

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
(НИТУ «МИСИС»)

На правах рукописи

ЗАБЕЛИНА ЕВГЕНИЯ ВИКТОРОВНА

УДК 546.681'654:538.958

НЕОДНОРОДНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ ЛАНТАН-ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА
И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Козлова Н.С.

Научный консультант,

кандидат технических наук

Бузанов О.А.

Москва 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1 Аналитический обзор литературы	12
1.1 Применение кристаллов семейства лангасита	12
1.2 Структура, получение и основные дефекты кристаллов семейства лангасита	16
1.3 Оптические свойства лангасита и лангатата	34
1.3.1 Спектры оптического пропускания лангасита и лангатата	34
1.3.2 Показатели преломления	46
1.3.3 Генерация второй гармоники	52
1.3.4 Вращение плоскости поляризации	55
1.4 Люминесцентные свойства	58
1.4.1 Люминесценция нелегированных кристаллов	58
1.4.2 Люминесценция легированных кристаллов	59
1.5 Заключение по Главе 1	60
2. Оптическая однородность кристаллов лангатата	63
2.1. Влияние атмосферы выращивания на оптическую однородность кристаллов лангатата	66
2.1.1 Исследование микроструктуры образцов кристаллов методом микроскопии	66
2.1.2 Исследования оптической однородности образцов кристаллов методом оптической спектроскопии	72
2.1.3 Исследования оптической однородности образцов кристаллов интерференционным методом	85
2.1.4 Исследования оптической однородности образцов кристаллов поляризационно-оптическим методом	93
2.1.5 Исследование показателей преломления кристаллов	102
2.2 Заключение по Главе 2	113
3 Элементный состав кристаллов	115
3.1 Исследование элементного состава кристаллов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	115
3.2 Исследование элементного состава кристаллов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии	120
4 Исследование дефектных центров в кристаллах лангатата	124
4.1 Влияние отжигов на оптические свойства кристаллов	124

4.2 Влияние легирования на оптические свойства кристаллов	126
4.3 Исследование дефектной структуры методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей	129
5 Модель дефектообразования в кристаллах лангата	132
Заключение	139
Список использованных источников	142

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Лантан-галлиевый танталат ($\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$, лангатат, ЛГТ) принадлежит к классу симметрии 32 и является одним из изоморфных соединений группы лангасита ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$). Кристаллы лангатата были впервые выращены в 80-е годы прошлого века для применения в лазерной физике, однако, их применение в данной области долгое время было ограничено недостаточным оптическим качеством выращиваемых кристаллов [1]. В последнее десятилетие было достигнуто существенное улучшение оптического качества, что позволяет рассматривать ЛГТ в качестве нелинейного кристалла для перестраиваемых лазеров, матрицы для легирования редкоземельными элементами, материала для генерации оптических гармоник, а также сцинтилляционных кристаллов. В связи с этим в последнее время возобновился интерес к ЛГТ как к материалу квантовой и нелинейной оптики.

Сведения, представленные в литературном обзоре, показывают, что выращивание кристаллов группы лангасита является непростой задачей. Сложности при выращивании таких кристаллов обусловлены рядом причин: несовпадение конгруэнтного состава со стехиометрическим, расстехиометрирование расплава в процессе выращивания, связанное с испарением окиси галлия, высокая вязкость расплава, различие условий выращивания (атмосфера выращивания, материал тигля) [1, 2]. Все это приводит к дефектности структуры, как в пределах одного кристалла, так и от кристалла к кристаллу. Что в свою очередь ведет к неоднородности и невоспроизводимости физических свойств. Основная группа работ по этой проблеме относятся к кристаллам лангасита, для кристаллов лангатата эти вопросы изучены чрезвычайно слабо.

Новые задачи, возникающие в разных областях науки и техники, обуславливают необходимость поиска новых нелинейных кристаллов, расширения частотного диапазона стимулированного излучения, освоения новых спектральных диапазонов, что вновь привлекает внимание к лангатату, как оптическому материалу. Успешное применение кристаллов лангатата в этих областях требует выявления связи между условиями их получения, послеростовых обработок и свойствами. Это позволит управлять и получать кристаллы с высокой однородностью и заданными характеристиками.

Основные цели и задачи работы

Целью настоящей диссертационной работы являлось определение влияния условий получения кристаллов (атмосфера выращивания, легирование) и послеростовых обработок

(отжиги в разных атмосферах) на оптические свойства и оптическую однородность кристаллов лантан-галлиевого танталата и создание модели дефектообразования в данных кристаллах.

Основные задачи работы:

- определение влияния атмосферы выращивания на оптические параметры и оптическую однородность кристаллов лантан-галлиевого танталата (спектральные зависимости оптического пропускания, показатели преломления, их дисперсия, гирация);
- выявление влияния условий изотермических отжигов и легирования кристаллов лантан-галлиевого танталата, выращенных в разных атмосферах, на оптические свойства;
- установление дефектной структуры кристаллов;
- определение механизмов образования дефектных центров и их влияния на оптические свойства.

Научная новизна работы

1. Впервые проведены комплексные исследования влияния атмосферы выращивания, легирования и послеростовых обработок кристаллов лантан-галлиевого танталата на их оптическое совершенство и оптические параметры. Показано, что кристаллы, полученные в атмосфере аргона, являются оптически наиболее совершенными.

2. Впервые проведены исследования явления дихроизма в кристаллах лангатата. Установлено, что дефектные центры, отвечающие за полосы поглощения, являются анизотропными, при этом степень дихроизма зависит от условия получения кристаллов.

3. Установлено, что на значения показателей преломления влияют условия получения кристаллов. При использовании значений показателей преломления, необходимо указывать атмосферу выращивания. Показано, что для аппроксимации в видимом диапазоне длин волн равнозначно подходят уравнения Зельмейера, Коши, Конради, Херцбергера. Определены материальные константы данных уравнений.

4. Показано, что условия получения не влияют на гиротропные характеристики кристаллов.

5. Предложена модель образования дефектной структуры в связи условиями получения и послеростовых обработок, позволяющая управлять однородностью и величиной оптических характеристик кристаллов лангатата.

Научная и практическая значимость работы

1. Показано, что условия получения и послеростовых обработок существенно влияют на наличие оптических неоднородностей и, соответственно, на значения оптических характеристик кристаллов лантан-галлиевого танталата.

2. Изучение явления дихроизма в зависимости от условий получения и послеростовой обработки показало необходимость интерпретации оптических характеристик кристаллов с учетом данного явления на всех срезах, отличных от перпендикулярного оптической оси (Z - срез).

3. Установлено влияние атмосферы выращивания на величины показателей преломления. В связи с этим, необходимо при использовании значений показателей преломления обязательно указывать атмосферу выращивания.

4. Предложена непротиворечивая модель дефектообразования в кристаллах лангатата, позволяющая управлять однородностью и величиной оптических характеристик кристаллов лангатата.

5. Результаты работы используются в собственном производстве в компании ОАО «Фомос-Материалс».

Методология и методы исследования

Все образцы кристаллов лантан-галлиевого танталата, исследованные в данной работе, были получены и предоставлены компанией ОАО «Фомос-Материалс». Исследования оптической однородности образцов проводились методами оптической микроскопии, поляризационно-оптическим, интерферометрическим, методом прямых измерений показателей преломления, спектрофотометрическими методами. Для исследования элементного состава и дефектной структуры использовались методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, полевой эмиссионной растровой электронной микроскопии и диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

Положения, выносимые на защиту

1. Атмосфера выращивания оказывает определяющее влияние на величину и однородность оптических свойства кристаллов (спектральные зависимости пропускания, показатели преломления). Кристаллы, полученные в атмосфере Ar, являются более оптически однородными, чем кристаллы, полученные в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$.

2. Атмосфера выращивания не влияет на величину удельного угла вращения плоскости поляризации (ρ) кристаллов лантан-галлиевого танталата, который составляет $\rho=15,0\pm 0,4$ град/мм.

3. Кристаллы лантан-галлиевого танталата обладают дихроизмом. Необходимо учитывать данное явление при интерпретации оптических характеристик кристаллов. Максимальное значение степени дихроизма (Δ) наблюдается в случае кристаллов, выращенных в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, в направлениях, параллельных осям второго порядка, при

исследованиях в поляризованном свете, на полосе поглощения при $\lambda_{\max} \sim 480$ нм и составляет $\Delta \sim 0,3$.

4. Кристаллы, полученные в разных атмосферах, различаются по соотношению основных элементов. Для всех кристаллов наблюдается недостаток по галлию.

5. Модель дефектообразования в кристаллах лантан-галлиевого танталата.

Степень достоверности и апробация результатов

Все исследования проводились на образцах, полученных из кристаллов, выращенных из шихты известного состава, в известных условиях.

Достоверность результатов, представленных в работе, обеспечивается комплексным подходом с использованием разных методов.

Исследования оптических характеристик образцов проводились в аккредитованной испытательной лаборатории МУИЛ ППМиД «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС» на ежегодно поверяемом оборудовании. Достоверность и стабильность результатов измерений подтверждалась контролем стандартных образцов и использованием аттестованных методик выполнения измерений.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных и национальных конференциях:

VIII, XII International Conference for Young Researchers “Wave electronics and its Applications in the Information and Telecommunication Systems” (2005, 2009 Санкт-Петербург, Россия);

2nd International Conference of Physics of Laser Crystals (2005, Ялта, Крым);

4th International Symposium on laser and non-linear materials ISLNOM-4 (2006, Прага, Чешская республика);

III, V, VI Международные конференция по физике кристаллов «Кристаллофизика XXI века» (2006, 2013, 2015 Москва, Россия);

2nd International Symposium Micro- and nano-scale Domain structuring in Ferroelectrics (2007, Екатеринбург, Россия);

17th, 18th International Laser Physics Workshop (2008 Трондхейм, Норвегия; 2009 Барселона, Испания);

2th, 4th International Conference on Physics of Optical Materials and Devices, (2009 Герцер Нови, Черногория; 2015 Будва, Черногория)

XII Международная конференция «Физика диэлектриков» (2011 Санкт-Петербург, Россия);

XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (2011, Мадрид, Испания);

12th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (2014, Кентербери, Великобритания);

XII Международная научная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (2015 Усть-Каменогорск, Казахстан);

Международный семинар «Фазовые переходы и неоднородные состояния в оксидах» (2015 Казань, Россия);

5th European Conference on Crystal Growth (2015 Болонья, Италия);

9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (2015, Тарту, Эстония);

II Международная научно-практическая конференция «Физика и технология наноматериалов и структур» (2015 Курск, Россия);

7th International Symposium on Optical Materials (2016, Лион, Франция);

19th International Conference of Defects in Insulating Materials, (2016, Лион, Франция);

4th, 5th International conference on Radiation and applications in various fields of research (2016 Ниш, Сербия; 2017 Будва, Черногория).

Результаты исследований опубликованы в следующих научных изданиях:

1) Buzanov O.A., Didenko I.S., Kozlova N.S., **Zabelina E.V.** Investigation of optical homogeneity of langasite samples // Moldavian Journal of the Physical Sciences. – 2006. - Vol.5. - № 1. - p.37-41;

2) Бузанов О.А., **Забелина Е.В.**, Козлова Н.С. Оптические свойства кристаллов лангатата // Кристаллография. – 2007. - т. 52. - №4. – с. 690-695;

3) Busanov O.A., **Zabelina E.V.**, Kozlova N.S. Optical properties of Lanthanum-Gallium Tantalate of Different growth and Post-growth Treatment Conditions // Crystallography Reports. – 2007. - v. 52. - №4. – p. 691-696;

4) Гераськин В.В., Козлова Н.С., **Забелина Е.В.**, Исаев И.М. Вращение плоскости поляризации света кристаллами лангасита и лангатата // Известия ВУЗов Материалы электронной техники. – 2009. - №3. - с.33-38;

5) Бузанов О.А., Козлова Н.С., **Забелина Е.В.**, Козлова А.П., Симинел Н.А. Влияние условий получения на оптические спектры пропускания и электрофизические свойства кристаллов группы лантан-галлиевого силиката // Известия ВУЗов Материалы электронной техники. – 2010. - №1. - с.14-19;

6) Kozlova N.S., Buzanov O.A., **Zabelina E.V.**, Kozlova A.P., Siminel N.A. Optical Transmission Spectra and Electrical Properties of Langasite and Langatate Crystals as Dependent on Growth Conditions // Russian Microelectronics. – 2011. - V.40. - №8. - p. 562-566;

7) Козлова Н.С., Бузанов О.А., **Забелина Е.В.**, Быкова М.Б., Козлова А.П., Симинел Н.А. Оптические свойства лантан-галлиевого танталата в связи с условиями получения и послеростовой обработки. // Известия РАН. Серия физическая. -. 2014. - т.78. - №11. - с.1500-1505;

8) Kozlova N.S., Buzanov O.A., **Zabelina E.V.**, Bykova M.B., Kozlova A.P., Siminel N.A. Optical Properties of Lanthanum – Gallium Tantalate Associated with the Conditions of Preparation and Postgrowth Processing // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. - 2014. - Vol. 78. - No.11. - p. 1227-1231;

9) Kozlova N.S., Didenko I.S., Kozlova A.P., Buzanov O.A., Siminel N.A., **Zabelina E.V.** Lanthanum-gallium tantalate: heterogeneity and point defects // EURODIM 2014, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 80. – 012026;

10) Kozlova N.S., Kozlova A.P., **Zabelina E.V.** Vliyaniye izotermicheskogo otzhiga na neodnorodnost' kristallov gruppy langasita [The effect of isothermal annealing on the heterogeneity of langasite crystals] // Материалы XII Международной научной конференции «ПТОиАСдМиН», Казахстан, Усть-Каменогорск, 20-23 мая 2015 год. – 2015. – Ч. 1. - с. 159-166;

11) Бузанов О.А., Козлова Н.С., Спасский Д.А., **Забелина Е.В.**, Козлова А.П., Симинел Н.А. Спектральные зависимости люминесценции и выявление дихроизма в спектрах оптического пропускания в кристаллах $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ // Сборник научных статей II Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур», Курск, Россия, 24-26 ноября 2015 г. – 2015. – с. 82-87;

12) Козлова Н. С., Бузанов О. А., **Забелина Е. В.**, Козлова А. П., Быкова М. Б. Точечные дефекты и дихроизм в кристаллах лангасита и лангатата // Кристаллография. – 2016. – Т. 61. - № 2. - 284–293

13) Kozlova N. S., Busanov O. A., **Zabelina E. V.**, Kozlova A. P., Bykova M. B. // Point Defects and Dichroism in Langasite and Langatate Crystals // Crystallography Reports. – 2016. - Vol. 61. - No. 2. - p. 275–284;

14) Spassky D.A., Kozlova N.S., Kozlova A.P., **Zabelina E.V.**, Brik M.G., Buzanov O.A., Belsky A. Luminescent, optical and electronic properties of $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ single crystals grown in different atmospheres // Journal of Luminescence. – 2016. – Vol. 177. - P. 152–159;

15) Spassky D.A., Kozlova N.S., Kozlova A.P., **Zabelina E.V.**, Buzanov O.A., Buryi M., Laguta V., Lebbou K., Nehari A., Cabane H., Dumortier M., Nagirnyi V. Study of the defects in $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ single crystals // Journal of Luminescence. 2016. – Vol. 180. – P. 95–102;

16) Kozlova N.S., Buzanov O.A., Kozlova A.P., **Zabelina E.V.**, Shayapov V.R., Siminel N.A. Radiation-induced defects and dichroism in $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ crystals// Radiation&Applications. – 2016. – Vol. 1. – Is. 3. – P. 171-176;

17) Бузанов О. А., Воронова М. И., **Забелина Е. В.**, Козлова А. П., Козлова Н. С., Скрылева Е. А., Спасский Д. А., Щербачев К. Д. Оптические свойства, дефекты и состав кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ // Неорганические материалы. – 2017. – т. 53. - № 5. - с. 505–512;

18) Buzanov O.A., Voronova M.I., **Zabelina E.V.**, Kozlova A.P., Kozlova N.S., Skryleva E.A., Spassky D.A., Shcherbachev K.D. Optical Properties, Defects, and Composition of $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ Crystals //Inorganic Materials. - 2017. - Vol. 53. - No. 5. - p. 502–509.

Личный вклад автора

Диссертационная работа является результатом научных исследований автора, проводимых в лаборатории МУИЛ ППМиД «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС». Все основные результаты, представленные в диссертации, получены лично автором или при непосредственном участии автора при проведении работ и интерпретации результатов. Исследования кристаллов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, полевой эмиссионной растровой электронной микроскопии, диффузного рассеяния рентгеновских лучей проводились совместно с сотрудниками кафедры Материаловедения полупроводников и диэлектриков и Центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС».

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованных источников из 134 наименований. Работа содержит 150 страницы, включая 64 иллюстрации и 30 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении излагается актуальность выбранной темы, формулируются цели и задачи диссертации, научная новизна и значимость работы, излагается структура диссертации.

Глава 1 является обзором литературы, в котором приводится сравнение характеристик некоторых оптических кристаллов и проводится обоснование выбора кристаллов лантан-галлиевого танталата для применения в области люминесценции и нелинейной оптики; рассматриваются структура кристаллов, особенности процесса выращивания, дефекты, возникающие при выращивании кристаллов; приводятся данные об оптических параметрах

кристаллов. Отмечается существенный разброс физических величин, характеризующих свойства кристаллов лангатата, полученных разными авторами.

Глава 2 посвящена изучению влияния атмосферы выращивания на оптическую однородность кристаллов лантан-галлиевого танталата. Описаны использованные методы исследований: интерферометрический, поляризационно-оптический, оптической спектроскопии, прямых измерений показателей преломления; представлены экспериментальные данные измерений оптических параметров кристаллов лангатата и их однородности в исходном состоянии. Показано, что атмосфера выращивания оказывает существенное влияние на оптические параметры и их однородность. Наиболее оптически однородными являются кристаллы, выращенные в атмосфере аргона. Представлены результаты внедрения рекомендаций, выданных по результатам выполнения данной работы.

В Главе 3 приводятся результаты изучения элементного состава кристаллов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и полевой эмиссионной растровой электронной микроскопии. Показано, что кристаллы, выращенные в разных атмосферах, отличаются по соотношению концентраций катионов.

Глава 4 посвящена исследованию дефектных центров в кристаллах лангатат, выявлено влияния легирования и послеростовых воздействий на оптические характеристики кристаллов лантан-галлиевого танталата. Методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей показано, что преобладающим типом дефектов в кристаллах ЛГТ является вакансионный тип.

В Главе 5 на основании экспериментально полученных результатов разработана и предложена модель дефектообразования в кристаллах лантан-галлиевого танталата.

В Заключение сформулированы основные результаты работы.

1. Аналитический обзор литературы

1.1 Применение кристаллов семейства лангасита

В 80-е годы 20-го века при изучении сложных оксидов с германием и кремнием, в том числе и со структурой граната, была обнаружена новая тригональная фаза $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Было установлено, что эта фаза имеет тип структуры, характеризующийся пространственной группой $P321$, в которую кристаллизуется значительное число смешанных германатов и галлатов [1]

Исследования представителей этого обширного ряда неорганических материалов, в частности, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (лангасит, ЛГС), $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ (лангатат, ЛГТ), $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ (ланганит, ЛГН) и др., показали, что соединения со структурой Са-галлогерманата обладают уникальным сочетанием теплофизических, акустических, электромеханических, люминесцентных и оптических нелинейных свойств, это делает их перспективными для применения в различных сферах. [1, 2]

Кристаллы с такой структурой не гигроскопичны, не являются ни пиро-, ни сегнетоэлектриками [1, 2]. В лангатате не обнаружены фазовые переходы вплоть до температур плавления; в ланганите и лангатате при комнатной температуре в случае экстремально высокого давления (~ 12 ГПа) наблюдается фазовый переход $P321 \rightarrow A2$ [3].

Среди всего ряда синтезированных кристаллов со структурой Са-галлогерманата выделяют семейство лангасита, включающего в себя кристаллы лангасита и лангатата (наиболее используемых в настоящее время кристаллов), а также ланганита.

Кристаллы семейства лангасита (лангаситы), как и все кальций-галлогерманаты, являются пьезоэлектриками. Лангасит и лангатат обладают высокими значениями пьезомодулей (в лангасите $-d_{11} = 5,16 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н, $d_{14} = 5,36 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н; в лангатате $-d_{11} = 6,63 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н, $d_{14} = 5,55 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н [2]). В связи с этим, в настоящее время самое широкое использование эти кристаллы получили в пьезотехнике. Наличие термостабильных срезов позволило применять лангасит для создания фильтров и резонаторов на поверхностных и объемных акустических волнах [4]. В лангатате, в отличие как от лангасита, так и других пьезоматериалов (кварц, ниобат и танталат лития, ортофосфат галлия), не наблюдается температурный дрейф пьезомодулей вплоть до 600°C . Кроме того, в лангатате не наблюдается двойникование в отличие от кварца, который обладает тенденцией к двойникованию при температурах выше 200°C [5]. Вследствие этих особенностей из лангатата изготавливают высокотемпературные датчики [6]. Сравнительные свойства традиционных пьезоэлектрических кристаллов и некоторых кристаллов со структурой Са-галлогерманата представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физические и пьезоэлектрические свойства некоторых пьезоэлектрических кристаллов

Свойство		Кристалл								
		Кварц [7]	Ортофосфат галлия [7, 8]	Кристаллы группы кальций-галлиевого германата				Берлинит [7]	Ниобат лития [11]	Танталат лития [11]
				ЛГС [2, 9, 10]	ЛГТ [2, 9, 10]	КТГС [9, 10]	ЛТГА [9]			
Химическая формула		SiO ₂	GaPO ₄	La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄	La ₃ Ga _{5,5} Ta _{0,5} O ₁₄	Ca ₃ TaGa ₃ Si ₂ O ₁₄	La ₃ Ta _{0,5} Ga _{5,3} Al _{0,2} O ₁₄	AlPO ₄	LiNbO ₃	LiTaO ₃
Класс симметрии		32	32	32	32	32	32	32	3m	3m
Температура плавления, °С		1470	1670	1430 [9], 1470 [10]	1470 [9], 1510 [10]	1350	-	1600	~1250	~1650
Температура фазовых переходов, °С		573,5 870, 1470	970	нет	нет	-	-	584	~1170	~630
Пьезомодули, 10 ⁻¹² Кл/Н	-d ₁₁	2,3	4,5	5,16	6,63	4,00	6,60	-	d ₁₅ ~74, d ₂₂ ~19,2,	d ₁₅ ~26, d ₂₂ ~7,
	d ₁₄	0,9	1,9	5,36	5,55	-	-	-	-d ₃₁ ~0,66, d ₃₃ ~16,1	-d ₃₁ ~-2, d ₃₃ ~8
Температурный дрейф пьезомодулей		да	да	да	нет	-	-	-	-	-
Удельное сопротивление при t=300 °С Ом · см		10 ¹⁵ - 10 ¹⁶	10 ¹³	10 ⁹ ; (9·10 ⁶ при 500 °С)	10 ¹⁰ ; (1,5·10 ⁷ при 500 °С)	1,7·10 ⁹ (500 °С)	2,2·10 ⁷ (500 °С)	-	~5·10 ⁸ (400 °С)	-
Диэлектрическая постоянная	(ε ₁₁ /ε ₀) _T	~4,5	6,1	19,0	19,6	16,5	21,0	6,1	~53	~85
	(ε ₃₃ /ε ₀) _T	~4,6	6,6	52,0	80,0	-	-	-	~43	~29
Метод получения		Гидротермальный синтез		Чохральский				Гидротермальный синтез	Чохральский	

Основными задачами квантовой электроники [12] являются поиск новых лазерных соединений, расширение частотного диапазона и освоение новых спектральных диапазонов для покрытия все возрастающих потребностей в области телекоммуникаций, медицины, научных исследований и на производстве.

Последнее десятилетие наблюдается возобновление интереса к кристаллам со структурой Са-галлогерманата как к материалу для применения в оптике и оптоэлектронике. Это подтверждают сведения о количестве документов, представленных в библиографической и реферативной базе данных Scopus [13] по запросу, включающему упоминания названий и химических формул кристаллов со структурой Са-галлогерманата, за период 1988-2017 (рисунок 1).

Известно, что изначально [1] данные кристаллы предполагалось использовать в качестве лазерной кристаллической матрицы, однако технологии последней четверти двадцатого века и особенности кристаллов данного семейства не позволяли получать булы достаточных размеров высокого оптического качества. К началу 21-го, в первую очередь, для лангасита века такие технологии начали появляться [14, 15]. Были опубликованы новые работы, связанные с исследованием возможностей применения лангасита и лангатата в качестве материала лазерной кристаллической матрицы [16 - 20], а также исследование нелинейных оптических свойств этих кристаллов, в частности, генерации второй гармоники (ГВГ) [21, 22]. Показаны возможности использования лангасита, легированного неодимом, в качестве компонента рабочего элемента маломощного зеленого лазера, который может применяться в медицине [16]. Лангатат является потенциальной альтернативой титанил-фосфату калия и ниобату лития при создании дальномеров, целеуказателей и лидаров в связи с диапазоном прозрачности, частично покрывающим окна прозрачности атмосферы, и возможностью генерации второй гармоники [21]. Вместе с тем, ведутся работы в области получения новых кристаллов со структурой Са-галлогерманата, например, $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,3}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,3}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{14}$, $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, а также исследования их строения и свойств [8, 23-25].

Совершенство кристаллического строения и оптическая однородность являются необходимыми условиями успешного применения лангатата. Неоднородности, обусловленные наличием дефектов, могут приводить к ухудшению оптических характеристик в связи с потерями на рассеяние, преломление, поглощение или отражение, что приводит в итоге к непредсказуемости и неоднородности свойств материала. [1]

Независимо от области применения лангатата, понимание природы дефектов и способов управления их концентрацией является обязательным условием для стабильного получения высококачественных кристаллов с высокой однородностью состава и свойств.

