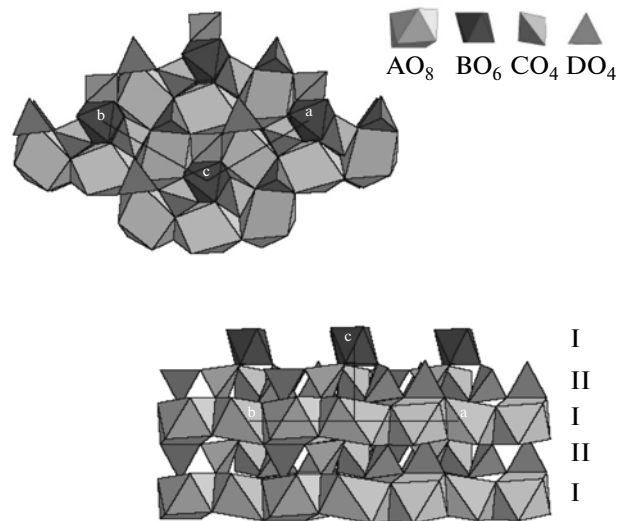


Рис. 1. Структурная модель кальций–галло–германата ( $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ ) [1]. Наверху: проекция [0001], внизу: проекция  $[\bar{1}\bar{1}20]$

ных в порошок монокристаллах  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ,  $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , насыпанных в специальный контейнер; максимальный размер зерна порошка не превышает 200 мкм.

Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы “Бруккер” при симметричной съемке  $\theta-2\theta$  с использованием монохроматического  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ), в вакууме  $10^{-3}$  мм рт. ст. в процессе ступенчатого нагрева от 25 до  $1200^\circ\text{C}$  с шагом  $100-200^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $0.5^\circ\text{C s}^{-1}$  и с изотермической выдержкой через каждые  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч и затем съемкой дифрактограммы, которая занимала 0.5 ч, в интервале углов  $\theta/2\theta = 10^\circ-70^\circ$  с шагом 0.1 град и временем накопления импульса 3 с. Таким образом, в процессе съемки порошок подвергался отжигу каждые  $100-200^\circ\text{C}$  продолжительностью 1.5 ч (500, 600, 900, 1000, 1100,  $1200^\circ\text{C}$ ).

Для анализа изменения интенсивности и углового положения отдельных пиков процесс съемки дифрактограмм повторялся в том же температурном интервале нагрева и выдержек. Для исследования старения лангатата при более длительных отжигках проведена серия измерений при температу-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики лангасита, лангатата, катангасита и кварца

Соединение	Лангасит ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ )	Лангатат ( $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ )	Катангасит ( $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ) [7]	Кварц
Параметры решетки, $10^{-10}$ м	$a_0 = 8.162$ $c_0 = 5.087$ $c_0/a_0 = 0.6233$	$a_0 = 8.228$ $c_0 = 5.124$ $c_0/a_0 = 0.6228$	$a_0 = 8.09831$ $c_0 = 4.97694$ $c_0/a_0 = 0.6146$	$a_0 = 4.9133$ $c_0 = 5.4053$ $c_0/a_0 = 0.9090$
Объем элементарной ячейки, $10^{-30}$ м <sup>3</sup>	0.293	0.300	0.282	0.113

рах 600 и 1000°C при выдержках образцов в течение 6 ч в вакууме и после изотермического отжига при температуре 1200°C в том же режиме на воздухе.

Идентификация дифракционных отражений выполнена путем сопоставления экспериментальных значений межплоскостных расстояний со стандартными значениями для различных веществ, приведенных в базе данных порошковой дифрактометрии ICDD PDF-2, 2006, с помощью программы EVA.

Для оценки глубины анализируемого рентгенофазовым анализом приповерхностного слоя кристаллов проведен расчет глубины проникновения рентгеновского излучения в исследуемые кристаллы. Интенсивность электромагнитного излучения  $I(x)$ , распространяющегося в твердом теле, уменьшается с глубиной  $x$  по закону Бугера (1):

$$I(x) = I(0)\exp(-\mu x), \quad (1)$$

где  $I(0)$  – интенсивность излучения, падающего на поверхность тела;  $I(x)$  – интенсивность излучения на глубине  $x$ ;  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения излучения,  $\text{см}^{-1}$ .