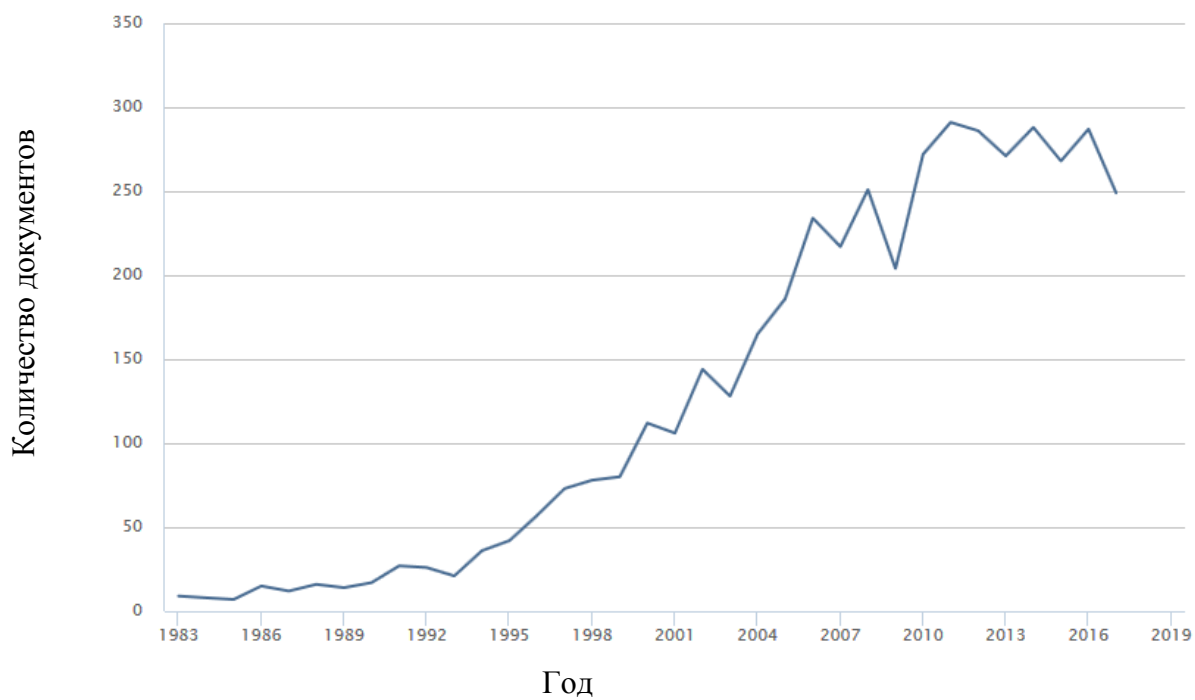


Рисунок 1 – Количество документов в базе данных Scopus по запросу, включающему упоминания названий и химических формул кристаллов со структурой Са-галлогерманата, за период 1983-2017 [13]

1.2 Свойства кристаллов семейства лангасита

Особенности кристаллической структуры

Физические свойства кристаллов определяются их строением. Уникальность свойств каждого из кристаллов семейства лангасита обуславливается особенностями строения конкретного изоморфного кристалла - распределением матричных ионов по позициям в решетке.

Структура группы лангаситов тригональная, класс симметрии тригонально-трапецоэдрический, аналогичный кварцу, 32, пространственная группа симметрии $R\bar{3}21$ с одной формульной единицей в элементарной ячейке [1, 26]. Кристаллы семейства лангаситов имеют структуру кальций-галлиевого германата $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. Данная структура (рисунки 2, 3) может быть описана химической формулой $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$, характеристики позиций в этой структуре приводятся в таблице 2.

Структура может быть представлена следующим образом: вдоль оптической оси, (кристаллографическая Z) попеременно располагаются слои состоящие из тетраэдрических позиций C и D, и октаэдрических B с декаэдрами (томсоновскими кубами) A [1, 28]. В структуре в силу симметрии существуют дополнительные позиции для занятия их катионами в рамках существующего кислородного каркаса, эти позиции образуют такую же структуру, как исходная, но как бы отраженную в зеркальной плоскости, перпендикулярной плоскости с проходящей на уровне $\frac{1}{4}$ в кислородном слое [1]

Уже к 1986 году были получены соединения с различными замещениями катионов [1]. Было показано [1, 28], что для стабильности структуры существенным фактором является то обстоятельство, что псевдокаркас из октаэдров и тетраэдров стабилизируется крупными ионами в восьмерной координации. В частности, структура наиболее устойчива с наиболее крупными редкоземельными ионами La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} [28].

Крупные катионы в октаэдрических и тетраэдрических позициях дестабилизируют структуру, в связи с этим, позиции C и D синтезированных соединений занимают ионы меньшего радиуса, чем A и B [1]. Поскольку размер тетраэдра D немного меньше, чем тетраэдра C, катионы меньшего размера будут размещаться в позиции D, а большего – в позиции C [1, 26]. Координаты катионов в элементарной ячейке лангасита и лангатата представлены в таблице 3.

Разница структур ЛГС и ЛГТ обусловлена изоморфным замещением катионов в разных позициях, координаты остаются неизменными (таблица 3).

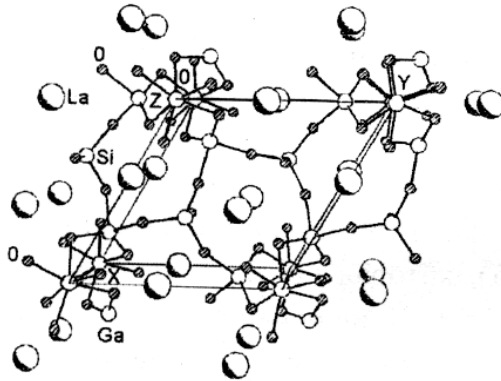
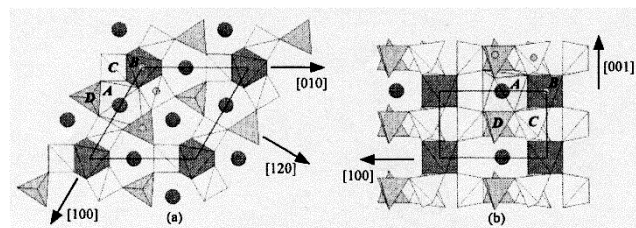
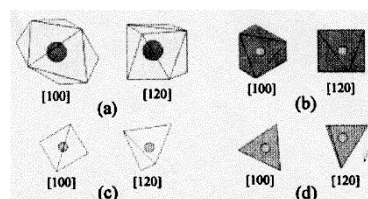


Рисунок 2 – Фрагмент кристаллической структуры лангасита [2]



а)



б)

Рисунок 3 – Структура лангасита в координационных многогранниках [26]

а) кристаллическая структура лангасита в направлении а (001) и б (120),

б) четыре вида позиций: (а) А, (б) В, (с) С, (д) D

Таблица 2 – Характеристики позиций в соединении $A_3BC_3D_2O_{14}$

Элемент	Тип позиции	КЧ*	Симметрия	ПСТ**	Возможные элементы в позиции	Источник
A	Декаэдр	8	2 (C_2)	3e	Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+}	[1, 27, 28]
B	Октаэдр	6	32 (D_3)	1a	Ge^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	
C	Тетраэдр (большой)	4	2 (C_2)	3f	Ga^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+}	
D	Тетраэдр (меньший)	4	3 (C_3)	2d	Si^{4+} , Ge^{4+} , Ga^{3+}	[1, 26, 27]
O	-	4	C_3	2d	O	[1, 29, 30]
		4	C_1	6g		
		3	C_1	6g		

* - КЧ – координационное число

** - ПСТ – правильная система точек

Таблица 3 – Координаты катионов в элементарной ячейке лангасита и лангатата [1, 24]

Позиция	x		y		z	
	ЛГС	ЛГТ	ЛГС	ЛГТ	ЛГС	ЛГТ
A	0,41876(5)	0,42492(7)	0		0	
B	0		0		0	
C	0,7635(1)	0,7617(1)	0		1/2	
D	1/3		2/3		0,4680(3)	0,4689(2)

В зависимости от того, какой ион в данном соединении полностью или частично замещает галлий в той или иной позиции, полученный материал получает название (таблица 4):

- **лангасит** (Si^{4+} в тетраэдрической позиции, соединение $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$),
- **лангатат** (Ta^{5+} в октаэдрической позиции, соединение $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$) и т.д.

Таблица 4 – Заполнение позиций катионами в структурах лангасита и лангатата

Стехиометрическая формула	A (додекаэдр)	B (октаэдр)	C (тетраэдр)	D (тетраэдр)	Источник
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	La^{3+}	Ga^{3+}	Ga^{3+}	Si^{4+} Ga^{3+}	[30, 31]
$\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$	La^{3+}	Ta^{5+}	Ga^{3+}	Ga^{3+}	[32]
	La^{3+}	$\text{Ta}^{5+} \text{ Ga}^{3+}$			[30, 33]

В обеих структурах лангасита и лангатата одинаково заполнены позиции типа A (La^{3+}) и C (Ga^{3+}). Позиции типа D, заполненные статистически поровну ионами Ga^{3+} и Si^{4+} в структуре лангасита, в структуре лангатата заполнены исключительно ионами Ga^{3+} . Позиции типа B, полностью занятые в структуре лангасита ионами галлия Ga^{3+} , в структуре лангатата заполнены ионами Ta^{5+} (таблица 4). При этом, если заполнение позиций ионами в лангасите не вызывает сомнений, то в случае лангатата результаты исследований в разных лабораториях не совпадают: так, по данным, полученным в 1997 году в лаборатории Университета города Тохоку (Япония) [32], октаэдрические позиции занимает только тантал, а по данным, представленным авторами из ВНИИСИМС (Россия) в 2000 [30] и группой авторов из Франции и Туниса в 2016 в работе [33], в октаэдрических позициях распределены ионы тантала и галлия.

Возможные степени окисления элементов, формирующих структуры лангасита и лангатата, представлены на рисунке 4. Видно, что все ионы в случае стехиометрического состава находятся в обычных степенях окисления.

Особенностями структуры, которые могут вносить вклад в формирование системы точечных дефектов кристалла [34], являются, в том числе:

1) присутствие в одной позиции катионов сходных радиусов, но с разной валентностью, в частности Ta^{+5} и Ga^{3+} в случае лангатата (таблицы 3, 5).

2) наличие в составе переходных элементов (лантана и тантала), которые могут находиться в структуре в устойчивых разновалентных состояниях [35].

ПЛЮС ↑					
		2	4		5
		1	3	3	4
			2	2	3
			1	2	2
0	O	Si	Ga	La	Ta
МИНУС ↓	1	1			1
	2	2			
		3			
		4			

Рисунок 4 – Формальные степени окисления элементов в структурах лангасита и лангатата [35]. Жирным шрифтом выделены обычные степени окисления.

Таблица 5 - Ионные радиусы элементов кристаллов лангасита и лангатата для различных степеней окисления [12, 36, 37]

Элемент	Степень окисления	Ионный радиус, нм				
		Эффективный	С учетом координационного числа			
			2	4	6	8
O	(2-)	0,136 - 0,140*	0,135	0,138	0,140	0,142
Si	(4+)	0,039 – 0,040	-	0,026	0,040	-
Ga	(3+)	0,062	-	0,047	0,062	-
La	(3+)	0,1032 – 0,104	-	-	0,105	0,118
	(4+)	0,090	-	-	-	-
Ta	(3+)	0,072	-	-	0,067	-
	(4+)	0,068	-	-	0,066	-
	(5+)	0,064 – 0,066	-	-	0,064	0,069

* - жирным шрифтом выделены степени окисления и соответствующие им ионные радиусы элементов кристаллов лангасита и лангатата

Различие ионных радиусов катионов, занимающих определенные позиции в структурах, приводит, в том числе, к различию параметров решетки этих кристаллов (таблица 6).

Таблица 6 – Значения параметров элементарной ячейки монокристаллов ЛГС и ЛГТ

Параметр решетки	ЛГС	ЛГТ	Источник
a, нм	0,8162	0,8225	[1]
	0,81681	-	[26]
	0,8162	0,8234	[27]
	0,8162	-	[28]
	0,8161	0,8234	[38]
	0,8168	0,8234	[39]
	0,8159-0,8164		[40]
c, нм	0,5087	0,5123	[1]
	0,51976	-	[26]
	0,5087	0,5125	[27]
	0,5087	-	[28]
	0,5091	0,5125	[38]
	0,5097	0,5127	[39]
	0,5093-0,5095		[40]

Хотя наблюдается разброс между результатами данных, полученных разными авторами, однако он не превышает в наибольшем случае 0,01 нм для параметра c в случае ЛГС.

В работе [40] было изучено изменение параметра решетки лангасита в зависимости атмосферы выращивания (Ar , $\text{Ar}+(1\%)\text{O}_2$) и отклонений состава кристалла от стехиометрического ($\text{La}_3\text{Ga}_4(\text{Ga}_{1,14}\text{Si}_{0,86})\text{O}_{13,93}(\text{Vo})_{0,07}$, $\text{La}_3\text{Ga}_4(\text{Ga}_{1,22}\text{Si}_{0,78})\text{O}_{13,89}(\text{Vo})_{0,11}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5,07}\text{Si}_{0,93}\text{O}_{13,69}(\text{Vo})_{0,04}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5,25}\text{Si}_{0,75}\text{O}_{13,88}(\text{Vo})_{0,12}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5,28}\text{Si}_{0,72}\text{O}_{13,86}(\text{Vo})_{0,14}$) (в настоящей работе используется обозначение вакансий по Креггеру–Винку [41]). Было обнаружено, что параметр a меняется от 0,8159 до 0,8164, а параметр c от 0,5093 до 0,5095 нм.

Таким образом, вышеуказанное изменение состава и атмосферы выращивания приводит к изменению параметров в решетке на уровне 10^{-4} нм, тогда как величины параметров решетки, полученные разными авторами на кристаллах одного состава, могут достигать 10^{-2} нм.

Разброс литературных данных по параметрам решетки кристаллов семейства лангасита может быть связан как с точностями методик выполнения измерений, так и с существенными неоднородностями кристаллов, возникающих в связи с разными условиями их получения.

Получение кристаллов семейства лангасита

Работ, посвященных процессам, связанным с выращиванием кристаллов лангасита, значительно больше, чем работ, посвященных непосредственно лангаситу. Технология получения монокристаллов лангасита и лангасита, как правило, рассматриваются совместно, без выделения каких-то особенностей, присущих получению именно ЛГТ [2, 28, 29, 39].

Для наиболее эффективного массового производства кристаллов с хорошей гомогенностью следует использовать конгруэнтно плавящийся состав, однако, в случае кристаллов лангасита и лангасита существуют сложности:

- 1) конгруэнтный состав не совпадает со стехиометрическим [42];
- 2) и ЛГС, и ЛГТ являются неконгруэнтно плавящимися соединениями [33, 43, 44].

С момента открытия этих соединений они выращиваются из стехиометрического состава [45], в результате чего состав кристалла меняется не только по длине кристалла, но и в радиальном направлении. Кроме того, при отклонении от стехиометрии в системе могут образовываться твердые растворы другого состава, что следует из диаграммы фазовых состояний (рисунок 5) [44, 45].

Для приготовления исходной шихты используются три способа: непосредственное наплавление исходных компонентов в тигель [45], твердофазный синтез (СТФ) и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [15, 42].

6)

Рисунок 5 - Тройные диаграммы систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [43] (а) и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ [44] (б)

В случае непосредственного наплавления в качестве шихты используют стехиометрическую смесь исходных оксидов. Основной проблемой такого способа является то, что температура плавления исходных оксидов выше температуры плавления кристалла. Полученный расплав очень вязкий и требуется значительное время для установления его однородности, а длительное выдерживание расплава приводит к испарению окиси галлия и расстехиометрированию, также наблюдается плохая диссоциации галлия в расплаве. Кроме того, перегрев расплава приводит к выпадению других фаз и изменению его структуры [45].

При СВС высокочистые оксиды лантана, кремния (чистота 99,99%) и металлический галлий (чистота 99,999%) смешивают с учетом стехиометрических пропорций. Полученную смесь помещают в кварцевую трубу. Нагревающийся платиновый провод индуцирует горение в одном из концов трубы. Вследствие горения в кислороде, содержащемся в газовом потоке, вся масса подвергается окислению. Окисление металлического галлия - типичная экзотермическая реакция. Тепловой эффект, полученный в течение процесса СВС, ведет к местному нагреванию смеси до температуры, при которой происходит формирование фазы лангасита. Рентгеновский анализ таблеток, полученных подобным образом, показывает, что содержание фазы лангасита достигает 65 % [42].

СТФ протекает в течение длительного периода времени и состоит из нескольких этапов. В процессе подготовки шихты смесь оксидов нагревается до температуры синтеза (~ 1400 °C) и выдерживается в течение нескольких часов. Рентгеновские исследования полученной смеси показывают ее многофазность, при этом содержание фазы лангасита достигает (85-100) %, оставшаяся часть состоит из оксидов кремния, галлия и галлия-лантана [42].

И при СПФ и при СВС возможно улетучивание окиси галлия, что приводит к нарушению стехиометрии расплава, в связи с чем в исходную смесь оксидов добавляют дополнительный галлий [39].

Кристаллы семейства лангасита выращивают, в основном, методом Чохральского [2, 38, 42, 46], сообщается о выращивании кристаллов методом Бриджмена [47, 48], методом зонной плавки [49] и методом микровытягивания вниз [50].

Для получения тугоплавких соединений, к которым относятся лангасит и лангатат ($t_{пл} = 1430-1470$ °C и $1470-1510$ °C, соответственно [9, 10, 51, 52]), выбирают материал **тигля** таким образом, чтобы его температура плавления была выше температуры плавления соединения. К таким материалам относятся платина ($t_{пл} = 1769$ °C), иридий ($t_{пл} = 2410$ °C), родий ($t_{пл} = 1950$ °C) или их сплавы [35]. Сообщается, что кристаллы лангасита успешно выращивали из платиновых; иридиевых; платино-родиевых тиглей [2, 29, 28, 38, 42].

Диаметр тигля лимитирует диаметр кристалла. В частности, при выращивании кристаллов диаметром 3 и 4 дюйма, пригодных для промышленного применения, используют тигли

диаметром ~ 120 мм [15] и 170 мм [53]. Для исследовательских целей выращивают кристаллы диаметром $\sim 18-70$ мм [14, 38] в тиглях диаметром от 40 мм.

При выборе **атмосферы выращивания** лангасита основными проблемами являются окисление тигля [38] и испарение окиси галлия [14, 42]. С одной стороны, для предотвращения окисления тигля требуется нейтральная атмосфера (азот, аргон), с другой стороны, для предотвращения испарения окиси галлия нужно некоторое содержание кислорода в ростовой камере. В связи с этим, разные авторы пробуют различные атмосферы выращивания: воздух [53], азот [38, 55], смесь азота с кислородом [28, 29, 41], аргон [54], смесь аргона с кислородом [41, 54].

Выращивают кристаллы, в основном, в направлении Z [0001] [2, 15], а так же в направлениях $[10\bar{1}0]$ [54] и $[01\bar{1}1]$ (54 – градусный Y – срез) [52].

Основные дефекты в кристаллах семейства лангасита

При выращивании кристаллов из расплава по методу Чохральского могут возникать все основные типы дефектов: трехмерные (включения, неоднородное распределение примесей, напряжения), двумерные (дислокации и дефекты упаковки) и точечные дефекты. Возникновение всех этих дефектов связано со структурой и формой фронта кристаллизации, процессами тепло- и массопереноса. Дефектная структура, возникающая в процессе роста, является невоспроизводимой, что может приводить к разбросу структурно – чувствительных свойств не только от образца к образцу, но и в пределах одного кристалла [56].

Инородные включения. Включения макроскопических размеров могут быть образованы в кристаллах либо путем захвата инородных частиц фронтом кристаллизации, либо выпадением избыточных компонент и примесей в твердом состоянии при охлаждении или отжиге кристаллов. Формирование инородных частиц, захватываемых фронтом кристаллизации, может быть обусловлено рядом факторов: термической диссоциацией расплава, взаимодействием расплава с материалом тигля и окружающей атмосферой, выделением растворенного газа при кристаллизации, наличием посторонних примесей. Такие частицы обычно распределены неравномерно [56].

О наличии в кристаллах лангасита инородных включений в виде частиц металлического материала тигля Ir гексагональной и тригональной формы сообщается в работе [42]. Также авторы [42] отмечают наличие газовых пузырей сферической или эллиптической формы. В работе [45] при выращивании кристаллов группы лангасита из платиновых тиглей наблюдались включения близкие по составу к составу кристаллов. Расплав готовился методом непосредственного наплавления, и возникновение подобных включений свидетельствует о

неоднородности состава расплава. Количество таких включений в лангасите неоднородно, их плотность колебалась от нескольких до 10^6 см^{-3} .

Ростовая полосчатость. К возникновению подобной неоднородности приводят несколько факторов: колебания температуры расплава, вследствие колебаний мощности источника нагрева или конвективных потоков в расплаве, колебания скорости перемещения кристалла относительно печи, и концентрационное переохлаждение, вызываемое накоплением в расплаве одного из компонентов кристаллизующего вещества. По форме ростовой полосчатости можно судить о форме фронта кристаллизации [56].

В работе [57] при выращивании кристаллов лангасита наблюдали ростовую полосчатость в виде полос светло- и темно-оранжевого цвета (рисунок 6), при этом форма фронта кристаллизации постепенно менялась от вогнутой в расплав в области конуса разращивания и близкой к нему, до практически плоской в центральной части були.

Эффект грани. Наличие одной или нескольких растущих граней на округлом фронте роста приводит к искажению однородности монокристаллов, так как их эффективные коэффициенты распределения могут заметно различаться.

Управлять эффектом грани можно с помощью осевого градиента температуры [55], так как диаметр грани $d^{\text{ГР}}$ связан с ним следующим соотношением:

$$d^{\text{ГР}} = 2(2 \cdot R^{\text{фронта}} \cdot \Delta t_{\text{max}} / J)^{0,5}, \quad (1)$$

где J – обобщенный градиент температуры, $R^{\text{фронта}}$ – радиус кривизны фронта кристаллизации, Δt_{max} – максимальное переохлаждение на грани.

Чтобы получить однородный кристаллический материал следует либо свести до минимума размер грани, либо добиться, чтобы грань занимала всю растущую поверхность. Согласно (1) режим **нормального роста** кристалла распространяется на большую часть фронта роста (малые $d^{\text{ГР}}$) в условиях высокого градиента температур, в то время как режим **гранного роста** (большие $d^{\text{ГР}}$) – в условиях малого осевого градиента. Однако, высокие осевые градиенты могут приводить к большим внутренним напряжениям. Следовательно, для получения однородного кристалла необходимо стремиться к формированию плоского фронта кристаллизации ($R^{\text{фронта}}$), образованного одной гранью. Это достигается интенсивным перемешиванием расплава (50-100 об/мин), ведущим к перераспределению тепловых потоков вблизи фронта кристаллизации, а в некоторых случаях, путем изменения теплофизических параметров расплава и кристалла введением примесей.

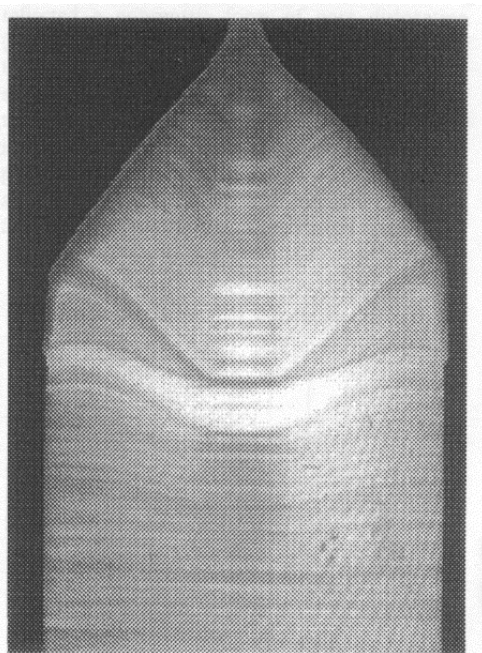


Рисунок 6 – Поперечная ростовая слоистость в кристалле лангасита [57]

Следует отметить, что размер граней зависит также от скорости роста $V^{\text{роста}}$: $d^{\text{гр}} \sim (V^{\text{роста}})^{1/4} \cdot J^{1/2}$, однако эта зависимость более слабая, чем от градиента температуры, поэтому управлять эффектом грани, варьируя скорость роста, затруднительно [56].

Эффект грани наблюдается при выращивании лангаситов [14, 57]. В частности, при выращивании лангасита в направлении $[0001]$ на границе кристалл-расплав возникали грани $(10\bar{1}0)$ и (0001) [57] или же (0001) , $(01\bar{1}0)$ и $(01\bar{1}1)$ [14]. При выращивании в направлении $[01\bar{1}1]$ наблюдается разложение этой грани на (0001) и $(01\bar{1}0)$, при этом отмечается возникновение электрических двойников, границы которых параллельны оси X.

Секториальная неоднородность связана с возникновением гранных форм роста [57].

При выращивании кристаллов из неконгруэнтных расплавов, или из расплавов, состав которых может изменяться вследствие летучести компонентов, наблюдается возникновение градиентов состава, зависящих от коэффициентов диффузии компонент. Это может приводить к возникновению нестабильностей на фронте кристаллизации, в частности к появлению секториальных неоднородностей и ячеистой структуры, что и наблюдалось при выращивании лангаситов в работах [15, 45] (рисунок 7).