Для рентгеновского излучения  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54 \cdot 10^{-10}$  м, максимальная глубина анализируемого слоя для лангатата составляет 1.8 мкм, для лангасита – 2.3 мкм, для катангасита – 2.9 мкм, что много меньше размера частиц порошка. Таким образом, при используемых условиях контролируется интегральная характеристика фазового состава образцов. Погрешность измерения углов  $2\theta$  составляет 0.05 град, чувствительность метода (минимальное количество определяемой фазы) примерно 1 мас. %. Параметр решетки кристаллов при температурах 25, 400, 600, 700°C определялся по закону Вульфа–Брегга по отражениям от плоскостей (4000) и (0002). Проведено сравнение температурной зависимости параметра решетки кристаллов по расчетным данным с учетом теплового расширения и экспериментальным данным. Ранее в работе [8] авторами определен коэффициент термического расширения (КТР) в интервале от комнатной температуры до 1000°C и его анизотропия для кристаллов катангасита и лангатата. Используя эти данные, рассчитан параметр решетки  $a_a$  и  $a_c$  кристаллов по формуле для гексагональной сингонии при исследованных температурах с учетом теплового расширения кристаллов в направлениях осей  $X$  и  $Z$ :

$$\Delta_{HKL} = \frac{\frac{4H^2 + HK + K^2}{3} \alpha_a + \frac{L^2}{a_c^2} \alpha_c}{\frac{4H^2 + HK + K^2}{3} \frac{1}{a_a^2} + \frac{L^2}{a_c^2}} \Delta T, \quad (2)$$

где  $\Delta_{HKL} = \frac{\Delta d_{HKL}}{d_{HKL}}$ ,  $\Delta T$  – изменение температуры,

$d_{HKL}$  – межплоскостное расстояние,  $\alpha_a = \alpha_{11}$  – тепловое расширение кристалла в направлении

оси  $X$ ,  $\alpha_c = \alpha_{33}$  – тепловое расширение кристалла в направлении оси  $Z$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Положения дифракционных отражений на дифрактограммах кристаллов лангасита, лангатата, катангасита, полученные на порошках кристаллов при комнатной температуре и при отжиге при высоких температурах в процессе нагрева образцов в вакууме в течение 1.5 ч, соответствуют стандартным отражениям исследованных кристаллов, приведенным в базе данных порошковой дифрактометрии ICDD PDF-2, 2006. Анализ полученных дифрактограмм позволяет судить о динамике изменения фазового состава и параметров элементарной ячейки исследуемых образцов с ростом температуры. Установлено, что при отжиге до температуры 1000°C фазовый состав всех исследуемых порошков стабилен: наблюдается хорошее совпадение полученных дифракционных отражений со стандартными, не обнаружено отражений, соответствующих содержанию в структуре других фаз (табл. 2).

В наших исследованиях во всех кристаллах лангасита, лангатата и катангасита не обнаружено примесных фаз и не выявлено специфических особенностей, в отличие от работы [9], в которой на образцах лангатата обнаружена примесная фаза  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  уже при комнатной температуре. Также авторы выявили ряд специфических особенностей: расширение, асимметрию или расщепление некоторых отражений при малых углах ( $2\theta$  12°–36°).

На примере дифрактограмм лангатата остановимся подробнее на рассмотрении процессов, происходящих в исследуемых порошках при высокотемпературном воздействии. На рис. 2а, 2б представлены дифрактограммы лангатата, полученные при комнатной температуре и при 600°C, на которых отмечается с ростом температуры изменение интенсивностей различных дифракционных отражений, что связано с тем, что при повышении температуры отжига идет процесс релаксации механических напряжений, образовавшихся при измельчении монокристаллического образца, происходит первичная рекристаллизация – процесс замены несовершенных зерен исследуемой фазы более совершенными зернами. Увеличиваются интенсивности отражений, соответствующих плоскостям с более быстрым ростом зерен.

Частицы порошка из размолотых монокристаллов представляют собой кристаллиты различной величины и произвольной, преимущественно пластинчатой, формы, что и характеризует первичную текстуру укладки. Наряду с этим при повышении температуры вследствие процесса рекристаллизации и теплового расширения кристаллитов происходит изменение текстуры укладки, характерной для неидеальных поликристаллов.