Блоки могут возникать непосредственно в процессе выращивания монокристаллов, а также в результате температурных, механических и других воздействий. Возникновение блоков в кристаллах связано с наличием в кристаллах инородных включений и примесей, особенно неизоморфных [56].

При выращивании кристаллов лангасита наблюдались блоки разной ориентации [42], при этом количество блоков ниже в кристаллах с большим диаметром цилиндрической части. Так же уменьшению их количества способствует более низкий аксиальный температурный градиент.

Дислокации могут возникать как непосредственно на фронте кристаллизации, так и за фронтом, когда вновь выросший слой попадает в более холодную область; дислокации так же могут наследоваться из затравки. Плотность дислокаций также зависит от содержания посторонних примесей в кристалле [56].

В работе [38] исследовалось структурное совершенство кристаллов лангасита, выращенных в атмосфере азота в иридиевом тигле. Полированные образцы кристаллов были подвергнуты травлению 85% ортофосфорной кислотой в течение 30 минут при температуре 140 °C. При исследовании поверхностей образцов из верхней части були (ближе к конусу разращивания) в микроскопе было обнаружено 2 типа ямок травления - треугольные ямки размером ~ 24 мкм, и шестигранные ямки травления диаметром ~ 38 мкм, что свидетельствует о наличии двух типов дислокаций.

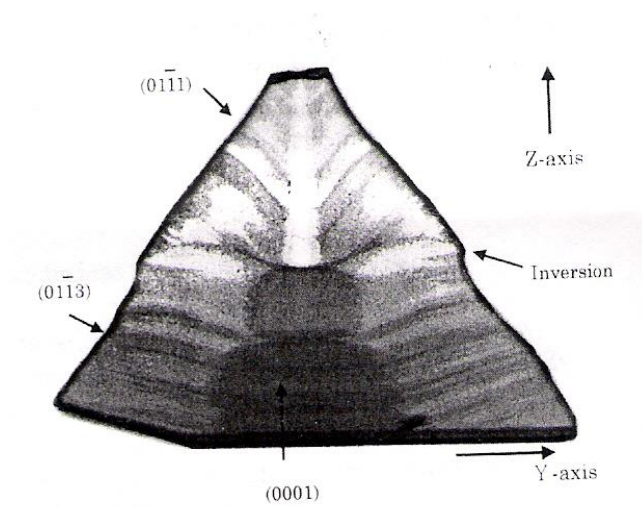


Рисунок 7 – Инверсия фронта кристаллизации и области гранного роста в кристаллах лангасита
[15]

Наблюдавшиеся ямки травления представлены на рисунке 8. Плотность ямок составляла в центральной части образца $1,2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, на периферии $1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

На образце из средней части були плотность ямок травления составила $\sim 1,4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$, при этом наблюдались только треугольные ямки размером $\sim 15 \text{ мкм}$. Это свидетельствует об уменьшении плотности дислокаций при вытягивании кристалла.

В работе [58] проводилось исследование дислокационной структуры Z-срезов кристаллов лангасита, выращенных в атмосферах аргона и аргона с кислородом в платиновом тигле. При приготовлении шихты использовался метод наплавления исходных оксидов. В качестве селективного травителя использовалась смесь серной и ортофосфорной кислот, время травления 120 – 150 минут, температура 90 – 120 °С. Результаты представлены на рисунке 9. Размер ямок травления достигал 50 мкм. Было обнаружено, что распределение ямок травления по поверхности исследованных пластин неоднородно. Плотность ямок составляет $(2-4) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ для кристаллов, выращенных в бескислородной атмосфере, тогда как в кислородсодержащей атмосфере плотность составила $(1-2) \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$, а некоторые области были полностью свободны от ямок, что свидетельствует о более высоком качестве кристаллов, полученных в данной работе в атмосфере аргона с кислородом.

В кристаллах лангасита ямки травления двух типов (треугольные и шестиугольные) наблюдались на Z-срезах образцов, вырезанных из конической части кристаллов, выращенных из иридиевых тиглей в атмосфере азота с кислородом (рисунок 9) [59]. Образцы травились в 85% ортофосфорной кислоте в течение 15-30 минут при температуре 100-140 °С.

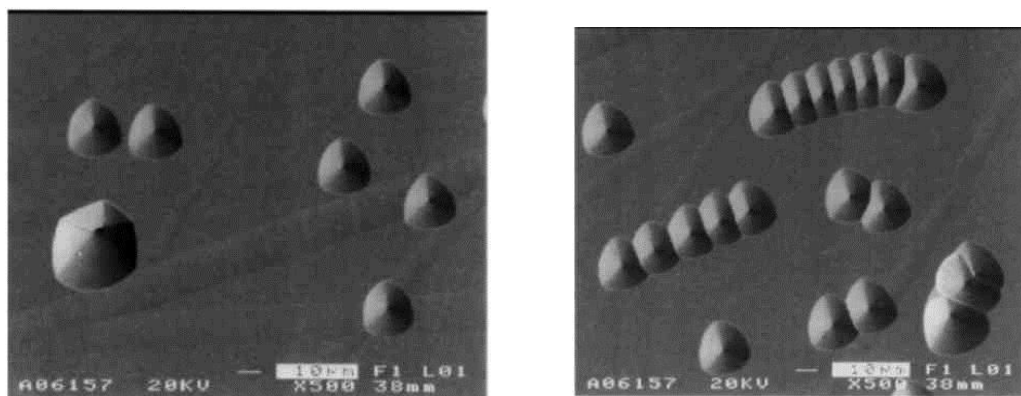
Было обнаружено, что дислокации концентрируются в определенной части конуса разращивания. Авторы [59] предполагают, что именно в этой области конуса градиенты напряжения при его формировании были минимальными.

Точечные дефекты, их комплексы, центры окраски

К точечным дефектам относят атомы и ионы примеси, вакансии и их агрегаты размером порядка межатомных. Наличие точечных дефектов в кристаллах оказывает существенное влияние на их оптические и электрофизические свойства [56]. Среди всех точечных дефектов особо выделяют **центры окраски** - дефекты кристаллической решетки, которые поглощают видимый свет и определяют цвет кристалла [60]. Точечные дефекты делятся на примесные и собственные.

1) Примесные дефекты

В [33] методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой проведено исследование наличия загрязняющих примесей в кристаллах лангасита, полученных из двух лабораторий.



a)

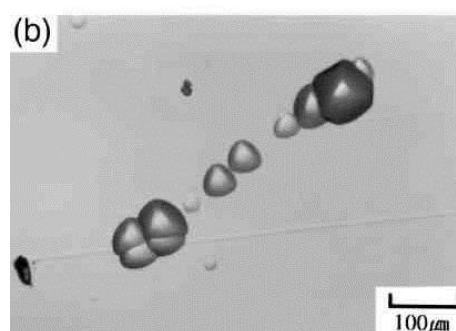
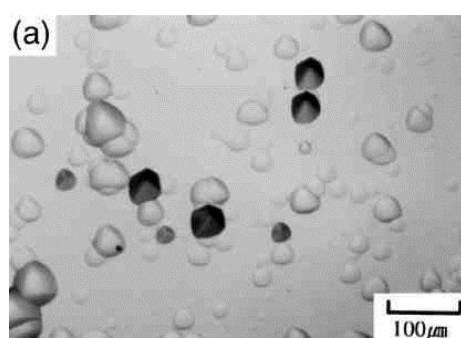


Рисунок 8 – Ямки травления на поверхности лангасита:

а) два типа ямок (треугольные и шестиугольные) на поверхности кристалла, выращенного в атмосфере азота из иридиевого тигля [38], б) ямки на поверхности кристалла, выращенного в атмосфере аргона (слева) и аргона с кислородом (справа) [58]

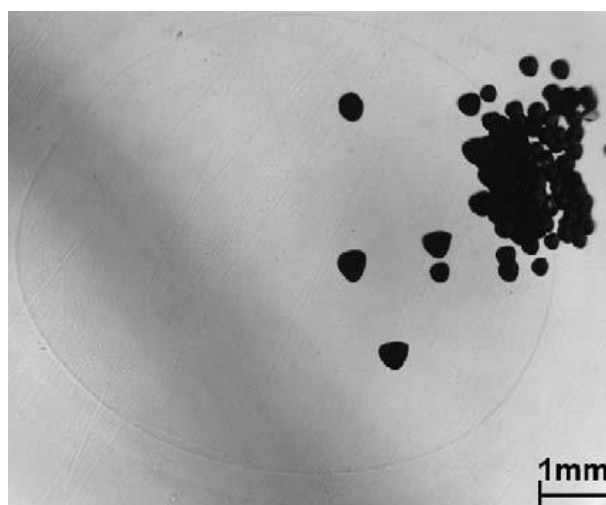


Рисунок 9 – Ямки травления на поверхности образца лангасата, вырезанного из конуса разрачивания, перпендикулярно оси Z [59]

Кристаллы в одной лаборатории выращивались в атмосфере $\text{Ar}+(1\%)\text{O}_2$, а в другой в атмосфере N_2 , материал тигля в работе не указан. Содержание примесей в кристаллах, полученных в азоте, контролировалось до и после отжига на воздухе (таблица 7).

Таблица 7 – Концентрация примесей в кристаллах лангатата в ppm [33]

Атмосфера выращивания, условия отжига	Цвет	Na	Mg	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zr	Sn	Ce	Pr	Gd	Ir
N_2 , до отжига	Светло-оранжевый	17	1	59	14	1	13	<0,1	4	8	<0,1	16	1	170	<0,1
N_2 , отжиг на воздухе, 1320 °C, 24 часа	Бесцветный	59	3	165	10	1	14	10	1	8	19	16	1	171	<0,01
$\text{Ar}+(1\%)\text{O}_2$	Ярко-оранжевый	81	9	139	25	2	40	1	1	4	22	17	2	176	1

В кристаллах обнаружены примеси Na, Mg, Al, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Sn, Ce, Pr, Gd, Ir, концентрация которых составила от единиц (Mg, Cr, Cu, Pr) до почти двух сотен ppm (Al, Gd). По мнению авторов [33], примесями были загрязнены еще оксиды исходных компонентов: оксид лантана был загрязнен лантанидами, а оксид тантала – переходными металлами. Сравнивая концентрацию неконтролируемых примесей Ti или Fe в кристаллах, не подвергнутым послеростовым отжигам, авторы делают предположение, что именно эти элементы могут вносить вклад в окраску кристалла. Изменение цвета кристаллов до и после отжига они предположительно связывают с изменением валентного состояния этих элементов, хотя данный тезис и не подтверждается в работе экспериментами.

Увеличение после отжига на воздухе концентрации Na, Mg и Al в три раза, а Sn в 190 раз авторы объясняют неоднородностью распределения этих элементов в образцах.

Внедрение материала тигля

Ионы **Ir** обнаруживаются как в кристаллах лангатата (материал тигля не указан) [33], так и в кристаллах лангасита, выращенных из иридиевых тиглей [61]. Концентрация Ir в лангатате по данным [33] колебалась от <0,01 (кристаллы, полученные во Франции) до 1 ppm (кристаллы, полученные в России). В [61] методом электронного парамагнитного резонанса показано наличие ионов Ir^{3+} и Ir^{4+} в кристаллах лангасита.

При выращивании кристаллов из Pt или Pt-Rh тиглей химический анализ показывает в них наличие **Pt** или **Rh** [2, 62] в концентрациях до 0,01 мас% Pt [2] и 0,1 мас% Rh [2].

2) Собственные дефекты

В работах [40, 63] показано, что кристаллы лангасита могут содержать разнообразные точечные дефекты: вакансии кислорода V_O^{2+} , вакансии лантана V_{La}^{3-} и галлия V_{Ga}^{3-} , антиструктурные дефекты Si_{Ga}^+ и Ga_{Si}^- , а также комплексы $(V_O^{2+}, 2e^-)^x$ (F-центры), которые являются центрами окраски. В кристаллах лангасита наблюдались вакансии лантана, кислорода и галлия [64].

В [15, 40, 54, 63, 65, 66] указывается, что атмосфера выращивания оказывает существенное влияние на окраску получаемых кристаллов лангасита и лангасата. Авторы [40, 63] предположили, что возникновение окраски в лангасите связано с наличием вакансий кислорода и F-центров $(V_O^{2+}, 2e^-)^x$: при $V_O^{2+} > (V_O^{2+}, 2e^-)^x$ – кристалл окрашен, в противном случае – бесцветен. В таком случае, отжиг в кислороде кристаллов, выращенных при небольшой концентрации кислорода в атмосфере выращивания, приведет к уменьшению количества кислородных вакансий и к усилению окраски кристаллов, что было подтверждено опытом. Утверждается, что бесцветные кристаллы будут образовываться при полном отсутствии кислородных вакансий.

Действительно, в [15] показано, что в зависимости от концентрации кислорода в атмосфере выращивания лангасита, которая менялась от 2 до 3%, окраска кристаллов меняется от бледно-желтой до темно-оранжевой. Однако при выращивании кристаллов с высоким содержанием кислорода в ростовой камере были получены темно-оранжевые кристаллы, что не может быть объяснено только моделью дефектообразования, связанной с недостатком кислорода и чисто вакансионным механизмом. В работе [49] сделано предположение, что окраска кристаллов лангасита связана с внедренными атомами кислорода: если при выращивании или высокотемпературном отжиге кристаллов парциальное давление кислорода высоко, атомы кислорода внедряются в междузельные позиции, создавая в запрещенной зоне дополнительный уровень $E_v=2,5$ эВ, в результате чего кристаллы лангасита окрашиваются в оранжевый цвет. Аналогичное предположение о наличии в структуре избыточного кислорода было сделано в [65] на основании исследований спектров кругового дихроизма кристаллов.

Как было показано в [1] в структуре Са-галлогерманата существуют незаполненные позиции, в которые могут встраиваться элементы. Однако, важным является соотношение объемов встраивающихся элементов и таких позиций. Ионный радиус кислорода достаточно велик в сравнении с ионными радиусами остальных элементов, формирующих структуру кристаллов лангасита и лангасата (таблица 5), и для степени окисления (2–) составляет от 0,135

до 0,142 нм в зависимости от координационного числа. В связи с этим возможность внедрения кислорода требует дополнительных серьезных обоснований.

Следует отметить, что определение точного состава кристаллов лангатата является сложной задачей. Так, в работе [68] были определены уточненные составы кристаллов лангатата, полученные методами рентгеноструктурного и нейтроноструктурного анализов на различном оборудовании (таблица 8).

Кристаллы лангатата были выращены методом Чохральского в атмосфере $\text{Ag}+(1\%)\text{O}_2$ в направлении Z. Образцы LGT-III и LGT-IV были получены из разных кристаллов, но из одинаковых частей були. Исследовались образцы в разном исходном состоянии: порошок, микрочасть, монокристалл. Составы образцов, полученные различными методами, неидентичны, однако, независимо от вида образца и метода исследований всегда обнаруживаются вакансии кислорода. Различия в составах авторы объясняют существенными флуктуациями состава кристалла.

1.3 Оптические свойства лангасита и лангатата

Решетка кристалла представляет собой самосогласованную структуру ионов, расположившихся в порядке, определенном их электронными свойствами. Этот порядок обуславливает как особенности ионов в конкретном кристалле, так и свойства этих кристаллов [69]. Важнейшие свойства кристаллов определяются в первую очередь химическим составом, симметрией, дефектами структуры и примесями. Исследование связи «структура (симметрия) – дефекты структуры - свойства» необходимы для успешного применения кристаллов в современной технике [70].

1.3.1 Спектры оптического пропускания кристаллов лангасита и лангатата

Бездефектные диэлектрические кристаллы прозрачны для электромагнитного излучения в диапазоне длин волн от ближней ультрафиолетовой части спектра до инфракрасной. Зонная структура таких кристаллов имеет вид заполненной валентной зоны, отделенной энергетической щелью конечной ширины от пустой зоны проводимости. Свободные уровни выше уровня Ферми не существуют, и для возбуждения электронов в зону проводимости требуется значительная энергия [69].

Прозрачность диэлектриков свидетельствует о том, что к высшим уровням запрещенной зоны не примыкают незанятые уровни.

Таблица 8 – Уточненные составы образцов кристаллов лантан-галлиевого танталата в виде порошка, микрочасти и монокристалла, полученные различными методами, с использованием разного оборудования [68]

Оборудование, условия эксперимента, вид образца	Распределение катионов по позициям	
	LGT-III	LGT-IV
<i>Стехиом. распределение катионов по позициям</i>	$La_3(Ga_{0,5}Ta_{0,5})(1)Ga_3(2)Ga_2(3)O_{14}$ * $Ga/Ta=1$ **	
ДРОН-3М, CuK α , $\lambda=1,5424 \text{ \AA}$, порошок	$La_3(Ga_{0,508}Ta_{0,492})Ga_5(O_{13,99}(VO)_{0,01})$ $Ga/Ta=1,03$	-
Дифрактометр HZG-4, CuK α , $\lambda=1,5424 \text{ \AA}$, порошок	-	$(La_{2,945(2)}(V_{La})_{0,055})(Ga_{0,498(2)}Ta_{0,502})Ga_5(O_{13,92}(VO)_{0,08})$ $Ga/Ta=0,99$
CAD-4MoK α , $\lambda=0,7107 \text{ \AA}$, микрочасть 0,2x0,2x0,2 мм ³	$La_3(Ga_{0,533(1)}Ta_{0,467})Ga_5(O_{13,97(1)}(VO)_{0,03})$ $Ga/Ta=1,14$	$La_3(Ga_{0,461}Ta_{0,539(2)})Ga_5(O_{13,93(1)}(VO)_{0,07})$ $Ga/Ta=0,86$
Дифрактометр на канале 5С 2горячего источника Orphee, нейтронное излучение $\lambda=0,828 \text{ \AA}$, монокристалл 4x4x3 мм ³	$La_3(Ga_{0,531}Ta_{0,469(2)})Ga_5(O_{13,969(8)}(VO)_{0,031})$ $Ga/Ta=1,13$	$(La_{2,905(1)}(V_{La})_{0,095})(Ga_{0,496(1)}Ta_{0,514})Ga_5(O_{13,872}(VO)_{0,128})$ $Ga/Ta=0,97$
Количественный рентгеноспектральный микроанализ QUANTA (общий состав/распределение катионов по позициям)	$La_{2,96(5)}Ga_{5,54(4)}Ta_{0,46(4)}(O_{13,8(1)}(VO)_{0,3})/$ $La_{2,96(5)}(Ga_{0,54(4)}Ta_{0,46(4)})Ga_5(O_{13,8(1)}(VO)_{0,3})$ $Ga/Ta=1,17$	$La_{2,98(4)}Ga_{5,62(3)}Ta_{0,38(3)}(O_{13,7(1)}(VO)_{0,3})/$ $La_{2,98(4)}(Ga_{0,62(3)}Ta_{0,38(3)})Ga_5(O_{13,7(1)}(VO)_{0,3})$ $Ga/Ta=1,63$

* составы кристаллов записаны с учетом распределения элементов по позициям: (1) – октаэдрическая позиция В, в которой в случае стехиометрической формулы статистически располагаются катионы Ga³⁺ и Ta⁵⁺, (2) – большая тетраэдрическая позиция С, в этой позиции в случае стехиометрической формулы располагаются катионы Ga³⁺, (3) – меньшая тетраэдрическая позиция D, в этой позиции в случае стехиометрической формулы располагаются катионы Ga³⁺

** указано соотношение Ga к Ta в октаэдрической позиции

Наличие дефектов, нарушений структуры в кристаллах приводит к появлению добавочных уровней в запрещенной зоне, следствием чего является дополнительное поглощение света, которое наблюдается в виде полос поглощения на спектрах оптического пропускания кристаллов - кристалл обретает окраску [34, 69]. При незначительных концентрациях дефектов, соответствующие им полосы слабы или вообще отсутствуют, а кристалл бесцветен. Повышение концентраций дефектов при внешних воздействиях (отжиги) может усиливать эти полосы поглощения и приводить к усилению окраски кристалла. Также получить заметную окраску ранее бесцветных кристаллов можно путем легирования избытком одного из компонентов или введением примесей.

Исследование кристаллов методом оптической спектроскопии позволяет понять структуру дефектов решетки, выявить связь между условиями получения и свойствами кристаллов [34, 68].

Как было указано выше, процесс выращивания однородных кристаллов лангасита и лангатата подвержен влиянию множества факторов. Существенное влияние на состав, а, следовательно, и оптические характеристики кристаллов, оказывает уже метод получения шихты [15, 42, 45]. В работах [15, 40, 54, 63, 65, 66] наблюдалась корреляция между цветом кристалла и концентрацией кислорода в атмосфере выращивания. При этом конкретная концентрация кислорода, приводящая к возникновению окраски, в работах не указывается.

Анализ спектров пропускания лангасита и лангатата, представленных в литературе, представляет существенную сложность. Важнейшие данные по процессам подготовки шихты и параметрам выращивания кристаллов (атмосферы в ростовой камере, материал тигля) описаны недостаточно либо же полностью отсутствуют. Отсутствие параметров исследованных образцов, в частности толщины, позволяет только качественно оценивать полученные результаты. Определение наличия полос поглощения, оценка положения их максимумов, существенно осложняется масштабом координатных осей, выбираемых авторами.

Спектры оптического пропускания лангасита и лангатата в исходном состоянии

В соответствии с данными, представленными в литературе, диапазон прозрачности лангасита составляет $\sim 0,24\text{--}6,5$ мкм [15], лангатата $\sim 0,3\text{--}6,5$ мкм [19]. Внутри этого диапазона на спектрах пропускания могут наблюдаться полосы поглощения, связанные с наличием дефектов разного типа: в ультрафиолетовой области спектра полосы поглощения обусловлены колебанием электронных облаков, в видимой – ионов или их комплексов, в красной и инфракрасной области – молекул. [71]

В кристаллах лангасита и лангатата, независимо от условий выращивания наблюдаются полосы в разных областях спектра во всем диапазоне прозрачности (таблица 9, рисунки 10-16).

Данные, представленные в таблице 9, позволяют выделить некоторые закономерности:

1) И в лангасите, и в лангатате полосы поглощения наблюдаются приблизительно в одних и тех же областях спектра: ~280-290 нм, 360-380 нм и 480-500 нм. Кроме того, в кристаллах наблюдаются полосы в областях при ~1820 и ~2920 нм.

2) Бесцветные кристаллы лангасита и лангатата получают в бескислородной атмосфере аргона, в присутствии кислорода получают окрашенные кристаллы, причем за окраску отвечает полоса поглощения в области ~480-500 нм.

3) Не наблюдается однозначной связи между материалом тигля и наблюдаемыми полосами на спектрах пропускания.

По мнению авторов [2, 61, 62] окраска кристаллов может быть предположительно связана с проникновением в кристаллы ионов материала тигля.

Сообщается [2, 62], что при выращивании кристаллов лангасита из Pt и Pt-Rh, окраска кристаллов менялась от светло-желтой до темно-розовой [2], или была красно-коричневой [62], при этом в кристаллах методами химического анализа установлено наличие Pt или Rh [2].

Авторы [2] предполагают, что ионы Pt или Rh могут встраиваться в решетку на вакантные позиции в подрешетке галлия ($R_{Pt(4+)} = 0,064$ нм и $R_{Rh(4+)} = 0,065$ нм $\approx R_{Ga(3+)} = 0,062$ [37]) и участвовать в образовании центров окраски.

В [61] методом ЭПР показано наличие ионов Ir при выращивании кристаллов из иридиевых тиглей. Авторы [61] предполагают, что окраска кристаллов может определяться наличием ионов иридия в кристалле.

Иридий в степенях окисления (3+) и (4+) обладает ионным радиусом, сравнимым с ионным радиусом галлия и тантала в октаэдрической позиции: $R_{Ir(3+)} = 0,073$, $R_{Ir(4+)} = 0,063$, $R_{Ga(3+)} = 0,062$, $R_{Ta(5+)} = 0,064$ нм [12, 36, 37]. Таким образом, иридий может замещать эти элементы. Размещение в октаэдрической позиции ионов Ir в степени окисления (4+) может давать многочисленные полосы в ИК и видимом диапазонах в области 247–458 нм, а ионы Ir в степени окисления (3+) при размещении в той же позиции могут давать полосы в области 200–446 нм [61], то есть могут приводить к появлению оранжевой окраски.

Однако, кристаллы, полученные в платиновых тиглях [53], а так же бестигельным методом так же могут характеризоваться оранжевой окраской [49].