**Таблица 2.** Фазовый состав исследуемых порошков при высокотемпературной съемке в вакууме и после отжига на воздухе

№ п/п	Кристалл	Температура измерения, °С	Фазовый состав	
			основной	дополнительный
1	Лангасит	400–1000	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	Нет
		1200 (вакуум)	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	$\text{La}(\text{GaO}_3)$ $\text{La}_2\text{O}_3$
		1200 (воздух)	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	Нет
2	Лангатат	400–1000	$\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$	Нет
		1200 (вакуум)	$\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$	$\text{La}(\text{TaO}_4)$ $\text{La}(\text{GaO}_3)$ $\text{TaO}_2$
		1200 (воздух)	$\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$	Нет
3	Катангасит	400–1000	$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	Нет
		1200 (вакуум)	$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	$\text{CaSiO}_3$ $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$
		1200 (воздух)	$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_1$	Нет

Адекватное теоретическое описание роста зерен в поликристаллических материалах — весьма сложная проблема, для разрешения которой требуется детальное знание многих структурных и геометрических параметров зерен, границ зерен и их ансамблей, а также влияния этих параметров на подвижность и энергию границ зерен. Хотя в настоящее время существует много теоретических подходов к описанию роста зерен в крупнозернистых поликристаллах, законы, управляющие этими процессами, с учетом их экспериментально выявленных особенностей, все еще представляют собой предмет интенсивных исследований.

Рост зерен в поликристаллах обычно происходит по стандартному механизму посредством процессов миграции (перемещения) границ зерен и их слияния. Эти процессы приводят к увеличению среднего размера зерен и уменьшению числа зерен в поликристалле. Рост зерен посредством миграции и слияния границ зерен обычно рассматривается как единственный механизм роста зерен в крупнозернистых поликристаллах.

Основной движущей силой для процесса роста зерен является уменьшение свободной энергии границ зерен, общая площадь которых уменьшается в ходе данного процесса. Рассматриваемая движущая сила стремится уменьшить плотность границ зерен (или, другими словами, объемную долю материала, занимаемую границами зерен). Наряду с движущей силой для роста зерен имеются силы, которые препятствуют такому росту. Основная сила, препятствующая росту зерен в обычных крупнозернистых поликристаллах, обусловлена ограниченной подвижностью мигрирующих границ зерен. Конкуренция движущих и препятствующих сил для роста зерен определяет

стабильность нанокристаллических и поликристаллических структур относительно увеличения их среднего размера зерен.

Более подробно процесс рекристаллизации виден на участках дифрактограмм с двумя дифракционными отражениями от плоскостей (0002) и  $(21\bar{3}0)$  (рис. 3). В направлении  $[0002]$  ( $\parallel Z$ ) с ростом температуры интенсивность увеличивается в 6 раз, а в направлении  $[21\bar{3}0]$  ( $\perp Z$ ) убывает в 6 раз, что связано с ростом зерен с поверхностью  $Z$  за счет поглощения зерен призматических ориентаций.

Полуширина пика (рис. 4) на дифрактограмме кристалла катангасита с увеличением температуры отжига до  $900^\circ\text{C}$  уменьшается на 30% и затем начинает увеличиваться. Это связано с тем, что в указанном интервале температур до  $1000^\circ\text{C}$  происходит снятие напряжений и уменьшение дефектов, полученных в процессе выращивания и последующей обработки кристаллов и особенно на образцах измельченных в порошок кристаллов. Получается, что зерно с отражением  $(11\bar{2}1)$  при температуре  $900^\circ\text{C}$  было поглощено более крупным зерном с тем же отражением  $(11\bar{2}1)$ .

Фазовый состав исследуемых порошков при температурах отжига в вакууме приведен в табл. 2. При температурах отжига до  $1000^\circ\text{C}$  во всех кристаллах не наблюдается появление дополнительных фаз. И только при высокотемпературной съемке при температуре  $1200^\circ\text{C}$  на дифрактограммах всех исследуемых кристаллов наряду с сохранением основной фазы появляются дополнительные дифракционные отражения, что связано с частичным распадом при высокотемпературном отжиге в вакууме основной фазы в приповерхностных участках кристаллов. Появление новых ди-

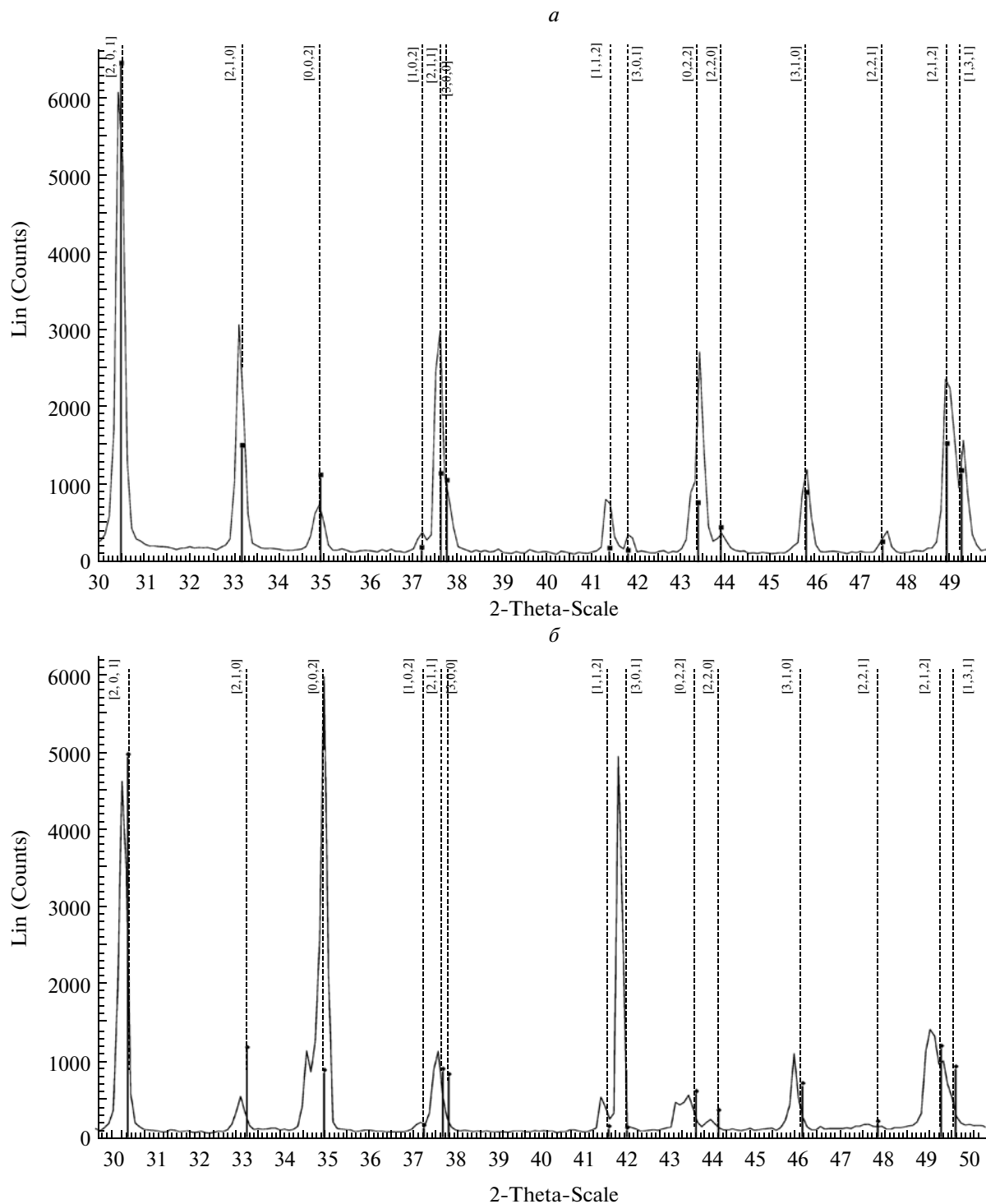


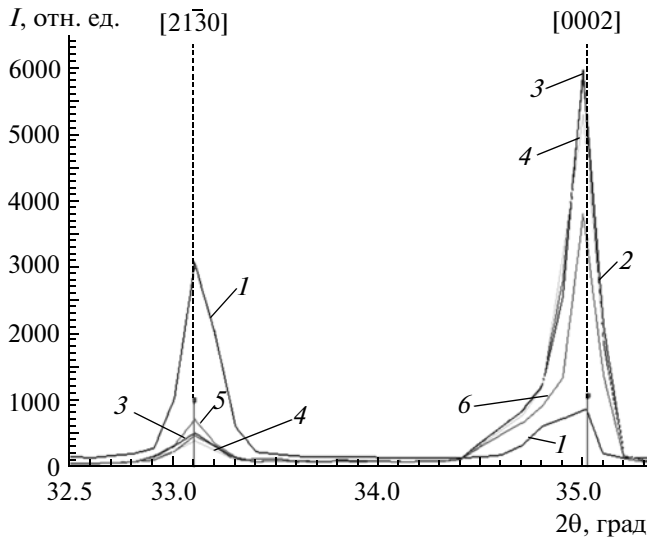
Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы порошка лангатата при температурах: *a* – 25°C, *б* – 600°C.