Особенностью кристаллов лангасита и лангатата является различие в поглощении

Таблица 9 – Полосы поглощения в кристаллах лангасита и лангатата

Явление	Объект				Длина волны в максимуме полосы поглощения, нм								Диапазон длин волн в работе, нм	Рис.	Ист.
Дает полосы	(ОН)-				-*	-	-	-	-	-	-	2920	-	-	[61]
	Ir ³⁺ , Ir ⁴⁺				200-458			-	1798	-	1923	-			
Наблюдаются полосы	ЛГС (тигель, атмосфера, цвет)	Pt	Ar	бесцветный	~280-290	н/н	н/н	н/н					200-600	13	[47]
		Pt	N ₂ + (1-3)%O ₂	светло-оранжевый	н/н	~360	н/н	н/н					200-800	10, б	[72]
		Pt	N ₂ +(3)%O ₂	бледно-желтый	~280								0-500	10, а	[29]
		Pt	воздух		н/н	~350	н/н	н/н				2900	200-800, 2600-3400	10, в	[53]
		Pt	воздух	оранжевый	~280-290	н/н	н/н	~500					200-600	13	[47]
		Ir	N ₂ +O ₂	коричневый	~280-290	н/н	н/н	~480-490	н/н	1835	н/н		200-2600	11, б	[65]
		Ir	N ₂ +(1-2)%O ₂	оранжевый	~280-290	~350	н/н	~480-490	н/н	~1850	н/н		200-2600	11, а	[66]
		Ir	Ar+O ₂	оранжевый	н/н	~350-360	н/н	~490-500					200-600	13, а	[47]
		Ir	(98)%Ar+(2%)O ₂	практически б/цв	~280-290	~350-360	н/н	н/н					200-900	13, б	[24]
		Pt или Ir		светло-оранжевый	н/н	~350-360	н/н	~480-490					200-800	12	[73]
		Pt или Ir				~327	~400	~476		~1851		~2941	спектр не приводится	-	[61]
		Pt-Rh		красно-коричневый									спектр не приводится	-	[62]
		Pt-Rh		темно-розовый		~380		~580					300-700	15, б	[2]
			Ar+(1%)O ₂	оранжевый		286	351	481					222-1000	16	[40]
	ЛПТ (тигель, атмосфера)	Ir	Ar	бесцветный	н/н	н/н	н/н	н/н					300-700	14, а	[54]
		Ir	Ar	бесцветный	290	360	н/н	480					200-900	14, б	[46]
		Ir	Ar+(0,1%)O ₂	оранжевый	290	360	н/н	480					200-900	14, б	[46]
		Ir	Ar+(1%)O ₂	светло-желтый	н/н	~350-360	~420	~490-500					300-700	14, а	[54]
		Pt-Rh		темно-оранжевый	н/н	~350-360	н/н	~480-490					200-900	15, а	[50]
			N ₂	бесцветный	~290	~360	н/н	н/н					200-800	14, г	[33]
			Ar+(2%)O ₂		~300	н/н	~380	~490	н/н	н/н	~1900	~2900	0-7000	14, в	[21]

* «-» - отсутствует; пустая ячейка – данные в статье не приводятся, «н/н» - не наблюдалось

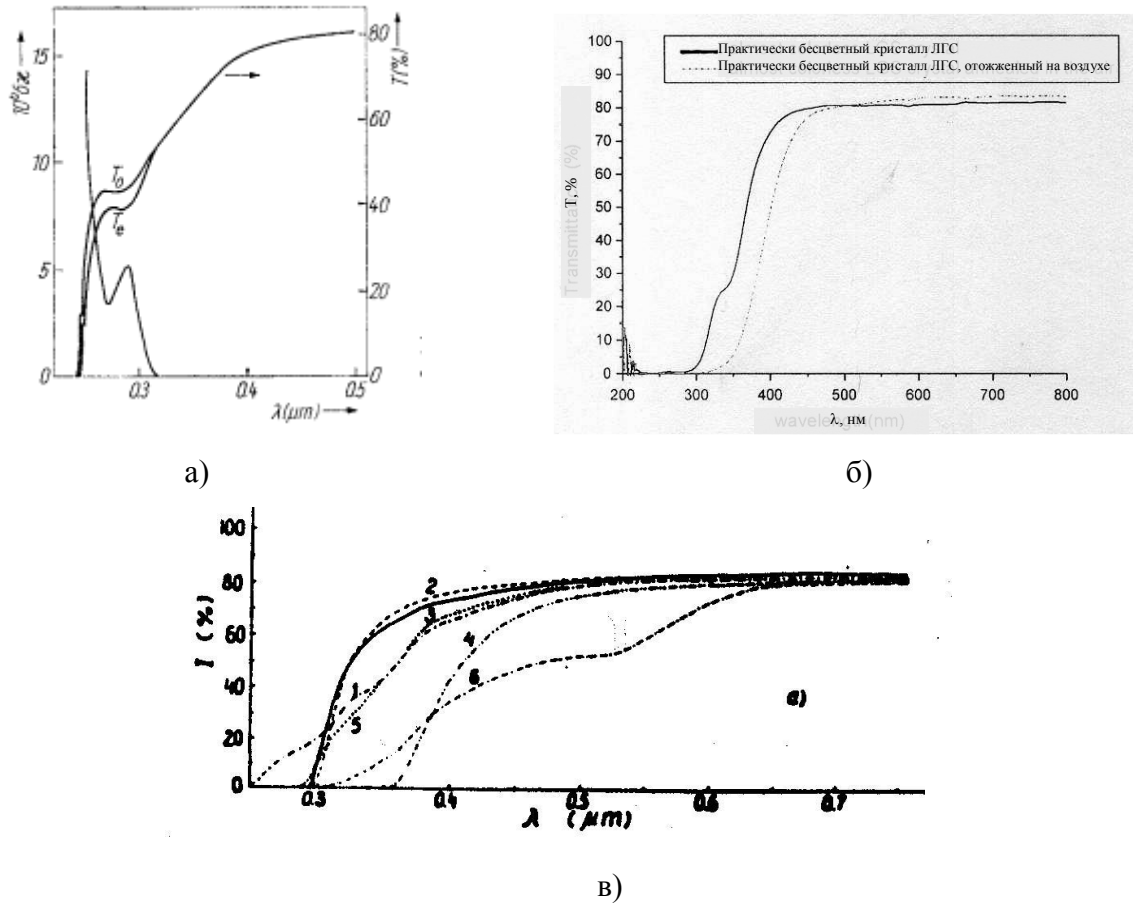


Рисунок 10 – Спектры пропускания лангаситов, полученных методом Чохральского в **Pt** тиглях в разных атмосферах: а) $N_2+(3\%)O_2$ [1, 29], T_o и T_e соответствуют пропусканию при s - и p -поляризациям падающего света; б) $N_2+ (1-3\%)O_2$ [72], в) воздух: 1 - ЛГС:Al(α_1), 2 – ЛГС:Al(α_2), 3 – ЛГС:Ti, 4 - $La_3Ga_{4,975}Si_{1,01875}O_{14}$, 5 – стехиометрический ЛГС, 6 – ЛГС:Rh [53]

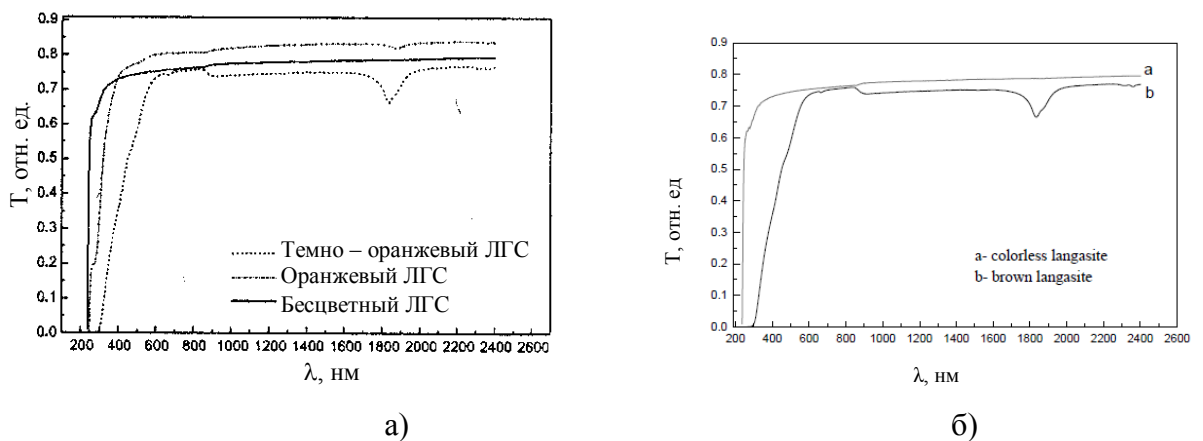


Рисунок 11 - Спектры пропускания лангасита, полученных методом Чохральского в **Ir** тиглях в разных атмосферах: а) $N_2+(1-2\%)O_2$ [66], б) N_2+O_2 [65]

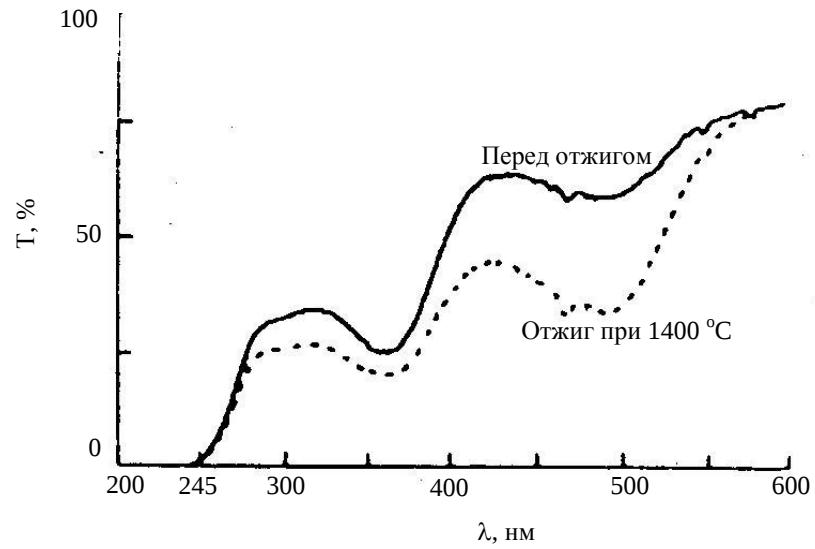


Рисунок 12 – Спектры пропускания лангасита полученных методом **Чохральского** в **Pt** или **Ir** тигле в **Ar+(2%)O₂** [73]

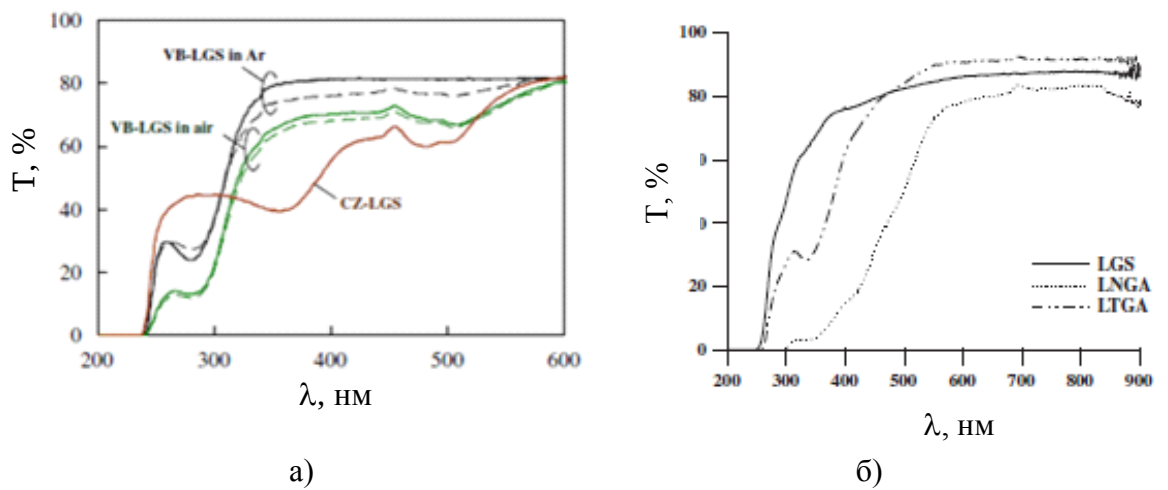


Рисунок 13 – Спектры пропускания кристаллов лангасита, полученных методом Бриджмена (VB) в **Pt** тигле в атмосферах **аргона** (VB-LGS in Ar) и **на воздухе** (VB-LGS in air) (а) [47], методом Чохральского (CZ) в **Ir** тигле в атмосфере (**Ar + O₂**): CZ-LGS и LGS [24] (б)

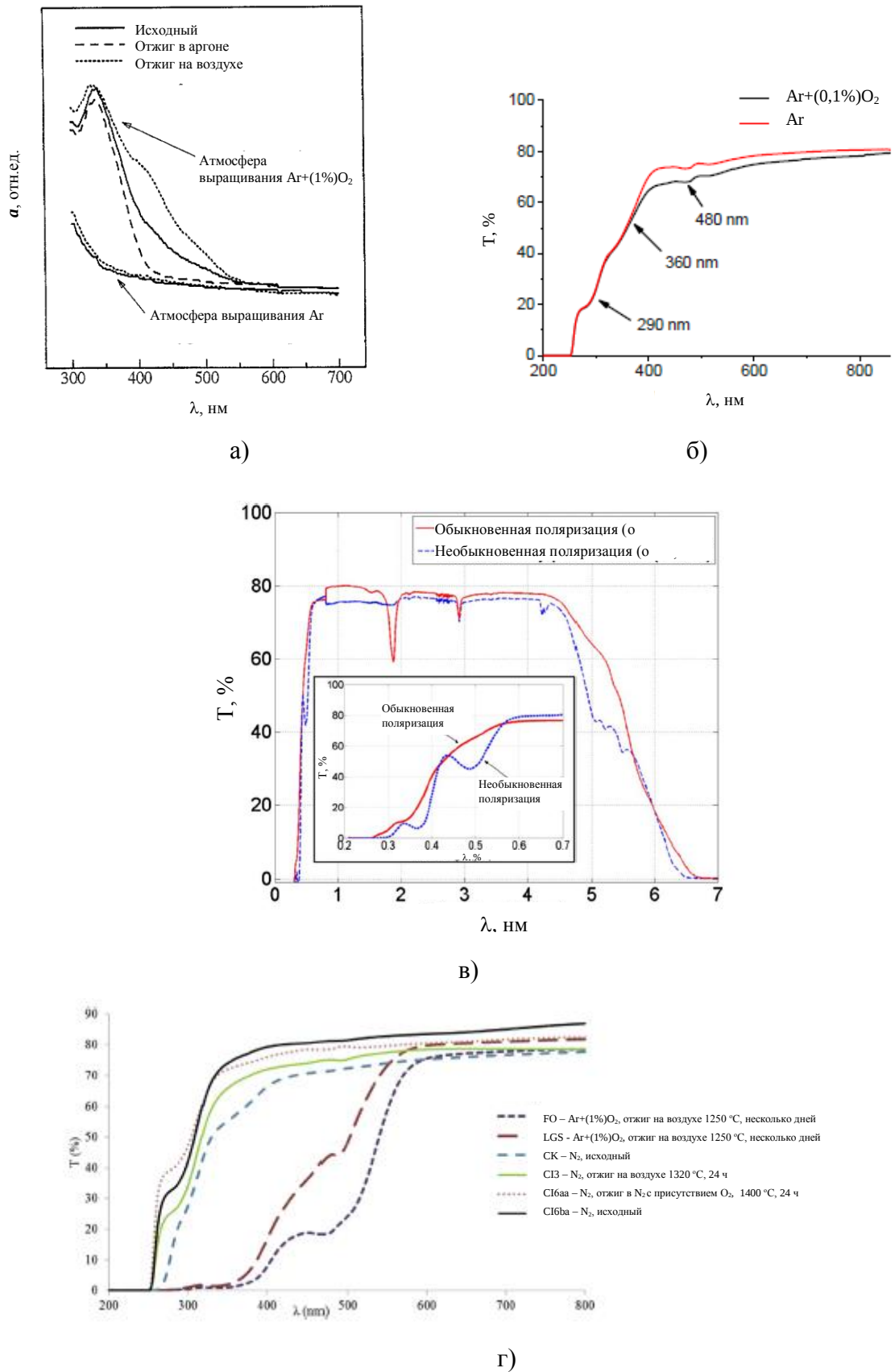
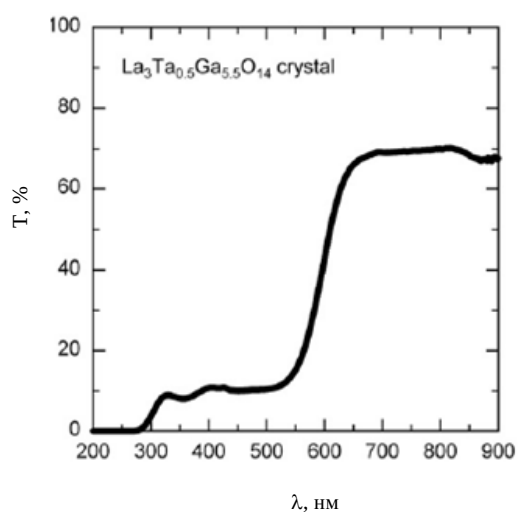
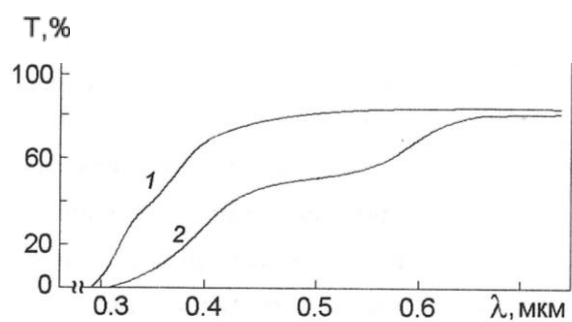


Рисунок 14 – Спектры пропускания и поглощения кристаллов лангатата, выращенных **методом** Чохральского: в **Ir** тигле, атмосферах Ag и $\text{Ag}+(1\%) \text{O}_2$ до и после отжигов [54] (а); Ar и $\text{Ar}+(0,1\%) \text{O}_2$ [46] (б); $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$ [21] (в); N_2 и $\text{Ar}+(1\%)\text{O}_2$ до и после отжигов (г) [33]



а)



б)

Рисунок 15 – Спектры поглощения кристаллов лангатата, выращенных методом микро вытягивания вниз [50] из **Pt-Rh** тигля (а), и лангасита, выращенного методом Чохральского [2] (б), тигель - **Pt** (б, 1) и **Pt-Rh** (б, 2) [2]; атмосфера не указана [2, 50]

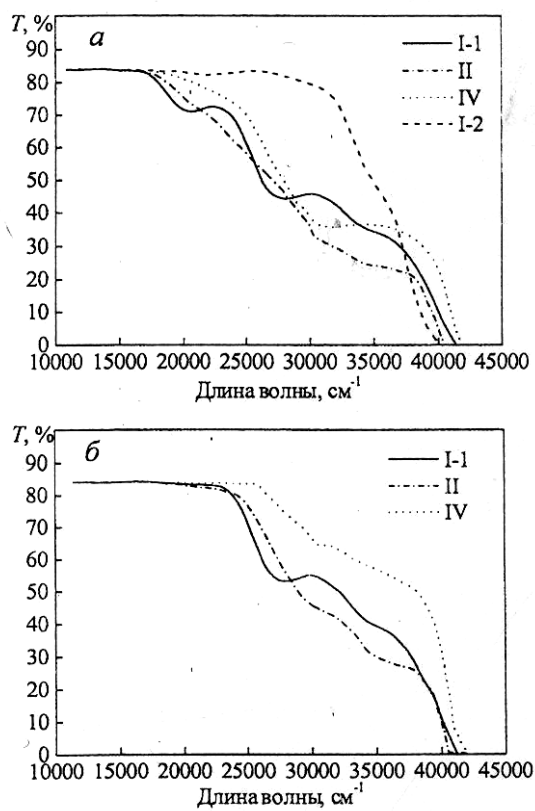


Рисунок 16 – Спектры пропускания лангасита: I-1 - $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14} (\text{Ar}+(1\%)\text{O}_2)$, I-2 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14} (\text{Ar})$, II – $\text{La}_3\text{Ga}_{5,14}\text{Si}_{0,86}\text{O}_{14}$, IV - $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_{14}$ до отжига (а) и после отжига в вакууме ($T=1000\text{ }^\circ\text{C}$) (б) [40]

световых волн с *p*- и *s*-поляризациями* [21, 29], рисунки 10, а и 14, в.

Различие поглощения волн в кристаллах в зависимости от состояния их поляризации называется дихроизмом [76]. Дисперсия дихроизма является одной из основных кристаллооптических характеристик материала [1].

В случае одноосных кристаллов рассматривается, как правило, **дисперсия линейного дихроизма** $\delta\kappa$, которая без поправок на отражение рассчитывается по формуле [1]:

$$\delta\kappa = (\lambda/4\pi d) \cdot \ln(T_o/T_e) \quad (2)$$

где λ – длина волны света, d – толщина образца.

Дисперсия линейного дихроизма для кристалла лангасита представлена на рисунках 10, а (по левой оси). Максимум на зависимости наблюдался в области ~290 нм, величина $\delta\kappa$ в этой области составляет $\sim 4 \cdot 10^{-6}$, а свыше ~320 нм $\delta\kappa=0$ [1, 29].

Влияние легирования и послеростовых отжигов на вид спектров пропускания

Для влияния на интенсивность полос поглощения необходимо выявить, с какими дефектами структуры они связаны. По литературным данным, полоса при 2920 нм связана с группой (ОН)⁻ [61]. Для прояснения природы других полос, кристаллы подвергаются легированию и послеростовым воздействиям.

Влияние легирования

С целью прояснения механизма окрашивания лангасита были получены кристаллы ЛГС, легированные ионами Al, Ti [53] (рисунок 10, в) и Ge [40] (рисунок 16, кривая IV).

Было установлено [53], легирование кристаллов Al и Ti приводит к снижению интенсивности полосы поглощения в области ~ (0,36 – 0,41) мкм. Авторы предположительно связали природу этой полосы с наличием вакансий Ga или Si, которые могут быть заполнены ионами Al и Ti, соответственно.

Легирование Ge привело к незначительному снижению интенсивности полос при $\lambda \sim 286$ нм, $\lambda \sim 480$ нм и появлению ярко выраженной полосы при $\lambda \sim 320$ нм относительно нелегированного образца, полученного в атмосфере Ar с кислородом (рисунок 16, кривая I-1). Хотя данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об образовании стехиометрического состава в данном образце и, таким образом, по мнению авторов [40], легирование Ge может препятствовать образованию твердых растворов при выращивании

* - Обозначения приводятся в соответствии с [75]: ***s*** – **поляризация** (от нем. **senkrecht** – перпендикулярный) – поляризация электромагнитной волны, при которой электрический вектор электромагнитной волны лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости падения; ***p*** – **поляризация** (от нем. **parallel** – параллельный) – поляризация электромагнитной волны, при которой электрический вектор электромагнитной волны лежит в плоскости падения (от нем. **parallel** – параллельный).

кристаллов лангасита, однако заметного улучшения оптического качества кристаллов не наблюдается.

Влияние послеростовых отжига.

Внешние воздействия позволяют перевести дефекты в оптически активные центры - изменить их зарядовое состояние или увеличить концентрацию [41]. При этом температурный режим отжига и его продолжительность оказывают существенное влияние на получаемый результат.

Как было указано выше, спектры оптического пропускания кристаллов лангасита, полученных в различных условиях, в частности, атмосфера выращивания, существенно отличаются.

Отжиг лангаситов [73], полученных в атмосфере **Ar+(2%)O₂**, приводит к значительному уменьшению пропускания во всем исследованном диапазоне, однако атмосфера и режим отжига не указаны (рисунок. 12).

К исчезновению или снижению интенсивности полосы поглощения в области ~480-500 нм для кристаллов, полученных в атмосфере **Ar+(1%)O₂**, приводят отжиг в вакууме при T=1000 °C в случае лангасита [40] (рисунок 16 а и б, кривая I-1) или аргоне в случае лангасата [54] (рисунок 14, а - кривые «исходный» и «отжиг в аргоне»). При отжиге в вакууме лангасита так же снижается интенсивность полос при $\lambda \sim 286$ нм и $\lambda \sim 351$ нм [40] (рисунок 16 а и б, кривая I-1); а в случае лангасата при отжиге в аргоне снижается интенсивность полосы при ~420 нм [5] (рисунок 14, а - кривые «исходный» и «отжиг в аргоне»).

Сопоставляя спектры оптического пропускания лангаситов, полученных в атмосфере аргона с кислородом в исходном состоянии и после отжига в вакууме (T=1000 °C) с данными рентгеноструктурного анализа, авторы [40] предположили, что полоса $\lambda \sim 286$ нм связана с вакансиями лантана **V_{La}³⁺**, полоса $\lambda \sim 351$ нм - с кислородными вакансиями **V_O²⁺**, а полоса $\lambda \sim 481$ нм связана с **перезарядкой имеющихся кислородных вакансий** и ответственна за возникновение окраски.

Отжиг на воздухе лангасата, полученного в атмосфере **Ar+(1%)O₂**, напротив, приводит к усилению полос при ~420 нм и ~490-500 нм [54] (рисунок 14 - кривые «исходный» и «отжиг на воздухе»).

В работе [72] проводилось исследование влияния отжига на спектры оптического пропускания кристаллов, выращенных в атмосфере **N₂+(1-3%)O₂** из **платиновых тиглей**. Было установлено, что отжиг **на воздухе** может приводить к существенному усилению полос поглощения в области длин волн до 500 нм, и увеличению пропускания в области свыше 500 нм (рисунок 11, б).

Отжиг на воздухе лангатата, полученного в **Ar**, не оказывает заметного влияния на вид спектров пропускания [54], рисунок 14, а. В случае бесцветных кристаллов, полученных в **N₂**, отжиг в присутствии нескольких процентов кислорода приводит к некоторому усилению окраски (рисунок 14, г сплошная черная (исходный) и сиреневая точками (отожженный) кривые) [33].

1.3.2 Показатели преломления

Важнейшей и фундаментальной характеристикой для оптических материалов является показатель преломления. Определение величин показателей преломления материала с высокой точностью необходимо для расчета различных характеристик устройств с использованием оптических материалов [76].

Так как лангаситы характеризуются точечной группой симметрии 32 и относятся к кристаллам средней категории их оптическая индикатриса (характеристическая поверхность тензора диэлектрической проницаемости) представляет собой одноосный эллипсоид вращения [37]:

$$\eta_{11}(x_1^2 + x_2^2) + \eta_{33}x_3^2 = 1, \quad (3)$$

где η_{ij} – компоненты тензора диэлектрической непроницаемости.