фракционных отражений при 1200°C видно на дифрактограмме на рис. 6.

Анализ показал, что в кристаллах лангасита при температуре 1200°C образуются дополнительные фазы  $\text{La}(\text{GaO}_3)$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , в кристаллах лангатата при 1200°C образуются  $\text{La}(\text{TaO}_4)$ ,  $\text{La}(\text{GaO}_3)$ ,  $\text{TaO}_2$ . Лан-

тан, тантал имеют высокую химическую активность особенно при повышенных температурах и легко реагируют с кислородом, образуя оксиды.

В работе [10] исследовали влияние термического отжига в вакууме на состав кристаллов  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , ЛГС, для этого использовали метод



**Рис. 3.** Изменение с ростом температуры высоты интенсивности дифракционных отражений от плоскостей (0002) и  $(21\bar{3}0)$  кристаллов лангатата; 1 – 25°C; 2 – 400°C; 3 – 600°C; 4 – 800°C; 5 – 1000°C; 6 – 1100°C. Стандартные дифракционные отражения для лангатата.

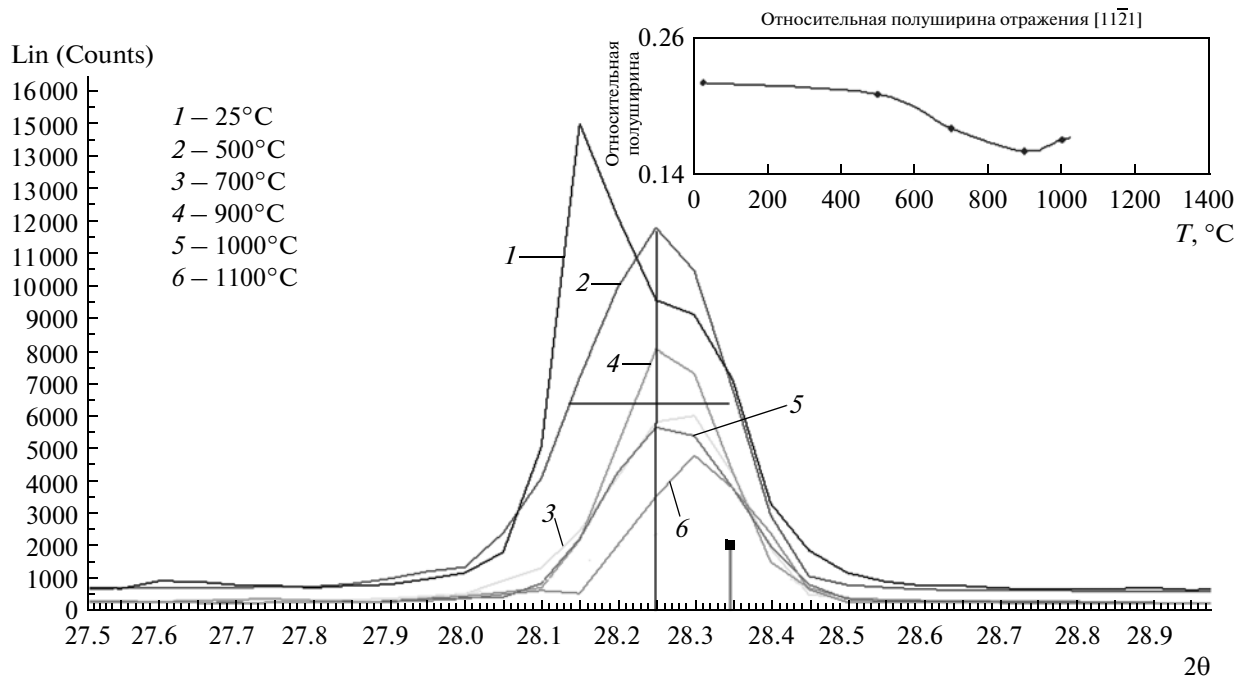
рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии – РФЭС и метод рентгеновского флуоресцентного анализа – РФА.

Первый эксперимент по отжигу при 1050°C в течение 30 мин показал, что кристалл теряет окраску, и химический состав поверхности пла-

стин меняется, резко уменьшается концентрация галлия. Очевидное изменение состава было зарегистрировано поверхностно-чувствительным методом РФЭС (рис. 5) при углублении в объем параметр  $K/K_0$  (отношение интенсивностей фотоэлектронных линий галлия и лантана после отжига  $K$  на это же отношение в исходном кристалле,  $K_0$ ) увеличивается, т.е. увеличивается концентрация галлия, приближаясь к концентрации галлия в кристалле до отжига, но не достигая ее даже через 60 мин травления, что соответствует 120–240 нм. Очевидно, что протяженность области измененного состава превышает глубину травления.

Методом РФА [10] также выявлено изменение состава кристаллов, но уже не такое явное и менее очевидное. Отношение  $K_{\text{vol}}$  (отношение среднего отношения интенсивностей линий GaK/LaL после отжига к отношению в исходном состоянии) составило  $0.98 \pm 0.02$ . Это означает, что в слое толщиной 10–60 мкм от поверхности пластины теряется до 2 ат. % галлия.

Причиной столь значительных изменений химического состава поверхности пластин ЛГС при их нагреве в вакууме авторы работы [9] называют цепочку процессов: десорбция кислорода → увеличение вакансий кислорода → уменьшение валентности галлия до единицы → образование кластеров легколетучего  $\text{Ga}_2\text{O}$  → испарение  $\text{Ga}_2\text{O}$  с поверхности.



**Рис. 4.** Изменение с ростом температуры отжига в вакууме полуширины пика отражения от плоскости  $(11\bar{2}1)$  в кристаллах катангасита; ■ стандартные дифракционные отражения для катангасита.

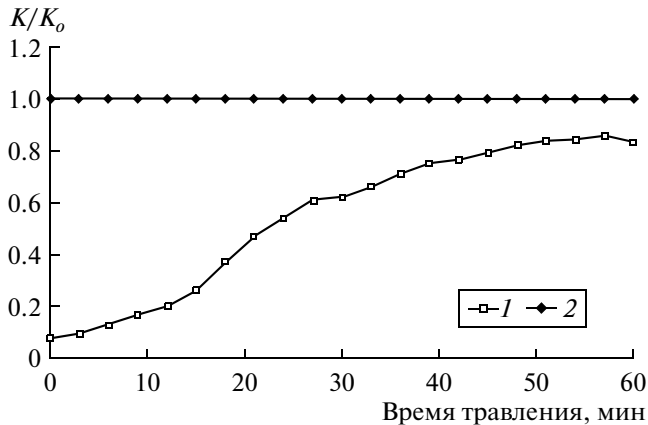


Рис. 5. Зависимость параметра  $K/K_0$  в кристаллах лангасита от времени травления ионами  $Ag^+$  для среза Z после отжига: линия 1 –  $1000^\circ\text{C}$ , 5 ч; линия 2 –  $K_0/K_0$  (образец до отжига) [10].

На рис. 6 представлена дифрактограмма порошка лангасита, полученная после длительного (до 6 ч) отжига на воздухе при температуре  $1200^\circ\text{C}$ . В кристалле лангасита при нагреве на воздухе образование летучего  $Ga_2O$  подавляется высоким парциальным давлением кислорода, на дифрактограмме не появляются дополнительные фазы вплоть до температуры  $1200^\circ\text{C}$  в отличие от

отжига в вакууме, при котором уже при температуре выше  $1000^\circ\text{C}$  появляются дополнительные фазы, что указывает на более высокую температурную стабильность кристаллов лангасита на воздухе.

На рентгенограммах, снятых в процессе нагрева кристаллов через каждые  $200^\circ$ , до  $700^\circ\text{C}$  фазовые превращения не зафиксированы. Наблюдаются смещения интерференционных максимумов вследствие теплового расширения кристалла, что позволяет вычислить параметр решетки в температурном интервале от  $25$  до  $700^\circ\text{C}$ .

В табл. 3 представлены для кристаллов катангасита рассчитанные значения параметров кристаллической решетки  $a_a$  и  $a_c$  с учетом КТР и экспериментально полученные значения для отражения от плоскостей (0002) и (4000) в интервале температур измерения от комнатной до  $800^\circ\text{C}$ . Из приведенных данных следует, что экспериментально измеренный путем высокотемпературного фазового анализа в кристалле катангасита параметр  $a_a$  в плоскости плотнейшей упаковки растет с повышением температуры в связи с тепловым расширением решетки соответственно КТР, в то время как параметр  $a_c$ , идущий через слои полиэдров, слабо изменяется с температурой. Наблюдаемый эффект может быть проанализирован в соответствии с данными работы [10], в которой авторы рассматривают различное вхождение Ga в решетку кристаллов лангасита  $La_3Ga_5SiO_{14}$ ,  $La_3Ga_{5.14}Si_{0.86}O_{14}$