Связь компонентов η_{ij} с главными показателями преломления определяется следующим образом [37]:

$$N_i = 1/\sqrt{\eta_{ii}}, \quad i=1-3. \quad (4)$$

В кристаллах семейства лангасита распространяющаяся световая волна распадается на две: обыкновенную волну (показатель преломления n_o) и необыкновенную волну (показатель преломления n_e). При этом показатель преломления обыкновенной волны не зависит от направления распространения света ($n_o = N_o$), а показатель преломления необыкновенной волны отличается для различных направлений ($n_e \in [N_o, N_e]$) [37].

Главные показатели преломления лангасита и лангатата N_o и N_e были исследованы в работах [29, 68, 74, 78, 79] методом призмы. Все кристаллы были выращены методом Чохральского. В работе [29] использовался платиновый тигель, атмосфера выращивания: (97%)**N₂**+(3%)**O₂**. В работе [68] кристаллы были выращены в атмосфере **N₂**. Условия получения кристаллов в работе [74] не указаны. Точность определения величин показателей преломления: 10^{-5} в работе [78] и $2 \cdot 10^{-4}$ в работе [68].

Полученные данные с точностью, соответствующей точности данных в литературных источниках, представлены на рисунках 17, 18 и в таблицах 10, 11.

Видно, что лангасит и лангатат являются **оптически положительными кристаллами**, так как $N_e > N_o$. Величины показателей преломления лангатата превышают величины показателей преломления лангасита во всем исследованном в вышеуказанных работах диапазоне длин волн. Сравнивая величины показателей преломления кристаллов лангасита, выращенных в разных атмосферах, полученные на одних и тех же длинах волн (в частности, 405, 436, 546 нм), можно отметить, что величины показателей преломления N_o и N_e кристаллов, выращенных в атмосфере Ar в Ir тиглях [79], уже в третьем знаке превышают значения для кристаллов, выращенных в атмосфере $N_2 + (3\%)O_2$ в Pt тиглях [29]. Видно, что показатели преломления лангаситов различаются в работах разных авторов уже в третьем знаке после запятой, поскольку величины показателей преломления зависят от химического состава кристаллов [77], полученные данные могут свидетельствовать о различии составов кристаллов, полученных в разных работах.

Если известны показатели преломления материала на нескольких определенных длинах волн, то возможно получить дисперсионную зависимость показателей преломления, аппроксимационные уравнения. Для оптических материалов существует несколько типов таких уравнений, основными из которых являются уравнения Коши, Конради, Хартмана, Зельмейера, Скотта, Херцбергера [80]. Данные уравнения по умолчанию позволяют, как правило, получать достаточно точную аппроксимацию в видимом диапазоне длин волн. Для аппроксимации в инфракрасном диапазоне по умолчанию подходит только уравнение Херцбергера [80]. Поскольку эти уравнения были получены или эмпирическим путем или основываются на измерениях физических параметров конкретных материалов, на практике для каждого нового материала выбирают один из этих типов, который даст наилучшую аппроксимацию, или используют их комбинации.

В известной литературе не было обнаружено работ по подбору аппроксимационных уравнений для кристаллов семейства лангасита, аппроксимацию проводят по уравнению Зельмейера классического вида [29, 74, 77]:

$$n^2 = A_1 + A_2 \lambda^2 / (\lambda^2 - A_3^2), \quad (5)$$

или по модифицированному уравнению Зельмейера следующих видов:

- в работе [78]

$$n^2 = A_1 + A_2 / (\lambda^2 - A_3^2) + A_4 \lambda^2, \quad (6)$$

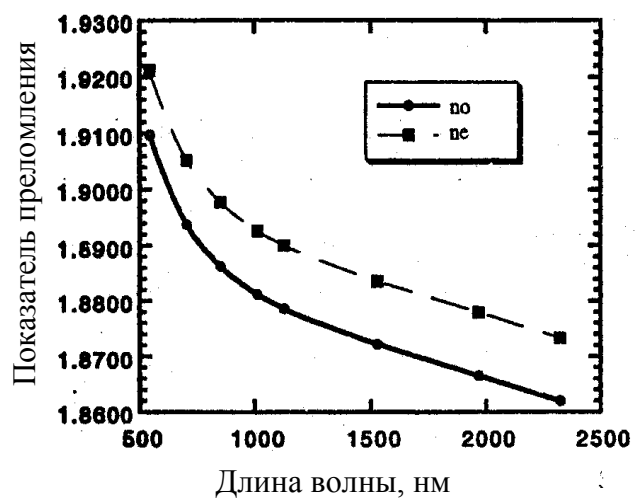


Рисунок 17 – Дисперсионные зависимости показателей преломления кристаллов ЛГС [78]

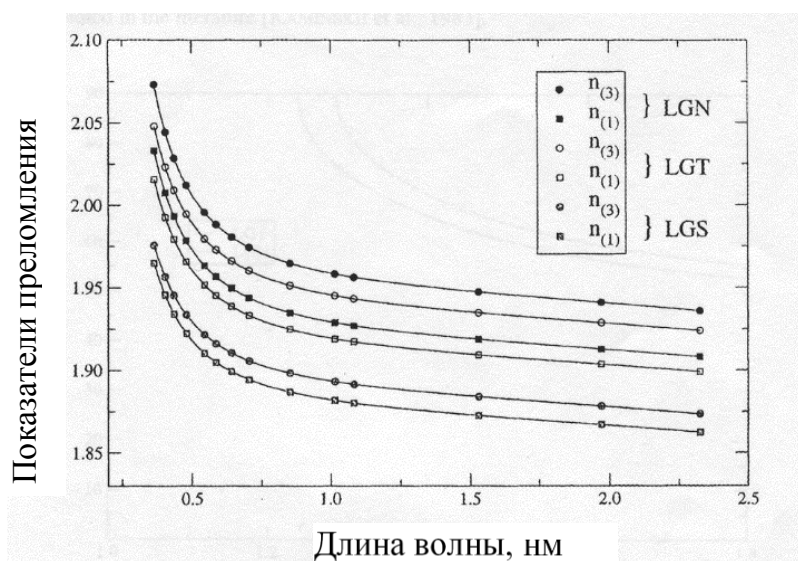


Рисунок 18 – Дисперсионные зависимости показателей преломления кристаллов семейства лангасита [79]: LGN - $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$; LGS - $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, LGT - $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$

Таблица 10 – Сводная таблица величин показателей преломления лангасита

Длина волны, нм	N_o	N_e	Источник
1	2	3	4
365,0	1,96492	1,97581	[79]
400	1,9464	1,9580	[29]
405	1,94550	1,9566	[79]
	1,94464	1,95570	[29]
408	1,94337	1,95446	
436	1,93424	1,94552	[79]
	1,93367	1,94491	[29]
480,0	1,92246	1,93381	[79]
500	1,918	1,9293	[29]
546	1,90988	1,92128	
	1,91036	1,92177	[79]
	1,90968	1,92144	[78]
577	1,90543	1,91684	[29]
587,6	1,90491	1,9163	[79]
590	1,90408	1,91550	[29]
600	1,9033	1,9144	
639	1,89965	1,91106	
643,8	1,89925	1,91067	[79]
700	1,8946	1,9057	[29]
706,5	1,89440	1,90577	[29]
	1,89372	1,90518	[78]
800	1,8891	1,9001	[29]
852,1	1,88692	1,89836	[79]
	1,88626	1,89772	[78]
900	1,8854	1,8964	[29]
1000	1,8828	1,8937	
1014,0	1,88117	1,8926	[78]
	1,88180	1,89324	[79]
1083,0	1,88021	1,89156	
1100	1,8802	1,8917	[29]
1128,64	1,87857	1,88998	[78]

1	2	3	4
1200	1,8793	1,8902	[29]
1300	1,8782	1,8891	
1529,6	1,87216	1,88353	[78]
	1,87265	1,88396	[79]
1970,1	1,86652	1,8779	[78]
	1,86706	1,87830	[79]
2325,4	1,86232	1,87348	
	1,86195	1,8733	[78]

Таблица 11– Сводная таблица величин показателей преломления лангатата

Длина волны, нм	<i>No</i>	<i>Ne</i>	Источник
365,0	2,01577	2,04793	[79]
405	1,99255	2,02317	
	1,9901	2,019	[74]
435,8	1,97938	2,00923	[79]
480,0	1,96572	1,99461	
546,0	1,95170	1,97971	
587,6	1,94538	1,97302	
589	1,9442	1,9701	[74]
643,8	1,93880	1,96617	[79]
706,5	1,93335	1,96030	
852,1	1,92487	1,95126	
1014,0	1,91909	1,94523	
1083,0	1,91745	1,94338	
1529,6	1,90935	1,93481	
1970,1	1,90371	1,92881	
2325,4	1,89899	1,92390	

- в работе [79]:

$$n^2 = A_1 + A_2/(\lambda^2 - A_3) + A_4\lambda^2, \quad (7)$$

где λ – длина волны света, A_1 - A_4 - материальные константы.

Полученные в работах значения материальных констант уравнений (5-7) для лангасита и лангатата представлены в таблицах 12, 13.

Таблица 12 – Материальные константы аппроксимационного уравнения (5) для кристаллов лангасита и лангатата

Кристалл	Показатель преломления	A_1	A_2	A_3	Источник
ЛГС	N_o	1	2,5031	128	[29, 74, 77]
	N_e	1	2,5437	128	
ЛГТ	N_o	1	2,64	136,0	[74, 77]
	N_e	1	2,73	138,3	[74, 77]

Таблица 13 – Материальные константы уравнения аппроксимационный уравнений (6, 7) для кристаллов лангасита и лангатата

Кристалл	Показатель преломления	A_1	A_2	A_3	A_4	Источник
ЛГС	N_o	3,51027	0,0383344	0,02320 (0,152304 ² =0,02320)*	-0,018761	[78]
		3,5129	0,0383	0,0236	-0,0096	[79]
	N_e	3,55294	0,03892132	0,02114 (0,146491 ² =0,02114)	-0,009414	[78]
		3,5558	0,0387	0,0225	-0,0098	[79]
ЛГТ	N_o	3,6487	0,0443	0,0267	-0,0094	[79]
	N_e	3,7467	0,0475	0,0272	-0,0101	

* - в связи с тем, что третья материальная константа уравнения Зельмейера в работе [78] приводится в уравнении в степени 2, а в таблице в той же работе он дан для степени 1, для удобства сравнения с результатами аппроксимации, проведенными в работе [79], в скобках приводится величина третьей константы коэффициента в степени 2

Величины материальных констант аппроксимационных уравнений, представленные в таблице 12 [29, 74, 77] совпадают, так как работа является продолжающейся и коэффициенты получены на основании повторяющегося массива данных измерений.

Величины материальных констант аппроксимационных уравнений, представленные в таблице 13, полученные разными коллективами авторов, различаются, так как данные константы подбираются на основании измеренных величин показателей преломления кристаллов, выращенных в определенных условиях, причем эти величины существенно отличаются между собой (см. таблицу 10). Следовательно, для конкретных кристаллов, полученных в конкретных условиях, следует проводить новый подбор аппроксимационного уравнения и вычисление его материальных констант.

1.3.3 Генерация второй гармоники

Генерация оптических гармоник необходима как для расширения линейки длин волн когерентного излучения, в первую очередь для получения зеленого света из ультрафиолетового (532 нм из 1064 нм), так и для создания параметрических квантовых генераторов, визуализации или фильтрации инфракрасного излучения, в том числе, с целью снижения вероятности повреждения глаз человека, которые не восприимчивы (не возникает рефлекс «раздражение-мигание») к излучению инфракрасного спектра и быть повреждены им [21, 22, 81].

При распространении в кристаллическом материале, характеризующимся ненулевым значением коэффициента квадратичной нелинейной восприимчивости ($\chi^{(2)} \neq 0$), двух монохроматических волн с частотами ν_1 и ν_2 возникает третья световая волна с частотой ν_3 . [34, 82]. Частным случаем генерации суммарной частоты при $\nu_1 = \nu_2$ является генерация второй гармоники [82]:

$$\nu_3 = 2 \nu_1 \quad (8)$$

Для того, чтобы данный эффект был наиболее заметным, требуется наличие фазового синхронизма [34, 82]:

$$n_\nu = n_{2\nu} \quad (9)$$

где n_ν , $n_{2\nu}$ - показатели преломления волн с частотами ν и 2ν , распространяющихся в кристалле.

Выполнение условий фазового синхронизма возможно только в анизотропных кристаллах, в которых распространяются волны с различной поляризацией [82]. Условия синхронизма могут выполняться как в случае, когда волновые векторы взаимодействующих волн коллинеарны (скалярный синхронизм), так и в случае, когда они неколлинеарны (векторный синхронизм). Взаимодействовать могут как волны с одной и той же поляризацией, так и с разными поляризациями. Типы взаимодействия обозначают комбинацией из трех букв «о» и «е», где «о» обозначает квант света обыкновенной поляризации, а «е» необыкновенной. Первые две буквы указывают на типы поляризации взаимодействующих волн света, а третья – на тип поляризации порождаемого ими кванта [34].

Для характеристики нелинейности кристаллов при расчетах используют, как правило, коэффициенты нелинейной восприимчивости χ_{ijk} , а на практике коэффициенты нелинейности d_{ijk}^H , которые связаны между собой соотношением $\chi_{ijk}=2d_{ijk}^H$ [82, 83]. Для расчетов эффективности преобразования используют коэффициенты эффективной нелинейности $d_{эф}$ [34, 82], выражения для которых в общем виде составлены для всех групп симметрии для возможных типов синхронизма и приводятся в литературе, например [34, 82, 83, 84].

Лангасит и лангатат являются оптически положительными кристаллами, следовательно, в них возможна генерация второй оптической гармоники в результате взаимодействия по типу «е-е-о» [1, 31, 34], то есть, два кванта света необыкновенной поляризации с частотой ν порождают квант света обыкновенной поляризации с удвоенной частотой.

Нелинейные характеристики лангасита и лангатата исследованы слабо, по имеющимся в настоящее время данным, результаты представлены всего в трех работах [21, 22, 85], где ГВГ была получена в нелегированных кристаллах лангасита [22, 85] и лангатата [21, 85], в качестве источника излучения был использован $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ ($\lambda=1,064$ мкм). Полученные величины компонент d_{11}^H и χ_{11} соответствующих матриц представлены в таблице 14. Анализ данных, представленных в таблице 14, показывает, что если для лангасита величина компоненты d_{11}^H , полученная разными авторами, различается на $\sim 30\%$, то в случае лангатата величины практически совпадают. Полученные величины значений $d_{i\lambda}^H$ лангасита и лангатата превышают величин $d_{i\lambda}^H$ кварца и дидетейрофосфата калия, но меньше значений $d_{i\lambda}^H$ титанил фосфата калия, ниобата лития и иодата лития.

При оценке кристаллов для практических применений в области нелинейной оптики, кроме величин $d_{i\lambda}^H$ и $\chi_{i\lambda}$, оценивают [34, 84] так же:

- прозрачность кристалл для всех взаимодействующих частот;
- величину двулучепреломления,
- оптическое качество кристаллов;

Таблица 14 – Нелинейные характеристики лангасита и лангатата в сравнении с наиболее используемыми в нелинейной оптике кристаллами ($\lambda=1,064$ мкм).

№ п/п	Кристалл симметрия	Коэффициенты эффективной нелинейности $d_{\text{эф}}$	Коэффициенты нелинейности $d_{i\lambda}^H$, 10^{-12} м/В		Коэффициенты нелинейной восприимчивости $\chi_{i\lambda}$, 10^{-12} м/В	Двулучепреломление $\Delta N=N_o-N_e$		Порог поверхностных повреждений I^* , МВ/см ²	Когерентная длина волны $\lambda_{\text{ког}}^{**}$, мкм		Ист.
						$\lambda=532$ нм	$\lambda=1064$ нм		Вычисл.	Измер.	
1	SiO ₂ 32	$d_{\text{еео}}=d_{11}^H \cos^2 \theta \sin 3\varphi$	d_{11}^H	0,36±0,04	-	-0,0092 $\lambda=533,85$ нм	0,0088 $\lambda=1000$ нм	-	$\lambda_{11}=20,6$	$\lambda_{11}=20,5$	[82,85]
2	KD ₂ PO ₄ $\bar{4}2m$	$d_{\text{оое}}=d_{36}^H \sin \theta \sin 2\varphi$ $d_{\text{еоо}}=d_{\text{оее}}=d_{36}^H \sin 2\theta \sin 2\varphi$	d_{36}^H	0,402±0,017	-	0,0395	0,0373	3260	-	-	[65, 82]
3	LiIO ₃ 6	$d_{\text{оое}}=d_{15}^H \sin \theta$	d_{15}^H	-(5,5±0,3)	-	0,1502	0,1406	-	-	-	[82]
4	LiNbO ₃ 3m	$d_{\text{оое}}=d_{15}^H \sin \theta$ $d_{\text{еоо}}=d_{\text{оее}}=d_{22}^H \cos^2 \theta \cos 3\varphi$	d_{15}^H d_{22}^H	5,44 2,76	-	0,0921	0,0786	100	-	-	[64,82]
5	KTiOPO ₄ mm2	$d_{\text{еоо}}=$ $d_{\text{оее}}=d_{31}^H \sin^2 \varphi + d_{32}^H \cos^2 \varphi$ (пл-ть XY) $d_{\text{еоо}}=d_{\text{еоо}}=d_{31}^H \sin \theta$ (пл-ть YZ) $d_{\text{оое}}=d_{\text{оое}}=d_{\text{еоо}}=d_{32}^H \sin \theta=$ (пл-ть XZ)	d_{31}^H d_{32}^H	6,5 5	-	-0,0107 (Nx-Ny) -0,1109 (Nx-Nz) -0,1002 (Ny-Nz)	-0,0077 (Nx-Ny) -0,0844 (Nx-Nz) -0,0921 (Ny-Nz)	7360	-	-	[21, 82]
6	ЛГС 32	$d_{\text{еео}}=d_{11}^H \cos^2 \theta \sin 3\varphi$	d_{11}^H	2,6 1,7	$\chi_{11} = 5,2$ -	$\sim(-0,011)$ $\lambda=546$ нм	$\sim(-0,0114)$ $\lambda=1014$ нм	950 (б/цв)*** 670 (кор.)	- $\lambda_{11}=8,6$	- $\lambda_{11}=8,4$	[22, 29, 28, 65, 78, 79,85]
7	ЛГТ 32	$d_{\text{еео}}=d_{11}^H \cos^2 \theta \sin 3\varphi$	d_{11}^H	2,3 2,4±0,4	- -	$\sim(-0,028)$ $\lambda=546$ нм	$\sim(-0,0261)$ $\lambda=1014$ нм	4340	$\lambda_{11}=7,4$ -	$\lambda_{11}=8,0$ -	[79, 85] [21, 79]

* величина I зависит от условий измерений, в [79] они не указаны, но лангасит и ниобат лития измерялись в одних условиях; в [21] в одних условиях измерялись лангатат и KTiOPO₄ - $\tau=5\text{ns}/10\text{Hz}$; во всех работах использовался ИАГ:Nd, $\lambda=1,064$ мкм

** когерентная длина – длина, на которой происходит сдвиг фаз на 180 градусов между волнами гармоники и основной частоты [34]

*** - б/цв – бесцветный, кор – коричневый

- отсутствие оптического пробоя (величину порога поверхностных повреждений I);
- величину эффективной длины взаимодействия $L_{эфф}$.

$L_{эфф}$ определяется как наименьшая длина из трех длин: длины кристалла; длины, на которой происходит выход результирующего луча из луча накачки при известной апертуре; длины дифракционной расходимости [34].

Анализ данных, представленных в таблице 10, показывает, что ни в лангасите, ни в лангатате не наблюдаются полосы поглощения в области свыше 500 нм и до ~1600 нм.

Величина двулучепреломления (ΔN) лангасита сравнима с кварцем, то есть невелика. ΔN лангатата превышает таковую лангасита почти в три раза, и близка скорее к дидетейрофосфату калия. Энергия, необходимая для возникновения оптического пробоя, характерного для ниобата лития и ограничивающий его применений для ГВГ [84], в кристаллах лангатата достаточно высока, хотя и меньше, чем в КТР [21]. Как следует из представленных в литературе данных по дефектности кристаллов и их оптическим свойствам (см. п. 1.2.1, 1.2.3, 1.3.1, 1.3.2), достижение высокой однородности и высокого оптического качества кристаллов ЛГС и ЛГТ при выращивании их в серийном производстве является в настоящее время не окончательно решенной задачей. Тем не менее, при совершенствовании технологий выращивания, лангасит и лангатат потенциально могут расширить линейку кристаллов, используемых для генерации второй гармоники.

1.3.4 Вращение плоскости поляризации

Явление вращения плоскости поляризации света заключается в том, что при прохождении через вещество оптического излучения (света) его плоскость поляризации поворачивается. Способность среды (кристаллов, растворов, паров вещества) вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через нее света называется оптической активностью. [86-88]

Управление плоскостью поляризации света применяется в лазерной технике (гироскопах, передатчиках и т.п.), однако, для этого на практике используется эффект Фарадея — магнитооптический эффект, который заключается в том, что при распространении линейно-поляризованного света через оптически неактивное вещество, находящееся в магнитном поле, наблюдается вращение плоскости поляризации света [89].

Явление оптической активности, или гиротропии, занимает важное место среди физических свойств кристаллов. Исследование оптической активности может дать важную информацию о деталях реальной структуры кристалла, о характере электронных переходов поглощающих центров. Однако, в большинстве исследований оптической активности ограничиваются измерениями величин оптического вращения для отдельных длин волн в

области прозрачности кристаллов, что во многом связано с отсутствием комплексных работ, посвященных как теоретическим расчетам распространения света в оптически активных средах, так и экспериментальным подходам к определению оптических параметров гиротропных кристаллов и разработок методик измерения [86-88].

Явление гиротропии характеризуется тензором гирации, который в случае одноосных вращающих плоскость поляризации кристаллов симметричен и имеет вид [86]:

$$g_{ij} = \begin{pmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & g_{22} & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Компоненты $g_{11}=g_{22}$ характеризуют эллиптичность собственных волн в кристалле, распространяющихся в направлениях, перпендикулярных оптической оси. Компонента g_{33} определяет вращение плоскости поляризации в направлении оптической оси [29].

Если на оптически активный кристалл вдоль оптической оси падает линейно-поляризованный свет, то на выходе плоскость его поляризации поворачивается на некоторый угол φ [87]:

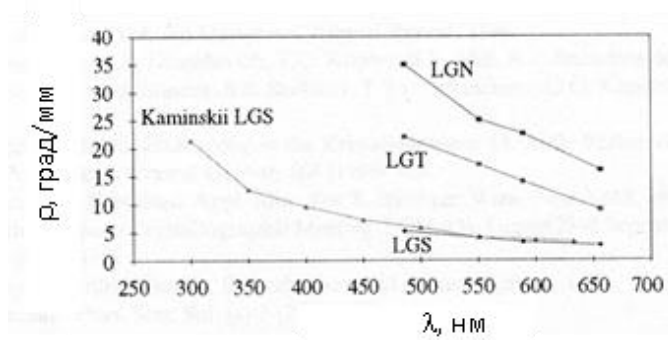
$$\varphi = \rho \cdot d = \frac{\pi \cdot d \cdot g_{33}}{\lambda \cdot N_o}, \quad (11)$$

где ρ - удельный угол вращения плоскости поляризации, d - толщина образца, λ - длина волны, N_o –показатель преломления обыкновенной волны, g_{33} – компонента тензора гирации.

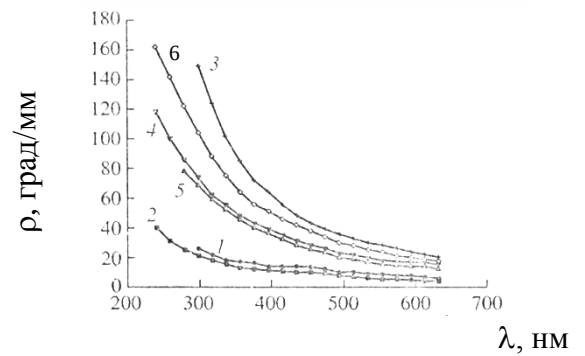
Вращение плоскости поляризации в кристаллах семейства лангасита было исследовано в работах [1, 29, 38, 88, 90]. Было установлено, что угол вращения плоскости поляризации света уменьшается с увеличением длины волны (таблица 15, рисунок 19), при этом удельное вращение плоскости поляризации лангасита меньше, чем лангатата [38, 88, 90].

Таблица 15 – Вращение плоскости поляризации в кристалле ЛГС [1, 29].

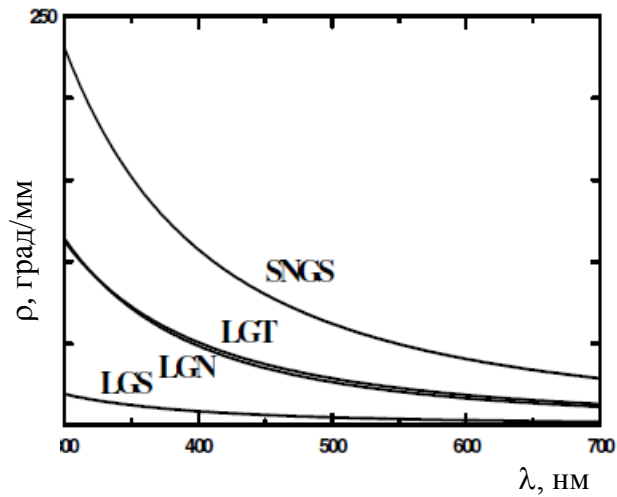
Длина волны света, мкм	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,6328
Поворот плоскости поляризации, град/мм	21,4	12,6	9,6	7,2	5,8	4	3,6	3,3



a)



б)



в)

Рисунок 19 - Вращение плоскости поляризации кристаллов семейства лангасита в зависимости от длины волны:

а) LGS - $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$; LGT – $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$; LGN - $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ - собственные данные по вращению плоскости поляризации, полученные авторами [38];

Kaminskii LGS - сравнительные данные по вращению плоскости поляризации лангасита, взятые авторами [38] из литературы

б) 1 – $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$; 2 - $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$; 3 - $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$; 4 - $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$; 5 - $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$; 6 – SiO_2 [88]

в) LGS - $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$; LGT – $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$; LGN - $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$; SNGS - $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ [90]

Численные данные по вращению плоскости поляризации кристаллов, представлены только в работах [1, 29], в остальных работах приводятся графики. Лангасит и лангатат вращают плоскость поляризации по часовой стрелке, т.е. являются **правовращающими** [38, 88, 90].