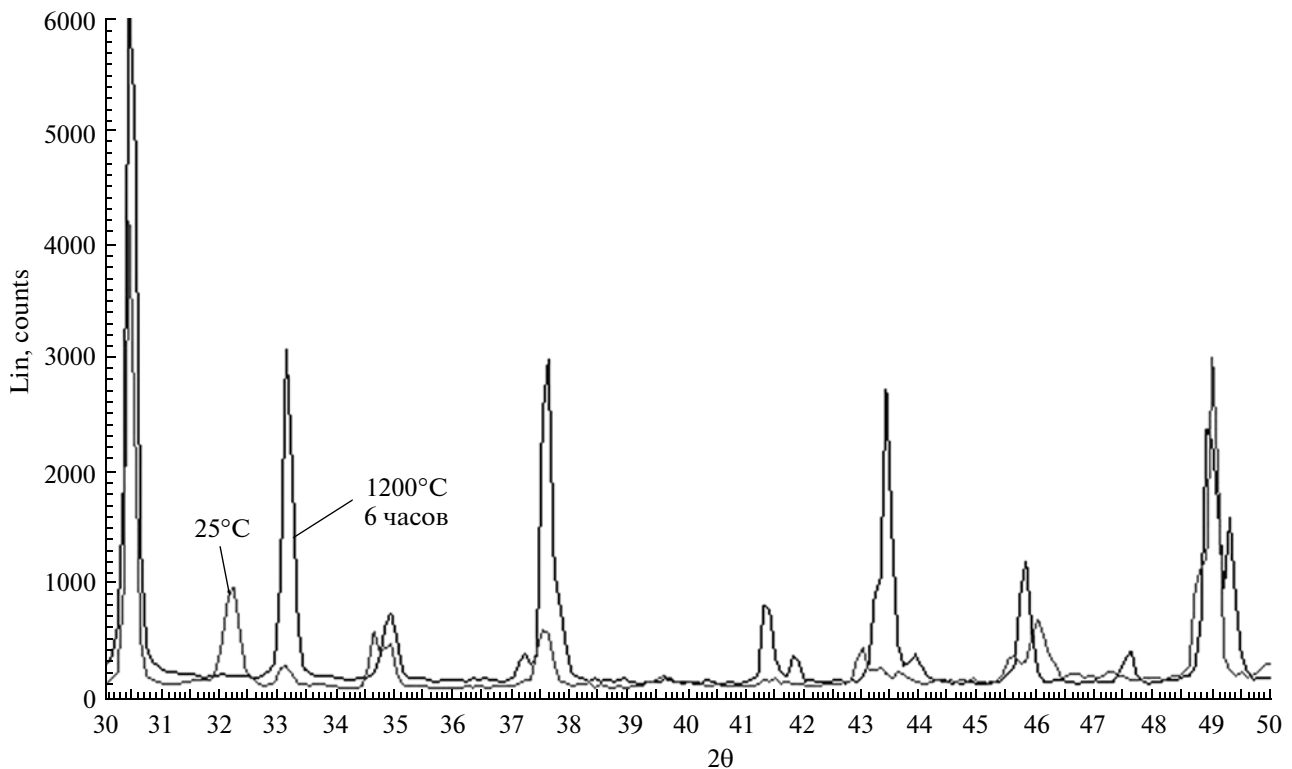


Рис. 6. Фрагмент дифрактограммы лангасита после отжига на воздухе в течение 6 ч при температуре  $1200^\circ\text{C}$ .

**Таблица 3.** Параметры решетки кристалла катангасита в интервале температур от комнатной до 700 °С, рассчитанные по отражениям (4000) и (0002) от плоскостей  $X$  и  $Z$  с учетом КТР и экспериментально полученные

Температура, °С/параметр решетки	25	400	600	700
	Отражение (0002)			
$c$ эксперимент	5.1932	5.196	5.196	5.196
$c$ расчетное	5.1932	5.209	5.2183	5.2232
КТР, $10^{-6} \text{ К}^{-1}$	2.3	8.26	8.51	8.64
	Отражение (4000)			
$a$ расчетное	8.0982	8.1197	8.1338	8.1411
$a$ эксперимент	8.0982	8.1276	8.1272	8.1302
КТР, $10^{-6} \text{ К}^{-1}$	0.36	5.4	5.8	5.94

при комнатной температуре. Ион Ga может занимать три позиции в решетке кристалла: октаэдрическую, тетраэдрическую и тригонально-пирамидальную, которую также может занимать ион Si (рис. 1). Авторы показали, что с увеличением содержания Ga параметры ячейки закономерно увеличиваются, что согласуется со значениями ионных радиусов Ga и Si ( $r_{\text{Ga}} > r_{\text{Si}}$ ). В нашем случае с увеличением температуры, в связи с высокой диффузионной подвижностью, ионы галлия при нагреве до 1000 °С уходят в межузельные положения и заменяются в полиэдрах вакансиями либо ионами кремния, имеющими меньший радиус. Замена ионов галлия на ионы кремния приводит к уменьшению параметра решетки, что компенсирует температурное расширение кристалла. При этом распада основной фазы кристаллов до 1000 °С рентгенофазовая дифрактометрия не фиксирует.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что фазовый состав кристаллов семейства лангасита ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ,  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ) устойчив при отжиге в вакууме до температуры 1000 °С и при отжиге на воздухе до 1200 °С.

Методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии при температурах выше 1000 °С при нагреве в вакууме обнаружено частичное разложение исходной фазы кристаллов с образованием окислов основных элементов, обедненных галлием, что связано с процессом образования летучей закиси галлия и с потерей галлия в приповерхностном слое кристаллов. Отжиг в вакууме при температуре 1200 °С приводит к появлению на рентгеновских фазовых дифрактограммах, наряду с пиками основной фазы, дополнительных отражений, связанных с образованием обедненных галлием двойных и тройных фаз элементов, входящих в состав исследованных кристаллов ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}(\text{GaO}_3)$ ,  $\text{TaO}_2$ ,  $\text{La}(\text{TaO}_4)$  и др.).

Обнаружены рекристаллизация при нагреве порошков с преобладанием зерен  $Z$  ориентации и уменьшение дефектов и напряжений с отжигом.

В результате отжига до 1000 °С в вакууме происходит изменение параметра  $a_a$  кристаллической

решетки кристаллов согласно тепловому расширению в соответствии с КТР. Высокая диффузионная подвижность ионов галлия с переходом в межузельные положения приводит к уменьшению параметра решетки и компенсирует температурное расширение кристалла в плоскости (0001), наиболее устойчивой плотноупакованной плоскости кристаллов лангасита.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V. // Proc. 2000 IEEE Inter. Frequency Control Symp. 2000. P. 133.
2. Милль Б.В., Бутахин А.В., Ходжабаган Г.Г. и др. // Докл. Академии наук СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1385.
3. Бузанов О.А. Пат. 2108418 РФ, С1, МКИ6 С 30 В 29/34, 15/00. Способ выращивания монокристаллов лантан-галлиевого силиката. № 97103750/25; Б.И. № 10. С. 3.
4. Кознов Г.Г. Пат. 2126063 РФ, С1, МКИ6 С 30 В 29/34, 15/00. Способ получения шихты для выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката. № 96118840/25; заявл. 23.09.96; опубл. 10.02.98, Б.И. № 4. С. 3.
5. Медведев А.В. Исследование и разработка технологии и конструкции новых пьезоэлектрических устройств на основе монокристаллов лантангаллиевого силиката: дис. ... канд. техн. наук. М., 2009. 180 с.
6. Андреев И.А. // Журн. техн. физики. 2006. Т. 76. № 6. С. 80.
7. Zengmei W., Duorong Y. // J. Crystal Growth. 2003. P. 398.
8. Кугаенко О.М., Уварова С.С., Крылов С.А., Сенатулин Б.Р., Петраков В.С., Бузанов О.А., Егоров В.Н., Сахаров С.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 11. С. 1406; Kugaenko O.M., Uvarova S.S., Krylov S.A., Senatulin B.R., Petrakov V.S., Busanov O.A., Egorov V.N., Saharov S.A. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2012. V. 76. № 11. P. 1406.
9. Тюнина Е.А., Кузмицева Г.М. и др. // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 1. С. 57.
10. Малинкович М.Д., Скрылева Е.А., Шульга Н.Ю. // Тез. докл. Четырнадцатой Национальной конференции по росту кристаллов и IV Международной конференции "Кристаллофизика XXI века". Москва. 2010. Т. I. С. 395.