1.4. Люминесцентные свойства

С момента появления первого твердотельного лазера в 1961 году ведутся работы по поиску и созданию генерирующих соединений с заданными свойствами, по расширению частотного и энергетического диапазонов стимулированного излучения (**СИ**). Одним из направлений повышения эффективности генерации СИ является создание разупорядоченных соединений на основе кристаллов: твердых растворов, нестехиометрических фаз или путем введения разновалентных катионов в октаэдрические и тетраэдрические позиции кристаллической решетки [1]. Такие соединения характеризуются следующими свойствами [1]:

- 1) Полосы люминесценции остаются неоднородно уширенными при любых температурах в отличие от полос люминесценции в упорядоченных кристаллических средах;
- 2) В отличие от неодимовых стекол они характеризуются удовлетворительными теплопроводностными и нелинейно-оптическими характеристиками.

Одной из групп таких перспективных разупорядоченных соединений являются Са-галлогерманаты, в частности, лангасит и лангатат.

Для генерации стимулированного излучения необходимо, чтобы в среде содержались квантовые осцилляторы, которые могут находиться на разных энергетических уровнях, переход между которыми сопровождается излучением или поглощением света. Такие квантовые осцилляторы, обеспечивающие необходимую систему уровней, называются активаторами. Активаторами могут быть как ионы, входящие в химическую формулу соединения, или собственные точечные дефекты, так и ионы, вводимые в кристалл в виде примесей. [34, 91]

1.4.1 Люминесценция нелегированных кристаллов

Люминесцентная спектроскопия является методом исследования структуры кристаллов, в том числе дефектной. Использование высокоэнергетических источников, таких как быстрые электроны, γ -частицы, рентгеновское излучение приводит к возбуждению самой решетки. Излучение в таком случае наблюдается в ультрафиолетовом или видимом диапазонах длин волн. Энергия может передаваться и другим активаторам. [91] Кроме того, возможно прямое возбуждение собственных дефектов и их комплексов. [91]

Люминесценцию удалось получить в нелегированных кристаллах лангатата [92, 93] и лангасита [24, 93]. В таблице 16 представлены условия возбуждения люминесценции, а так же предположительная природа центров люминесценции.

Таблица 16 – Люминесцентные свойства нелегированных кристаллов лангасита и лангатата

Кристалл	t , К	Данные об источнике возбуждения	Пики люм., нм	Предположительная природа центров	Ист.
ЛГС	8	Синхротронное излучение	420	Рекомбинация собственных ловушек	[93]
			500	Дефекты решетки	
	-	α -излучение (^{241}Am 4 МБк; 5,5 МэВ)	320	Самозахват или захват экситонов	[24]
			380	F^+	
			485	-	
			610	-	
	-	УФ на длине волны (нм) соответственно 205, 280, 260	310, 370, 480	-	
ЛГТ	8	Синхротронное излучение	410	Привнесенные центры	[93]
			460	Аннигиляция собственных ловушек	
	95	Третья гармоника ($\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм) лазера	364, 404, 424, 444, 484	-	[92]
	300	YAG:Nd ³⁺	380, 420, 440, 460, 500	-	

1.4.2 Люминесценция легированных кристаллов

В лазерах, рабочим телом которых являются ионные кристаллы, специально вводимые примеси – ионы-активаторы, как правило, должны слабо взаимодействовать с кристаллическим полем с тем, чтобы избежать расщепления и размытия энергетических уровней и уширения линий люминесценции иона-активатора. К подобным элементам относятся ионы с

недостроенными внутренними валентными оболочками группы переходных металлов и редкоземельные элементы (лантаниды и актиниды) [34]

Однако, в случае переходных металлов сами оптические переходы формируются с участием кристаллического поля. В этом случае существенно возрастают требования к совершенству структуры кристаллов, так как возможно искажение кристаллического поля присутствием дефектов структуры и полей упругих напряжений [34]. Использование актинидов ограничено в силу их радиоактивности. Воздействие кристаллического поля и его искажений в случае легирования лантанидами не столь велико, как в случае переходных металлов, однако и в этом случае несовершенство кристалла может приводить к уширению линий люминесценции [34]. С другой стороны, этот эффект может быть полезным в случае использования ЛГС или ЛГТ в качестве широкополосного лазера для возбуждения излучения в светодиодах: уширение полос поглощения РЗЭ в результате локальных искажений кристаллического поля приводит к более оптимальному соответствию линий поглощения РЗЭ и свечения подложки. [94]

В кристаллах лангасита и лангатата, легированных как самым распространенным активаторами – Nd^{3+} и Cr^{3+} [1, 16, 95, 96], Ho^{3+} [17], Er^{3+} [97], так и другими лантаноидами, в частности, Eu^{3+} [18], Dy^{3+} [98], Sm^{3+} [19], в том числе совместно Er^{3+} и Yb^{3+} [20], наблюдалась люминесценция как в ближней инфракрасной, так и в видимой областях спектра (таблица 17).

Данные, представленные в таблице 17 свидетельствуют о том, что легированные кристаллы лангасита и лангатата люминесцируют при различных длинах волн в видимом диапазоне спектра, а так же в ИК области. Возможность получения кристаллов без полос поглощения во всем диапазоне прозрачности вместе с достаточной технологичностью, делают ЛГС и ЛГТ перспективными лазерными материалами.

1.5 Заключение по Главе 1

Анализ работ по изучаемой теме показывает следующее:

1) Определение состава кристаллов семейства лангасита, а также исследование их дефектной структуры является непростой задачей. Кристаллы семейства лангасита характеризуются сложным строением с наличием в структуре пустот; позиций, в которых статистически распределены разновалентные ионы, а также ионов переходных элементов.

В полученных кристаллах наблюдались все виды дефектов, характерные для применявшихся методов, в частности, в случае кристаллов, выращиваемых методом Чохральского это включения, эффект грани, секториальная неоднородность, дислокации и блочность. В кристаллах показана возможность наличия вакансий каждого элемента, антиструктурные дефекты, а также вхождение материала тигля и неконтролируемые примеси.

Таблица 17 - Люминесценция в легированных кристаллах лангасита и лангатата

Кристалл	Легирование	Возбуждение	Излучение		Ист.
			Цвет	Длина волны люм., нм	
ЛГС	Ho ³⁺ (1 мол.%)	$\lambda=450$ нм, комнатная температура	зеленый	547	[17]
			красный	644	
			красный	748	
	Eu ³⁺ (5%)	Хе лампа	красный	не указано	[18]
	Nd ³⁺	не указано	-	1056,1	[94]
		лазерный диод	-	1064	[16]
	Cr ³⁺ (1 ат.%) и Nd ³⁺ (5 ат.%)	He-Ne лазер, $\lambda=633$ нм, $t=77$ К	-	~900	[96]
			-	~1060	
	Er ³⁺	Хе лампа, $\lambda=378$ нм	зеленый	510-570 (самый интенсивный при 550)	[97]
	Dy ³⁺	$\lambda=390$ нм	синий	479	[98]
			синий	489	
			желтый	самый интенсивный при 576	
			красный	662	
			красный	754	
ЛГТ	Er ³⁺ , Yb ³⁺	лазерный диод JOLD-200-CABN-4A или Хе-Hg лампа	зеленый	525	[20]
			зеленый	550	
			красный	660	
	Sm ³⁺	лазерный диод InGaN/GaN	зеленый	550	[19]
			красный	600	
	Eu ³⁺ (3%)	Хе лампа	красный	646	[18]
			красный	не указано	

2) Данные, представленные в литературе, показывают, что условия получения и послеростовой обработки лангатата влияют на его оптические свойства. Как правило, бесцветные кристаллы лангасита и лангатата получают в бескислородной атмосфере. Окрашенные кристаллы получают при выращивании с добавлением кислорода. К снижению интенсивности окраски приводит отжиг кристаллов в атмосферах аргона или в вакууме. Возникновение оранжевой окраски обусловлено наличием полосы поглощения в области $\sim 480\text{-}500$ нм. Исследование легированных кристаллов лангасита показало возможность существования корреляции между полосами поглощения в видимой области с недостатком галлия или кремния, а спектры оптического пропускания кристаллов, подвергнутых изотермическому отжигу, могут свидетельствовать о связи полос поглощения с вакансиями кислорода и лантана. **Анализ литературных данных по спектрам оптического пропускания лангасита и лангатата показал, что природа полос поглощения этих кристаллов практически не объяснена.**

3) Ограничения применения кристаллов в областях лазерной и нелинейной оптики, имеющиеся на сегодняшний день, связаны с несовершенством технологии получения кристаллов.

4) Систематические исследования оптических свойств лангатата с учетом как условий выращивания, так и особенностей самого кристалла на настоящий момент в литературных источниках не обнаружены.

5) Лантан-галлиевый танталат является перспективным материалом для применения оптике, в частности, для генерации лазерного излучения, для создания параметрических квантовых генераторов, для генерации второй гармоники.

2 Оптическая однородность кристаллов лангатата

В данной работе проводились исследования оптической однородности образцов кристаллов лангатата, выращенных в компании ОАО «Фомос-Материалс».

Кристаллы выращивались из шихты стехиометрического состава методом Чохральского в Ir-тиглях в атмосферах аргона (Ar) и аргона с кислородом ($\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$), ($\text{Ar}+(\leq 2\%)\text{O}_2$).

Примесный состав кристаллов лангатата определялся методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-BM2 (JEOL, Япония), количественная оценка проводилась на микроденситометре MDM6 (Joyce Loebel, Великобритания). Содержание неконтролируемых примесей не превышало 0,00008%.

Оптическая однородность кристаллов определяет однородность оптических свойств в объеме кристаллов. Неоднородность оптических свойств, а также оптические аномалии могут проявляться в процессе выращивания и послеростовых обработок кристаллов из-за несовершенства технологий получения, и являются прямым следствием структурной неоднородности [34, 99-105].

Для исследования оптической однородности используют следующие методы:

- оптическая микроскопия [99, 101];
- спектроскопические методы [104, 105];
- интерферометрический метод [34, 100];
- поляризационно-оптический метод [34, 103];
- прямые измерение показателей преломления [99].

Важнейшим методом исследования, позволяющим получать информацию о том, как устроено вещество на уровне отдельных химических элементов при объединении их в твердые тела, дает метод спектроскопии в оптическом и ближнем ультрафиолетовом (УФ) и инфракрасном (ИК) диапазонах длин волн, так как большая часть структурно-организованной материи (крупнее атомов) резонансно взаимодействует с электромагнитным полем преимущественно в оптическом диапазоне частот [104, 105]. Понимание причин изменения оптических характеристик и возникновения оптических неоднородностей, выявление связи между условиями выращивания кристаллов, особенностями структуры и свойствами позволяет достигнуть однородности кристаллов и оптимизировать свойства для конкретных применений [102].

Все основные исследования оптических характеристик кристаллов проводились в данной работе в аккредитованной испытательной лаборатории МУИЛ ППМиД «Монокристаллы и заготовка на их основе», аккредитованной с 2001 г. по настоящее время в Ассоциации Аналитических центров «Аналитика», полноправного члена и участника Соглашений о

взаимном признании ILAC и APLAC (Аттестат аккредитации № AAC.A.00038 действителен до 06.02.2020), на ежегодно поверяемом оборудовании, внесенном в Госреестр, по аттестованным методикам выполнения измерений (**МВИ**) с подтвержденной достоверностью результатов, для этого использовались аттестованные стандартные образцы предприятия (**СОП**):

- Оптическая микроскопия

Метод оптической микроскопии использовался для наблюдения различных дефектов кристалла: трещин, пузырей, включений посторонних фаз. Исследования проводились оптическим микроскопе Carl Zeiss Axio Imager M1m в проходящем неполяризованном и поляризованном свете.

- Оптическая спектроскопия

Спектры пропускания кристаллов были получены

- при температуре $t=300$ К в диапазонах (185 – 3300) нм на спектрофотометре Cary-5000 UV-VIS-NIR в соответствии с аттестованной методикой выполнения измерений «Материалы оптические. МВИ показателя ослабления» (Свидетельство № 448/156500 от 12.07.2001, выдано Ростест-Москва; актуализирована в соответствии с РМГ 61-2010, МИ 3269 – 2010 и ГОСТ 8.010-2013 и переработана в виде стандарта предприятия (**СП**) в 2016 г.) и (2 – 10) мкм на спектрофотометре Bruker IFS 66 XS;

- при температуре $t=80$ К в диапазоне (200-700) нм на спектрофотометре Jasco V660, при этом образцы помещались в оптический вакуумный криостат JanisVPF-800. Основные характеристики спектрофотометров представлены в таблице 18.

- Интерферометрия

Интерферометрическим методом оценивалась оптическая однородность на интерферометре ИФ-77 в соответствии с аттестованной методикой выполнения измерений «Материалы оптические. МВИ отклонений от плоскостности пластин от 0,1 до 0,5 интерференционной полосы» (Свидетельство ВНИИМС от 03.2000, актуализирована в соответствии с РМГ 61-2010, МИ 3269 – 2010 и ГОСТ 8.010-2013 и переработана в виде СП в 2016 г.). При использовании источника света с длиной волны $\lambda = 0,63$ мкм показатель точности составляет $\Delta = \pm 0,04$ инт. полосы или 0,012 мкм.

- Поляризационно-оптический метод

Исследования остаточного светового потока (**ОСП**) и гиротропии проводились на испытательном комплексе ИК ЭОЭ-1 (длина волны излучения: 0,63 мкм; диаметр пучка лазерного излучения – 0,5 мм) в соответствии с аттестованной МВИ «Элементы электрооптические. МВИ коэффициента эллиптичности поляризации пучка лазерного излучения, прошедшего через оптический элемент» (Свидетельство № 448/156502 от 12.07.2001,

Таблица 18 – Основные характеристики спектрофотометров, использованных в данной работе

Параметр	Спектрофотометр			
	Cary-5000 UV-VIS-NIR		Jasco V660	Bruker IFS 66 XS
Производитель	Varian, Австралия		JASCO, Япония	Bruker, Германия
Схема	двулучевая		двулучевая	
Источники	вольфрам-галогеновый, дейтериевый и калибровочная ртутная лампа		дейтериевая и галогенная лампа, детектор	
Детекторы	ФЭУ R928 и электротермостатированный PbS		ФЭУ	
Ширина спектральной щели	0,01-5 нм с шагом 0,01 нм		0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5; 10 нм	
Разрешение				не хуже чем 0,25 см ⁻¹ .
Рабочий диапазон, нм	175-3300		187 - 900	2000-10000
Метрологические характеристики	Показатель точности		Точность	
	τ, отн. ед.	Δ, %	α, отн ед.	
	<0,1	7	(0-0,5)	±0,003
	0,1÷0,9	1	(0,5-1)	±0,002
	> 0,9	0,7	T, %	± 0,3

выдано Ростест-Москва; актуализирована в соответствии с РМГ 61-2010, МИ 3269 – 2010 и ГОСТ 8.010-2013 и переработана в виде СП в 2017 г.). Показатель точности составляет $\Delta = \pm 13\%$.

- Исследование показателей преломления методом призмы

Испытания образцов проводились на гониометре-спектрометре ГС-2 в соответствии с аттестованной МВИ «МВИ Показателя преломления в видимой области спектра гониометрическим методом» (Свидетельство № 1/99 от 14.04.1999, выдано Госстандартом России; актуализирована в соответствии с РМГ 61-2010, МИ 3269 – 2010 и ГОСТ 8.010-2013 и переработана в виде СП в 2013 г.). Показатель точности при измерении углов составляет $\Delta = \pm 8''$, при измерении показателя преломления обыкновенной волны $\Delta = \pm 3 \cdot 10^{-4}$ (0,01%), при измерении показателя преломления необыкновенной волны $\Delta = \pm 4 \cdot 10^{-4}$ (0,02%).

2.1 Влияние атмосферы выращивания на оптическую однородность кристаллов лангатата

В случае кристаллов лангатата в силу узкой области гомогенности (рисунок 5, Глава 1) определяющим параметром, влияющим на оптическое качество кристаллов, является атмосфера выращивания.

В связи с этим, в данной работе проводилось исследование влияния атмосферы выращивания (Ag и $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$) на оптические свойства лангатата и их однородность. Испытания проводились на образцах Z-срезов (Z – оптическая ось) и X-срезов (X - полярная ось).

Кристаллы, полученные в условиях разных атмосфер, различаются по окраске. Кристаллы, полученные в атмосфере Ag практически бесцветны, а полученные в атмосфере $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$ - имеют ярко оранжевую окраску (рисунок 20). В первую очередь однородность образцов, вырезанных из этих кристаллов, была изучена методом оптической микроскопии.

2.1.1 Исследование микроструктуры образцов кристаллов методом микроскопии

При исследовании дефектной микроструктуры образцов в **неполяризованном проходящем свете** на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Imager наблюдались дефекты в виде «мелких» непрозрачных включений разнообразных форм (рисунок 21), полосчатая структура (рисунок 22). Включения наблюдались в кристаллах, полученных в иридиевых тиглях, независимо от атмосферы выращивания. По литературным данным [42] подобные



а)



б)

Рисунок 20 – Кристаллы лангатата, полученные в разных атмосферах: $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$ (а), Ar (б)

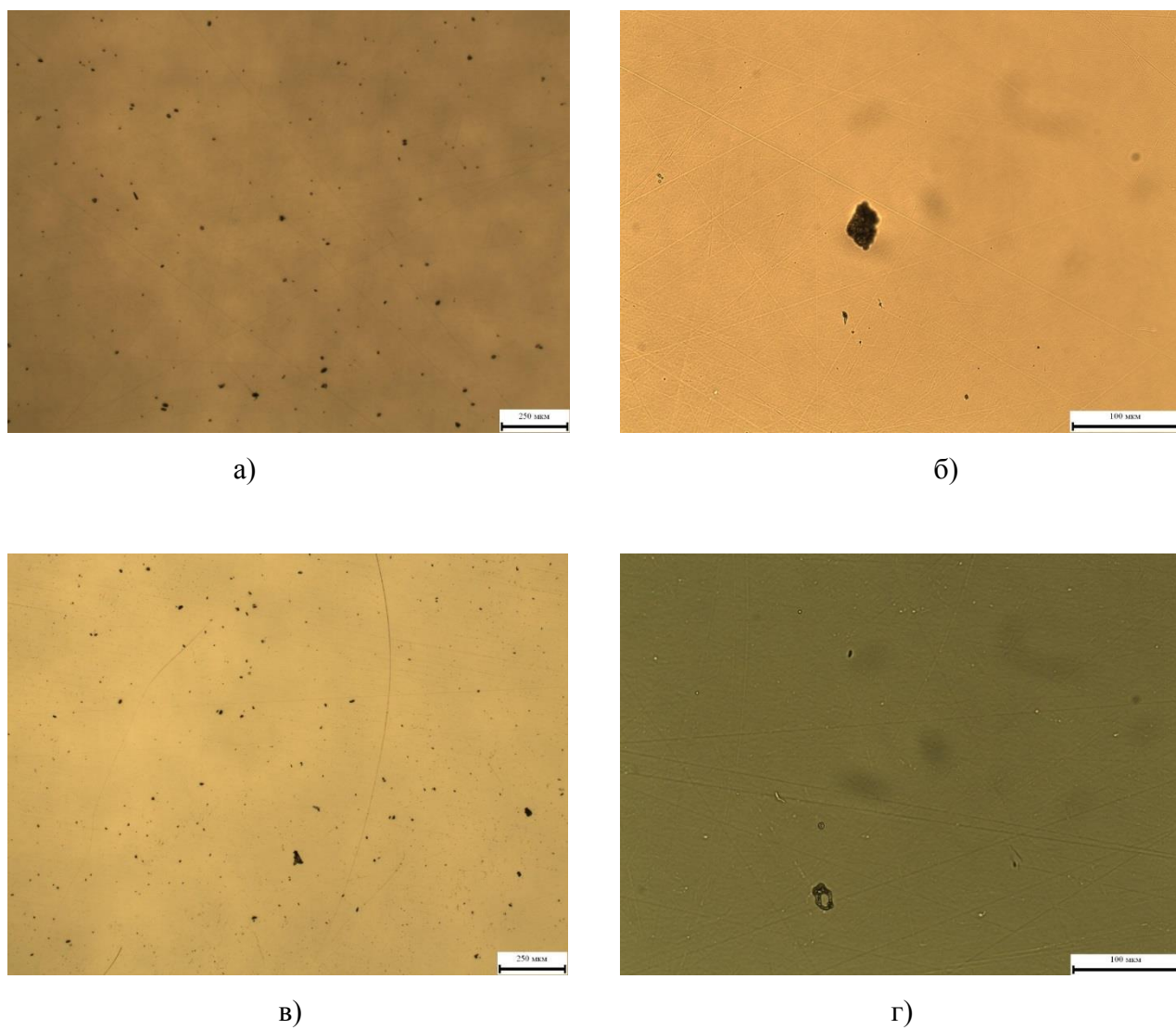


Рисунок 21 – Дефекты в образцах **X-срезов** кристаллов лангатата, полученных в разных атмосферах, при наблюдении в отраженном свете: Ar (а), Ar+(2%)O₂ (в); и в проходящем свете: Ar (б), Ar+(2%)O₂ (г)

включения наблюдались в кристаллах семейства лангасита при выращивании в иридиевых тиглях. По мнению авторов, они являются частицами иридия. При исследовании некоторых образцов, полученных из кристаллов, выращенных в атмосфере $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$, наблюдалась полосчатая структура (рисунок 22), в то время, как в кристаллах, полученных в атмосфере Ag (рисунок 22, в) подобная полосчатая структура не обнаружена. Данная полосчатая структура, по литературным данным [15, 57], скорее всего, может являться полосами роста.

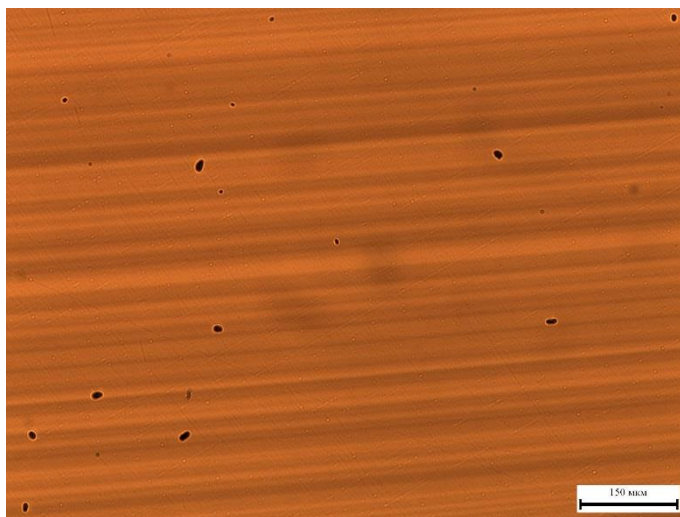
В неполяризованном сходящемся свете конусы Тиндаля в образцах не наблюдались, что свидетельствует об отсутствии рассеивающих центров в значительных концентрациях.

При исследованиях **в параллельном пучке поляризованного света при скрещенных поляризаторах** на образцах Z-среза кристаллов как выращенных в аргоне, так и с добавлением кислорода, наблюдались коноскопические фигуры в виде креста, окруженного изохроматическими кольцами. Однако ветви черного креста не доходили до центра фигуры, а на месте их пересечения оказывалось цветное пятно (рисунок 23, а). При вращении поляризатора или столика микроскопа погасания не наступало, при этом наблюдалось изменение окраски в центральной области. Это свидетельствует о том, что кристалл является оптически активным [105-108] – плоскость поляризации электромагнитных волн, вышедших из поляризатора и прошедших через образец лангасата, повернулась на некий угол. Для определения знака вращения использовался следующий метод [102] - если при вращении анализатора по часовой стрелке интерференционная окраска центрального пятна изменяется в порядке последовательности цветов спектра от красного к фиолетовому (красный – оранжевый – желтый – зеленый – голубой – синий – фиолетовый), то исследуемый кристалл правовращающий, если в обратном порядке, то левовращающий. Характерное изменение окраски центрального пятна образца лангасата при вращении анализатора представлено на рисунок 23, б. Видно (рисунок 23), что окраска центрального пятна бледна и ненасыщенна. Это объясняется следующим образом: видимая интенсивность света, прошедшего через систему анализатор-кристалл-поляризатор, в случаях скрещенного (I_x) и параллельного ($I_{||}$) положения поляризатора и анализатора описывается, соответственно, соотношениями [102]:

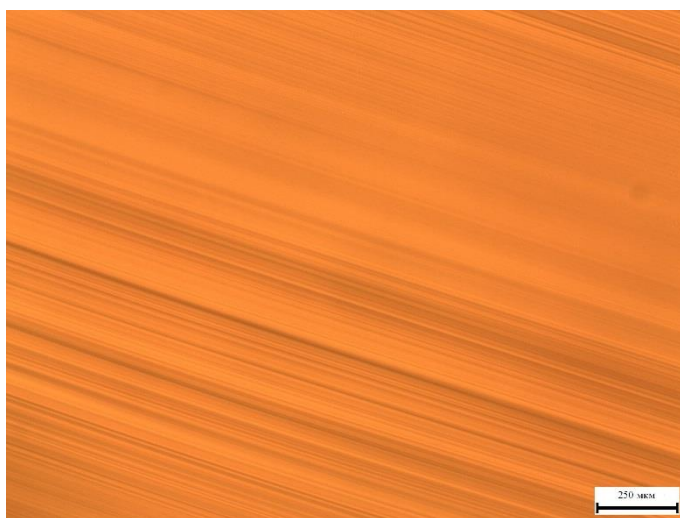
$$I_x = I_0 \sin^2(2\varphi) \sin^2 \frac{\pi d(n_1 - n_2)}{\lambda} \quad (12)$$

$$I_{||} = I_0 \left[1 - \sin^2(2\varphi) \sin^2 \frac{\pi d(n_1 - n_2)}{\lambda} \right] \quad (13)$$

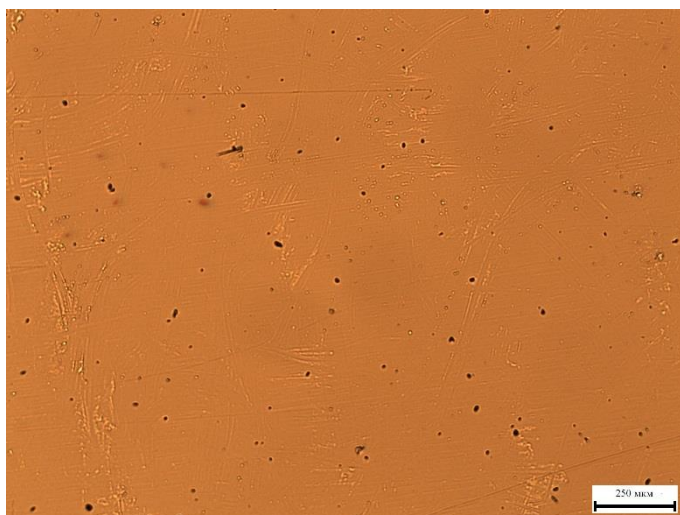
где φ - угол, образуемый плоскостью световых колебаний в поляризаторе с одним из направлений колебаний внутри кристалла; n_1 и n_2 – показатели преломления двух волн,



а)



б)



в)

Рисунок 22 – Дефекты в образцах **Z-срезов** кристаллах лангатата, полученных в разных атмосферах, исследования в проходящем свете: (а, б) $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, при различном увеличении; (в) Ar

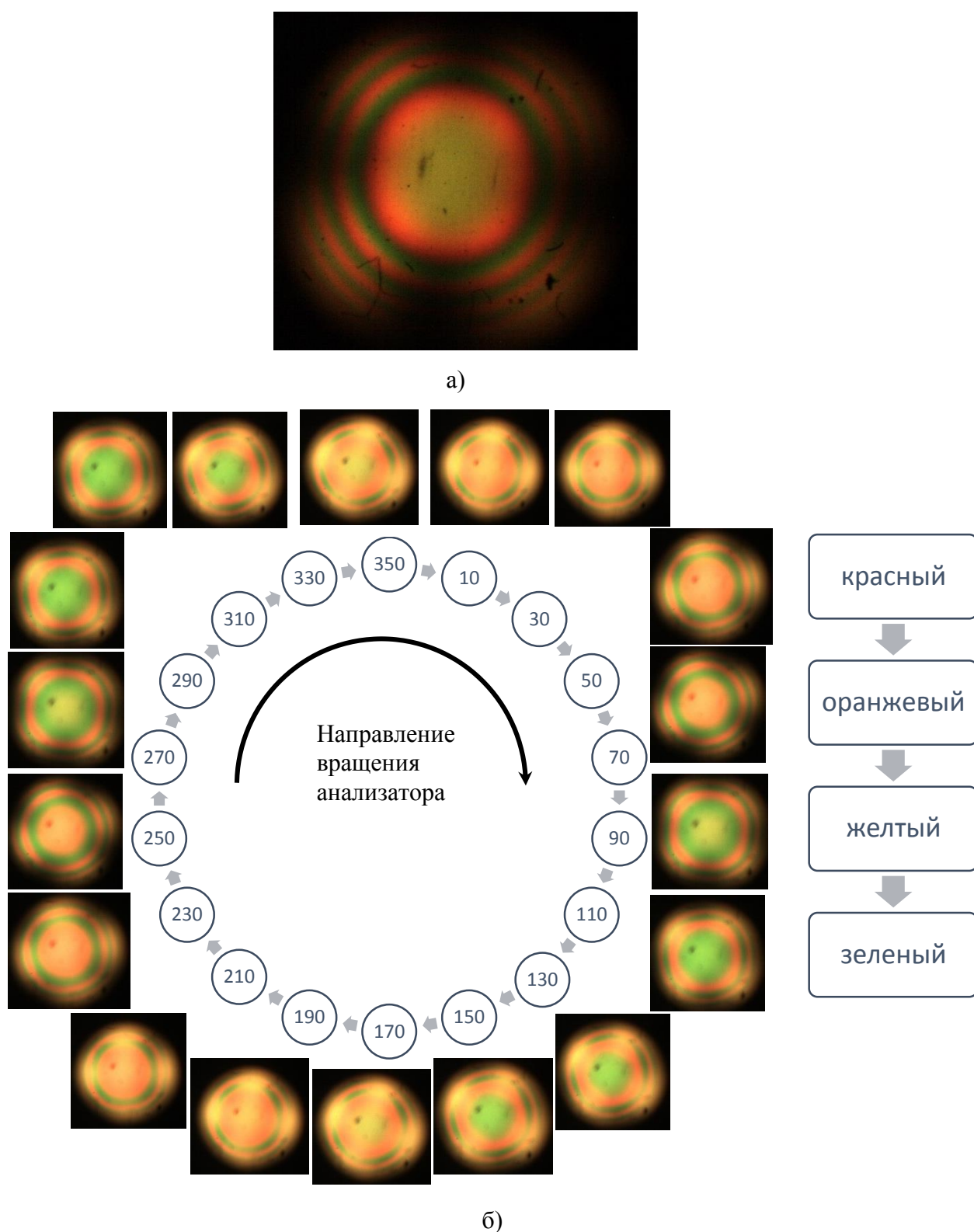


Рисунок 23 – Характерные коноскопические фигуры в кристаллах лангата Z-среза:
 коноскопическая картина фигура в скрещенных анализаторах (а),
 изменение окраски центрального пятна коноскопической фигуры при вращении анализатора (б)

распространяющихся внутри кристалла; λ - длина волны проходящего света; I_0 – исходная интенсивность света, d -толщина образца.

Из (12) и (13) следует, что в случае скрещенных поляризаторов, максимальная интенсивность прошедшего света достигается для длин волн с разностью хода Γ , определяемой соотношением

$$\Gamma = d (n_1 - n_2) \lambda = m \lambda \quad (14)$$

где m – любое целое число.

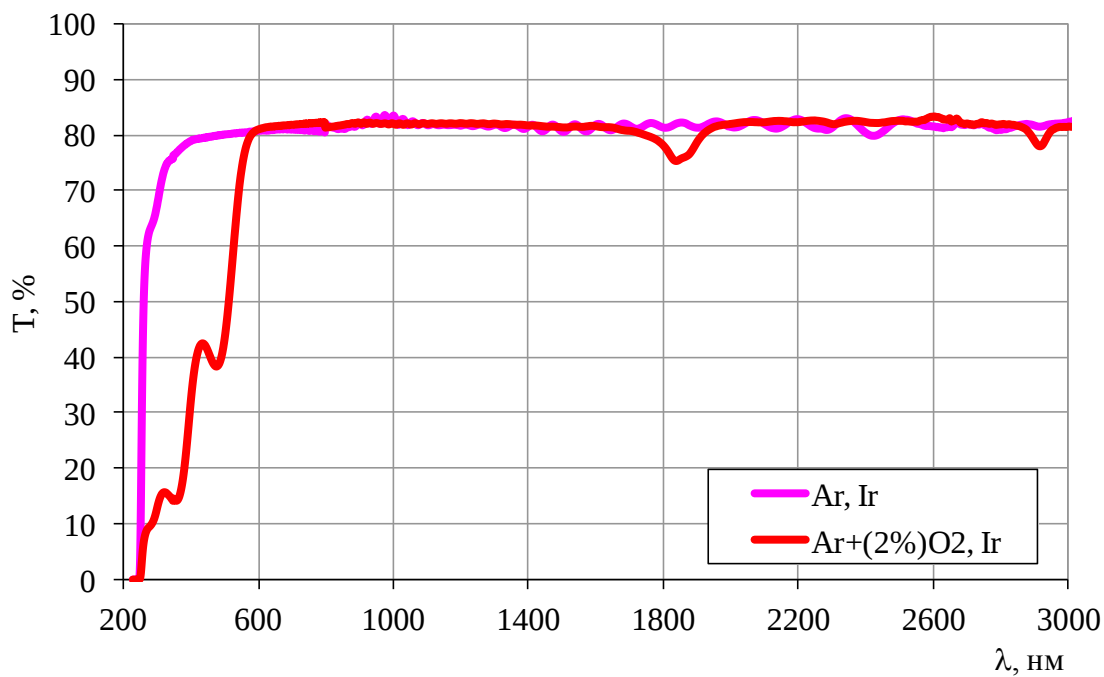
А минимальная, то есть равная нулю, в случае двух длин волн с разностью хода, определяемого соотношением:

$$\Gamma = d (n_1 - n_2) \lambda = (m + 1/2) \lambda \quad (15)$$

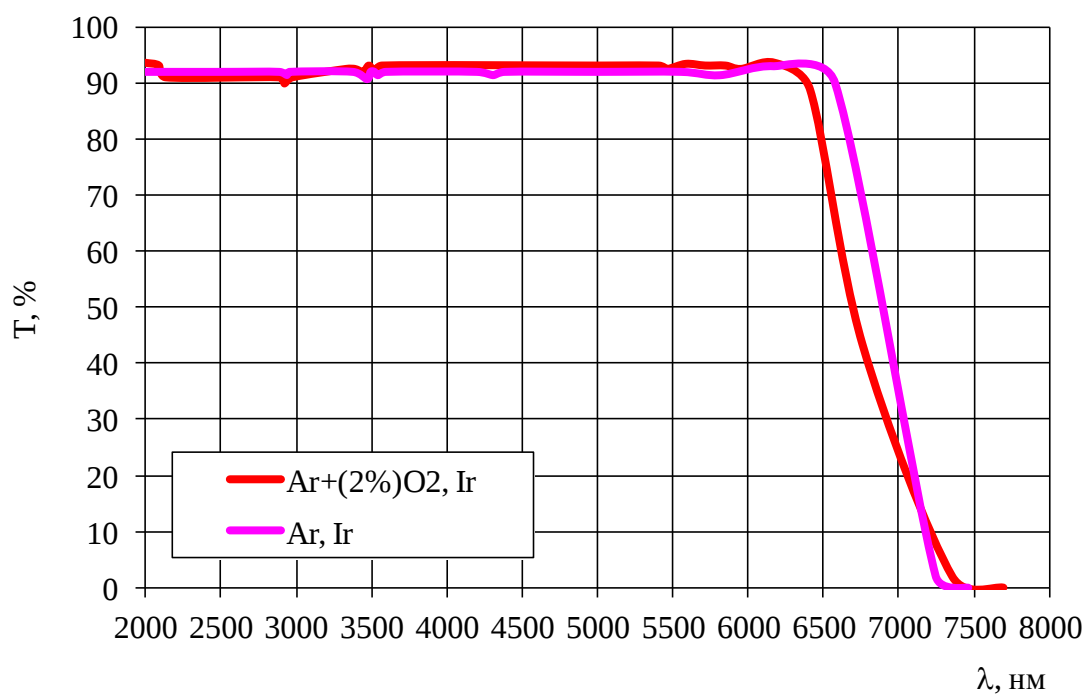
С ростом разности хода увеличивается число длин волн, удовлетворяющих условиям (14) и (15), то есть области поглощения и пропускания в спектрах интерференции сужаются, что приводит снижению насыщенности цвета центрального пятна. Таким образом, бледная окраска центрального пятна образца, представленного на рисунке 23, связана с высокой разностью хода длин волн, распространяющихся через него. Высокая разность хода обусловлена толщиной образца. Хотя окраска и ненасыщенна, однако, смена интерференционной окраски центрального пятна от красного к оранжевому, желтому и зеленому при повороте анализатора по часовой стрелке определенно позволяет установить, что **все исследованные образцы являются правовращающими**, независимо от атмосферы выращивания. Полученные данные согласуются с результатами, представленными в [35, 87, 90].

2.1.2 Исследования оптической однородности образцов кристаллов методом оптической спектроскопии

Для оценки интенсивности окрашивания и характера спектров пропускания (T , %) применялся **метод оптической спектроскопии**. Исследовались образцы кристаллов, вырезанные перпендикулярно оптической оси (Z-срезы) и перпендикулярно полярной оси (X-срезы) толщиной (0,5-2,0) мм. Характерные спектры пропускания при $t=300$ К в области (250-3300) нм и (2000 – 8 000) нм для кристаллов, выращенных в разных атмосферах, представлены на рисунке 24, более подробные спектры в области 200 – 800 нм представлены на рисунке 25.



a)



б)

Рисунок 24 – Влияние атмосферы выращивания на спектры оптического пропускания кристаллов лангатата: (а) диапазон 250 – 3300 нм, (б) диапазон 2000 – 10000 нм

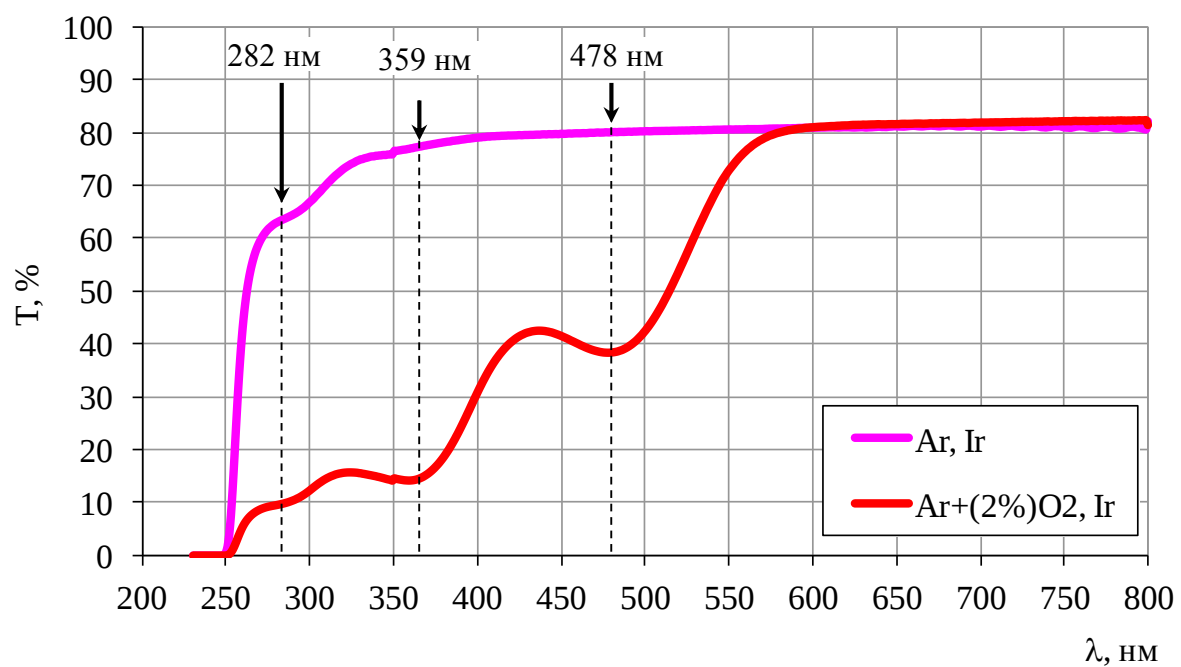


Рисунок 25 – Спектры пропускания кристаллов лангатата, полученных в разных атмосферах, в диапазоне 200 - 800 нм.

Полученные данные позволяют установить **область прозрачности лантан-галлиевого танталата: 0,25 - 7,3 мкм**.

Так как основные полосы поглощения кристаллов лангата находятся в области до 3500 нм, более подробное изучение спектров пропускания проводилось на спектрофотометре Cary – 5000.

Спектры пропускания кристаллов, полученных в разных атмосферах, имеют существенные отличия. Наиболее ярко выражены полосы поглощения в кристаллах, полученных в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, рисунок 24, 25. Наблюдаются полосы поглощения с максимумами $\lambda \sim 282$ нм, $\lambda \sim 359$ нм и $\lambda \sim 478$ нм, а так же $\lambda \sim 1800$ нм и $\lambda \sim 2920$ нм. Причем пик в области $\lambda \sim 1800$ нм является двойным с максимумами $\lambda \sim 1840$ нм и $\lambda \sim 1860$ нм, рисунок 24, а.

В зависимости от атмосферы выращивания кристаллов меняется интенсивность полос поглощения. Так, полоса поглощения на длине волны $\lambda \sim 478$ нм полностью исчезает для кристаллов, выращенных в аргоне. Интенсивность полос поглощения с максимумами $\lambda \sim 282$ нм и $\lambda \sim 359$ нм в кристаллах, выращенных в Ar, заметно меньше в сравнении с интенсивностью этих полос в кристалле, полученном в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, рисунок 25. Такая же закономерность изменения интенсивностей полос наблюдается и в инфракрасной области спектра, рисунок 24, б. Однако в инфракрасной области наблюдается очень сильная интерференция на всех пластинах толщиной $\sim (0,5-2,0)$ мм (рисунок 24 а). Подобная интерференция может быть, связана с наличием нарушенного слоя на поверхности образцов [109].

Были исследованы спектры пропускания на образцах Z-срезов толщиной $\sim (14-19)$ мм, рисунок 26. На спектрах пропускания образца, выращенного в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, дополнительно обнаружена полоса поглощения в инфракрасной области $\lambda \sim 1530$ нм, в то время как в кристаллах, полученных в атмосфере аргона, эта полоса отсутствует. В коротковолновой области спектра для кристаллов, выращенных в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, наблюдается сильное поглощение. Но, в тоже время, для кристаллов, выращенных в аргоне, наблюдаются полосы $\lambda \sim 282$ нм, $\lambda \sim 359$ нм и $\lambda \sim 460$ нм – это те же полосы поглощения, которые наблюдались в образцах кристаллов, полученных в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, толщиной ~ 1 мм (рисунок 25).

Полосы в инфракрасной области спектра, как правило, связывают с наличием функциональных групп органических и неорганических соединений [110, 111]. При этом, возбуждение основных состояний молекулярных колебаний возможно только свыше 2700 нм, а в ближнем ИК диапазоне (800-2500) нм наблюдаются вторичные колебания [110], преимущественно функциональных групп CH, NH и OH [110].

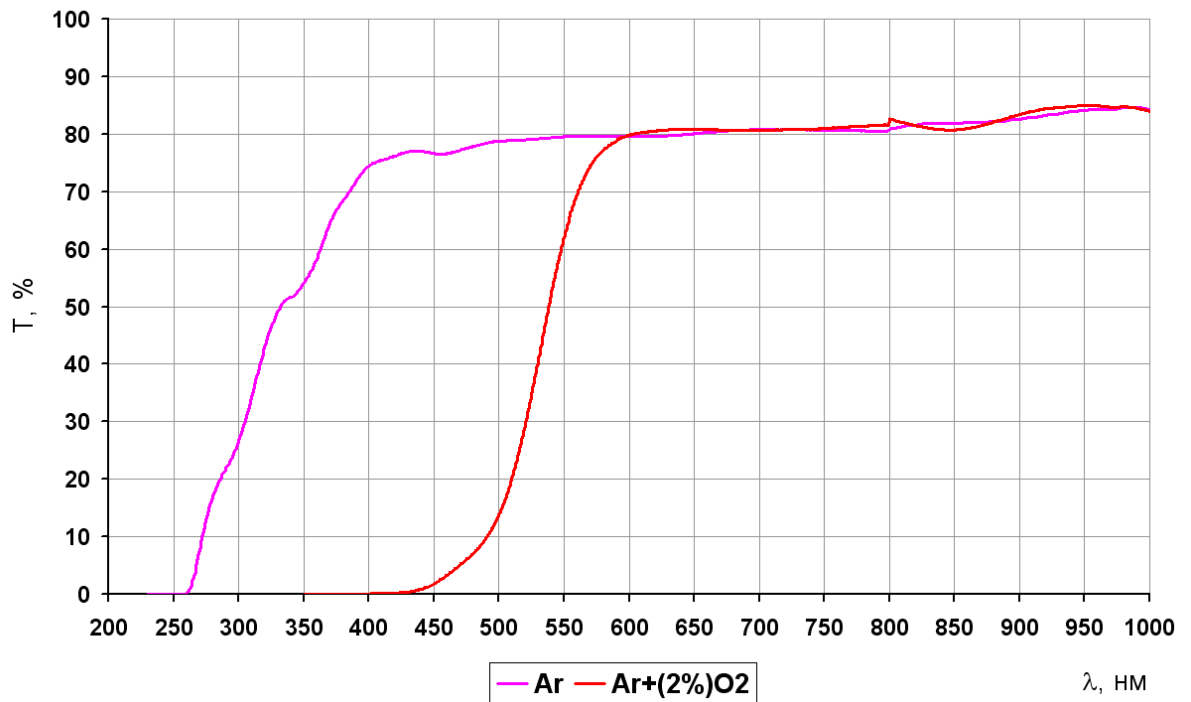
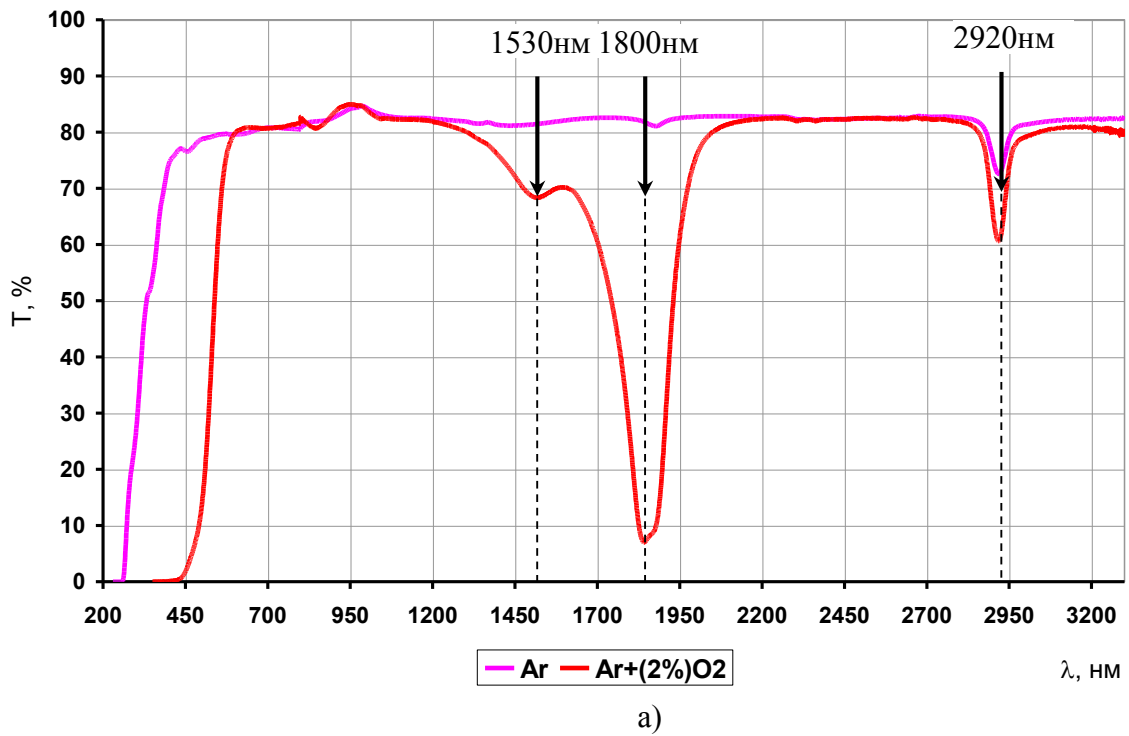


Рисунок 26 – Спектры пропускания образцов кристаллов лангатата толщиной 14-19 мм, выращенных в разных атмосферах, в диапазонах 200-3300 нм (а) и 200-1000 нм (б)

В области свыше 2700 нм на полученных нами спектрах пропускания наблюдается полоса поглощения в области 2920 нм (рисунок 26, а и 24, б). Гидроксильная группа ОН дает основную полосу поглощения на спектрах пропускания в диапазоне (2740-3125) нм [111], таким образом, полосу поглощения на 2920 нм можно приписать группе ОН, что соотносится с результатами, полученными в работе [61]. Максимумы полос поглощения, которые характерны для вторичных колебаний групп ОН, приходятся на области при 1940, 1450, 1190, 980, 850, 750 нм [112]. В связи с этим, полосы поглощения при 1530 и 1800 нм, вероятнее всего, так же могут быть приписаны группе ОН.

Вид края собственного поглощения кристаллов, выращенных в атмосфере Ar, позволяет оценить оптическую ширину запрещенной зоны с использованием построения Таука [113, 114]:

$$f(h\nu) = (\alpha h\nu)^r \quad (16)$$

где ν - частота света, см^{-1} , h – постоянная Планка, $h = 4,15 \cdot 10^{-15}$, эВ·с, r – степенной коэффициент, равный 2 в случае прямозонных материалов, к которым может быть отнесен лангитат [115], α - показатель поглощения, см^{-1} , рассчитываемый по формуле Бугера-Ламберта [116]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \cdot \lg(T) \quad (17)$$

где d – толщина образца, см; T – коэффициент пропускания, отн. ед.

Экстраполяция линейной части зависимости (16) к оси абсцисс (рисунок 27) позволяет оценить значение **оптической ширины запрещенной зоны, которая оказывается равной ~ 4,8 эВ** (при комнатной температуре).

Однако установленный при комнатной температуре край поглощения в ультрафиолетовой области обусловлен поглощением в области фундаментального поглощения (ФП). Для уточнения края поглощения были проведены измерения спектров пропускания при 80 К (рисунок 28). Спектры были получены для образцов, выращенных в аргоне, в связи с тем, что в этих кристаллах интенсивность полос поглощения мала в сравнении с кристаллами, выращенными в кислородсодержащей атмосфере. Видно (рисунок 28), что край области ФП смещается в коротковолновую область до 238 нм, **а ширина запрещенной зоны составит 5,1 эВ** (при температуре 80 К). На спектрах (рисунок 28) наблюдается дополнительная полоса поглощения при 255 нм. Анализ имеющихся литературных данных свидетельствует, что данная полоса на момент выполнения работы наблюдалась впервые.

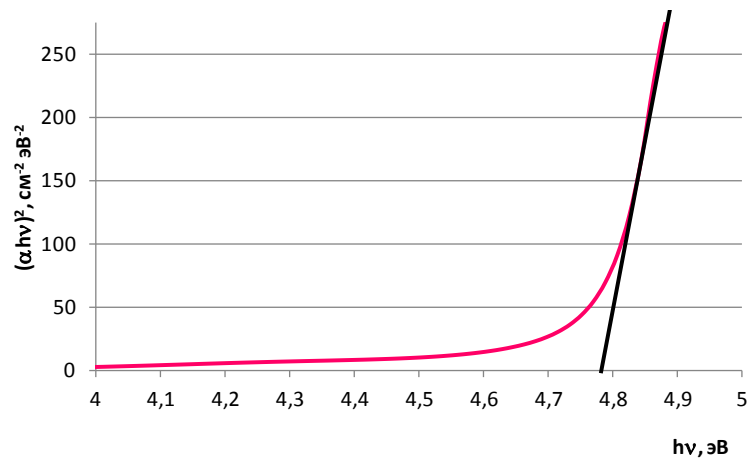
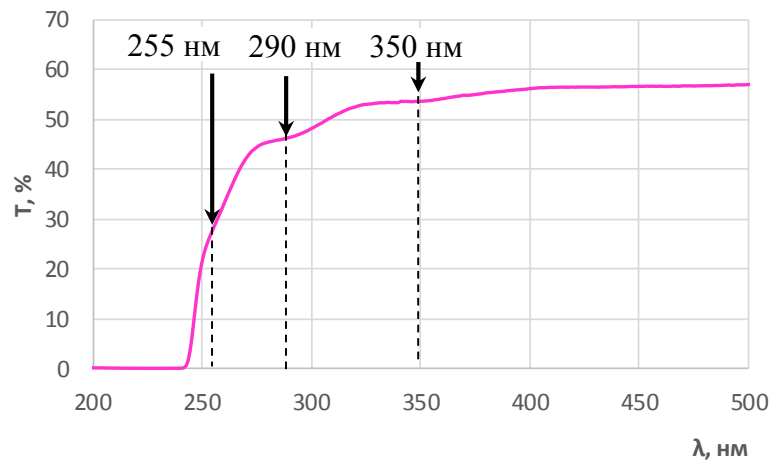
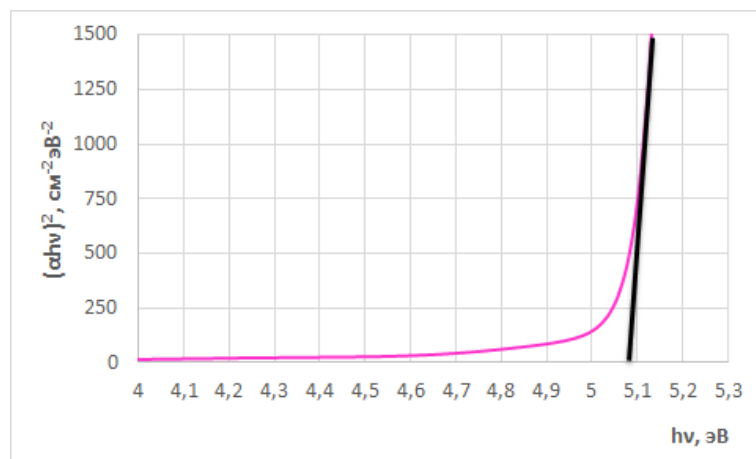


Рисунок 27 – Построение Таука для кристалла, выращенного в Ar (розовая линия) и экстраполяция линейной части зависимости к оси абсцисс (серая линия)



а)



б)

Рисунок 28 – Спектры поглощения кристаллов лангатата (а) и построение Таука (б) для кристаллов, выращенных в Ar, при $t=80\text{K}$

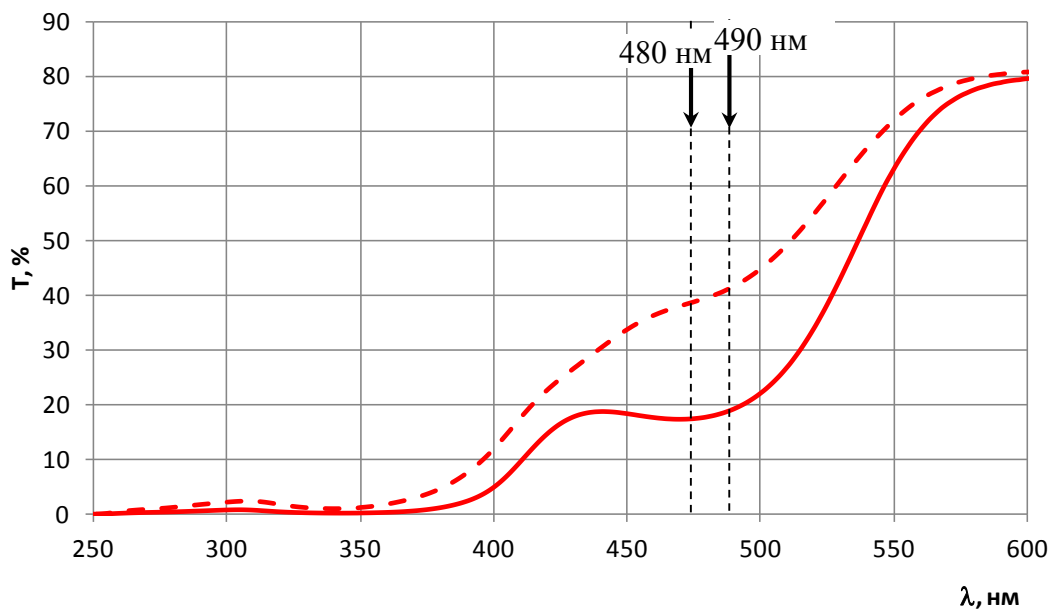
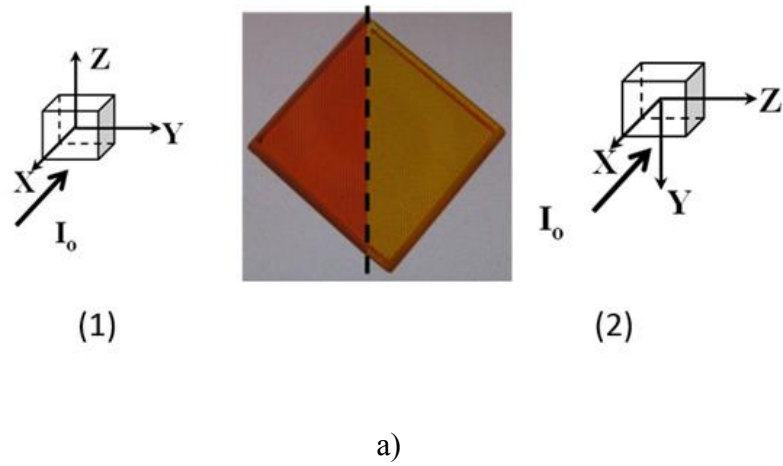
При наблюдении окрашенных образцов лангатата в виде кубиков, полученных в атмосфере $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$, в поляризованном свете наблюдалось изменение цвета при вращении образца (рисунок 29, а). Причем данный эффект был обнаружен в направлениях перпендикулярных оси Z, и отсутствовал вдоль оси Z. Это связано с тем, что прохождение света вдоль оптической оси характеризуется круговым сечением оптической индикатрисы радиусом N_o , и с изменением направления колебаний электрического вектора показатель преломления и поглощение света не меняются, а прохождение света в направлениях, перпендикулярных оптической оси, характеризуется эллиптическим сечением индикатрисы с полуосями N_o и N_e , и с изменением направления колебаний в этом случае наблюдается изменение поглощения света и, соответственно, окраски [117, 118].

Как было показано в [1], в некоторых кристаллах со структурой кальций-галлиевого германата может наблюдаться явление дихроизма – различное поглощение света в зависимости от его поляризации. Этот эффект является следствием анизотропии показателей поглощения, обусловленной симметрией структуры и образующих ее ионов [88]. В частности, дихроизм был обнаружен в кристаллах лангасита [1].

Дихроизм может возникать только в двулучепреломляющих кристаллах, при этом данный эффект тем ярче выражен, чем интенсивнее окрашен кристалл. Однако, наличие двупреломления и окраски самих по себе не является достаточными условиями для появления дихроизма, так же как и бесцветность двупреломляющего кристалла не свидетельствует об отсутствии дихроизма [119]. Дихроизм в окрашенных кристаллах может наблюдаться невооруженным глазом в проходящем неполяризованном свете при повороте образца вокруг луча зрения или при вращении кристалла в поляризованном проходящем свете, данный эффект проявляется в виде изменения цвета или интенсивности окраски [119, 120].

При исследованиях образцов методом спектрофотометрии явление дихроизма было обнаружено в кристаллах, выращенных в атмосфере $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$, уже в неполяризованном свете (рисунок 29, б). Видно, что в зависимости от угла поворота вокруг луча падения света интенсивность поглощения на полосе при $\lambda \sim 480$ нм изменяется более чем на 20%, а максимум полосы поглощения смещается на ~ 10 нм.

Наиболее ярко дихроизм проявляется при наблюдении в поляризованном свете [117, 119]. В связи с этим были проведены измерения спектров поглощения (α , см^{-1}) с использованием поляризатора. Для образца кристаллографического X-среза, выращенного в атмосфере $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$ были получены спектры пропускания при s- и p- поляризациях падающего света, в двух положениях образца: образец поворачивался на 90° вокруг оси падения света. Схема измерений и спектры пропускания представлена на рисунке 30..



б)

Рисунок 29 – Проявления дихроизма в кристаллах лангатата, выращенного в $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$:
 а) наблюдение дихроизма невооруженным глазом, при повороте кристалла относительно луча падения света; б) дихроизм в неполяризованном свете на спектрах пропускания (непрерывная линия – образец в исходном положении, штрих - пунктирная – с поворотом образца на 90° вокруг луча падения света)

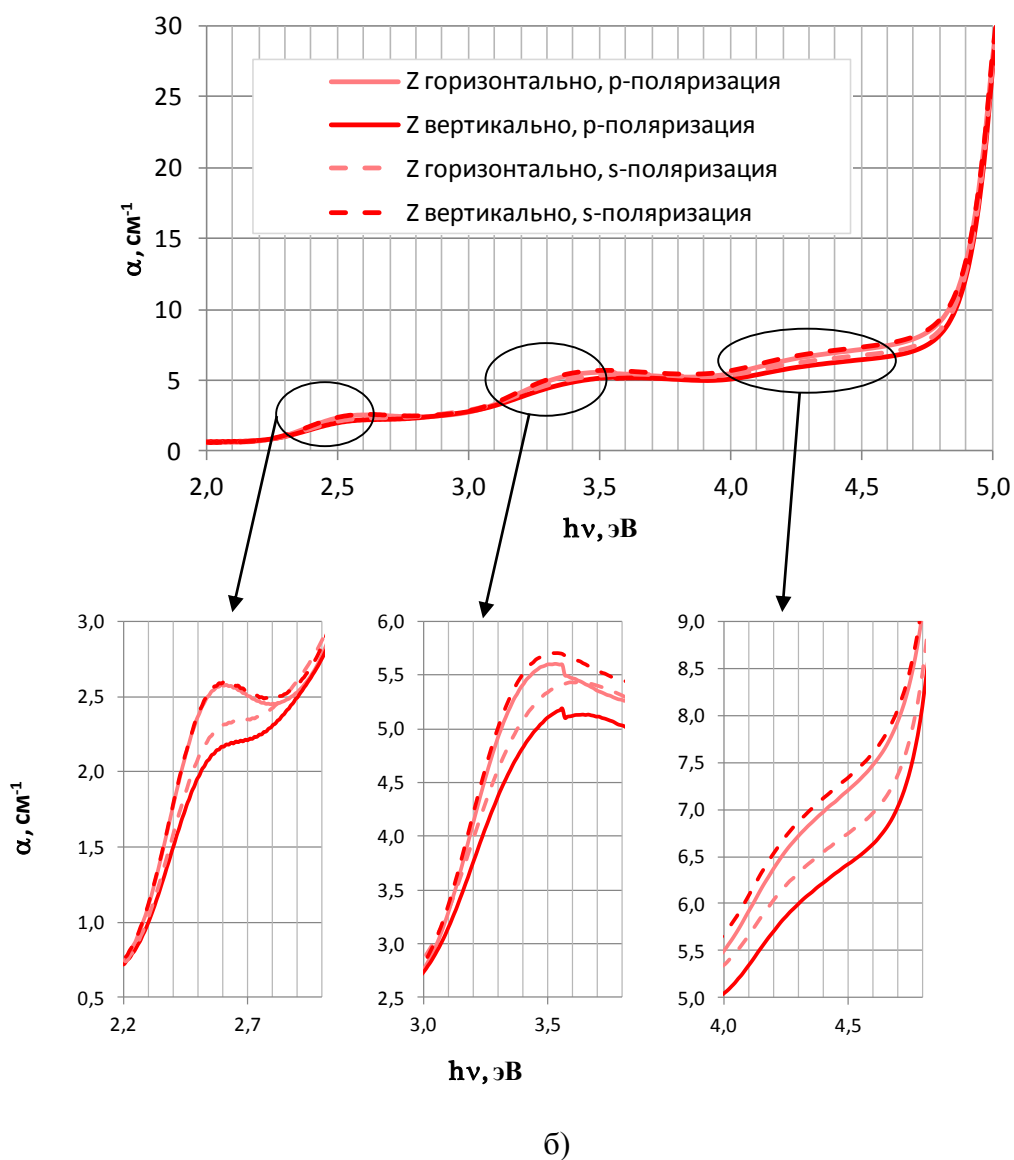
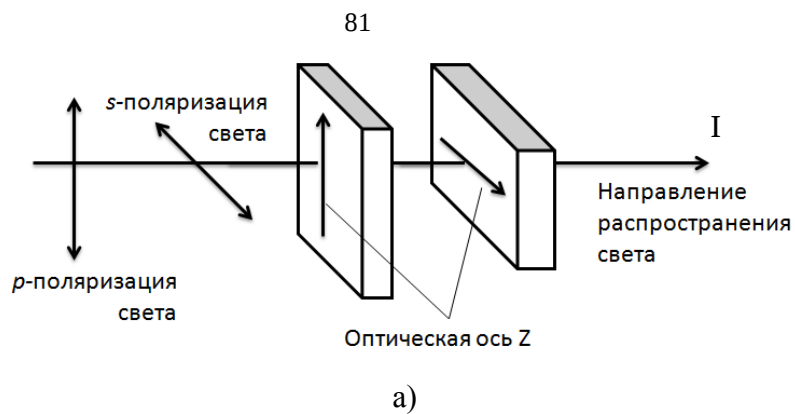


Рисунок 30 – Спектры поглощения в поляризованном свете образца полярного X-среза из кристалла лангатата, выращенного в $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$ и с поворотом образца на 90° вокруг луча падения света. а) Взаимное расположение s -, p - поляризаций падающего света и оптической оси в исходном положении и после поворота на 90° (Z – кристаллографическая ось (оптическая ось), p и s – плоскости поляризации падающего света), б) спектры поглощения.

При повороте образца на 90° вокруг луча падения света наблюдается максимальное различие в пропускании. Следовательно, при интерпретации результатов, полученных методом спектрофотометрии, необходимо учитывать явление дихроизма, особенно для срезов, отличных от Z.

На рисунке 31 приводится поглощение кристаллов лангатата, полученных в Ar, **в поляризованном свете**. Поскольку максимальная разница соответствует кристаллографической установке, то спектры были получены именно для такого случая.

Видно, что дихроизм слабо выражен в кристаллах, полученных в атмосфере аргона и более явно выражен в кристаллах, полученных в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$. При этом для полос в области $\lambda \sim 380$ нм ($\sim 3,5$ эВ) и $\lambda \sim 490$ нм ($\sim 2,5$ эВ) разница поглощения менее выражена, а в области полосы $\lambda \sim 270$ нм ($\sim 4,8$ эВ) наблюдается особенно ярко независимо от атмосферы выращивания. Наблюдающиеся на спектрах изменения интенсивности полос поглощения подтверждают наличие дихроизма в кристаллах [117].

Степень дихроизма рассчитывалась в соответствии с [121] по формуле:

$$\Delta = \frac{(D_1 - D_2)}{(D_1 + D_2)}, \quad (18)$$

где D_1 и D_2 оптическая плотность при двух положениях образца, соответственно. D рассчитывается по формуле:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} \quad (19)$$

где I_0 – интенсивность потока излучения, падающего на образец, I – интенсивность потока излучения, прошедшего через образец.

Видно (рисунок 32), что степень дихроизма достигает максимальных значений на полосе поглощения в области ~ 490 нм (2,5 эВ) для случая кристаллов, выращенных в $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, и в области 260-310 нм (4-4,8 эВ) для кристаллов, полученных в Ar. В области средней полосы поглощения ~ 370 нм степени дихроизма этих кристаллов близки. Явление дихроизма обусловлено наличием **анизотропных центров поглощения** [116]. В связи с **наличием в кристаллах дихроизма** оценка **однородности кристаллов** проводилась с учетом положения образца относительно направления падения луча света (явление дихроизма). Измерения проводились на образцах одинаковой толщины.

Спектры пропускания в разных областях образцов представлены на рисунках 33-34.

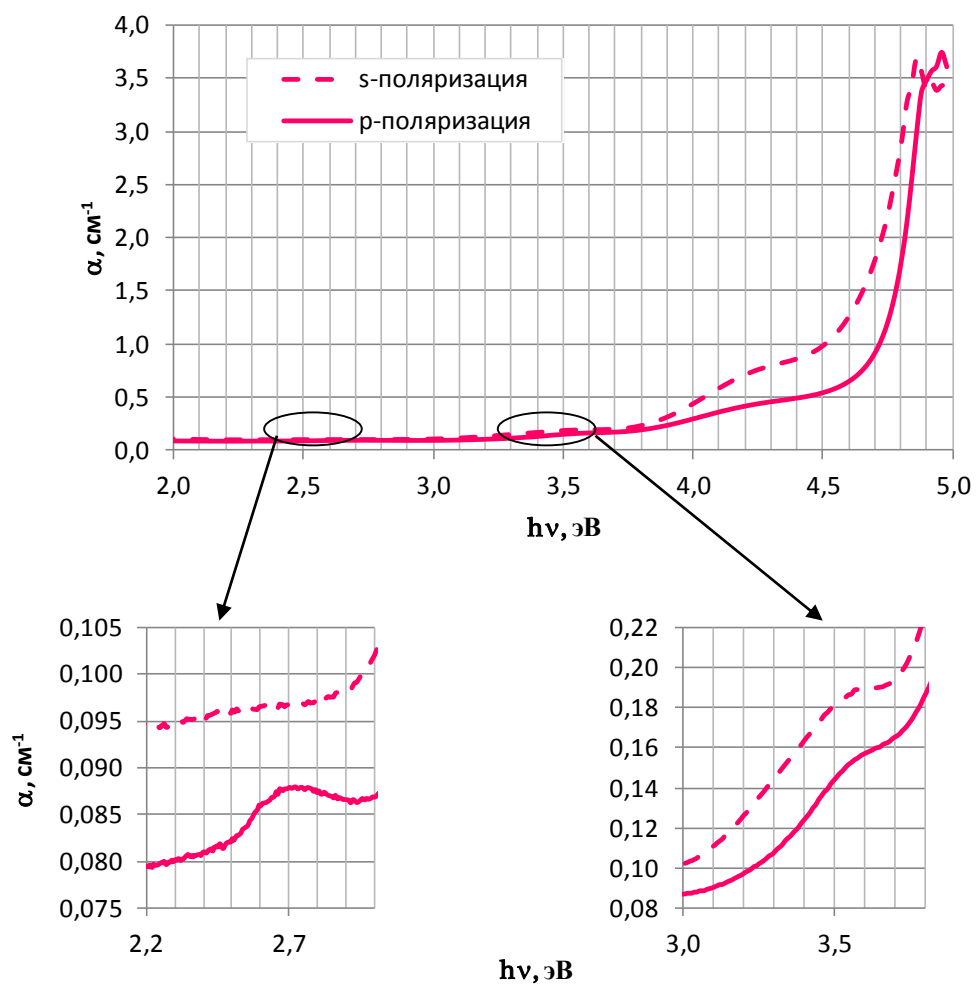


Рисунок 31 – Спектры поглощения в поляризованном свете образца полярного Х-среза из кристалла лангатата, выращенного в Аг, при p и s – плоскости поляризации падающего света

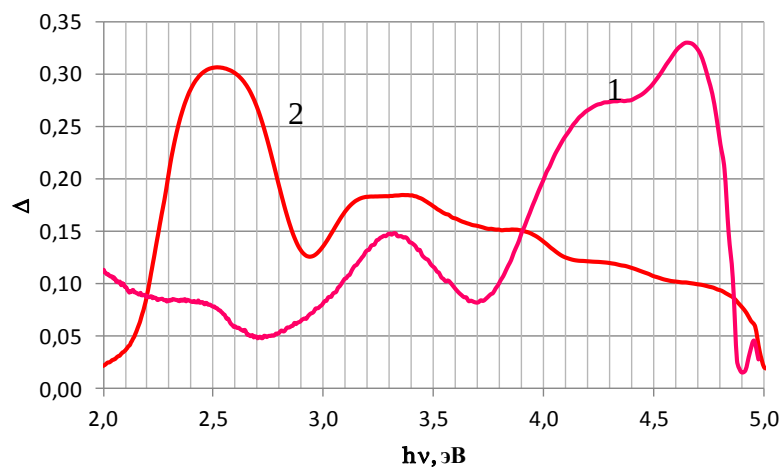


Рисунок 32 – Степень дихроизма в кристаллах лангатата, полученных в атмосфере Ar (ярко-розовая линия 1) и Ar+(2%)O₂ (красная линия 2)

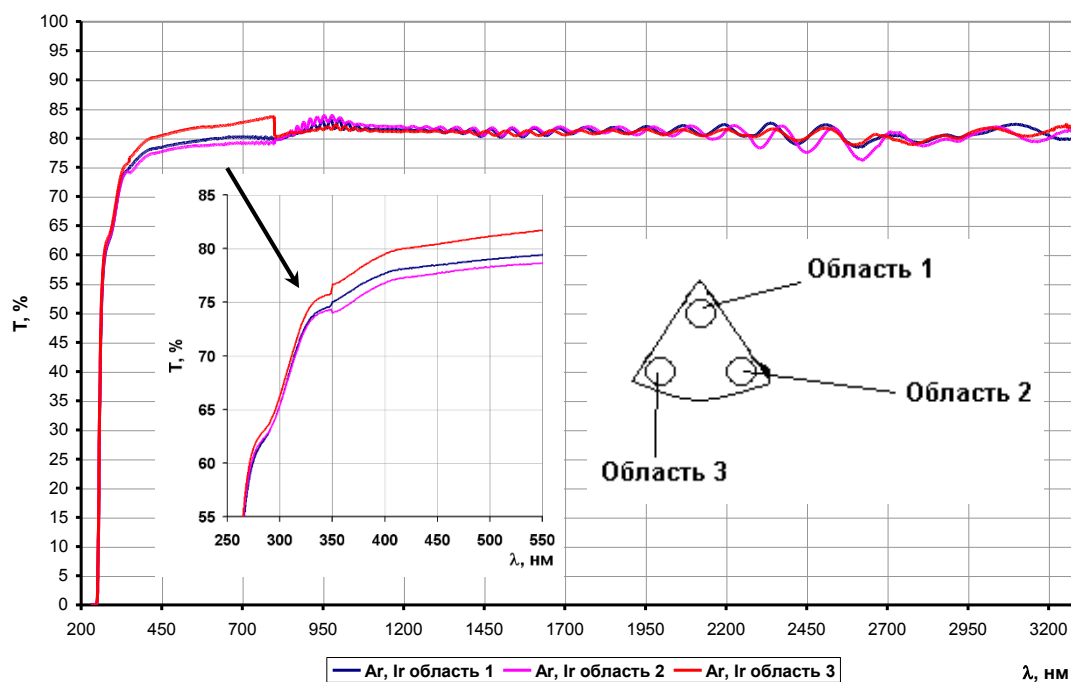


Рисунок 33 – Спектры пропускания образца, вырезанного из кристалла лангатата, выращенного в атмосфере аргона, в разных областях образца

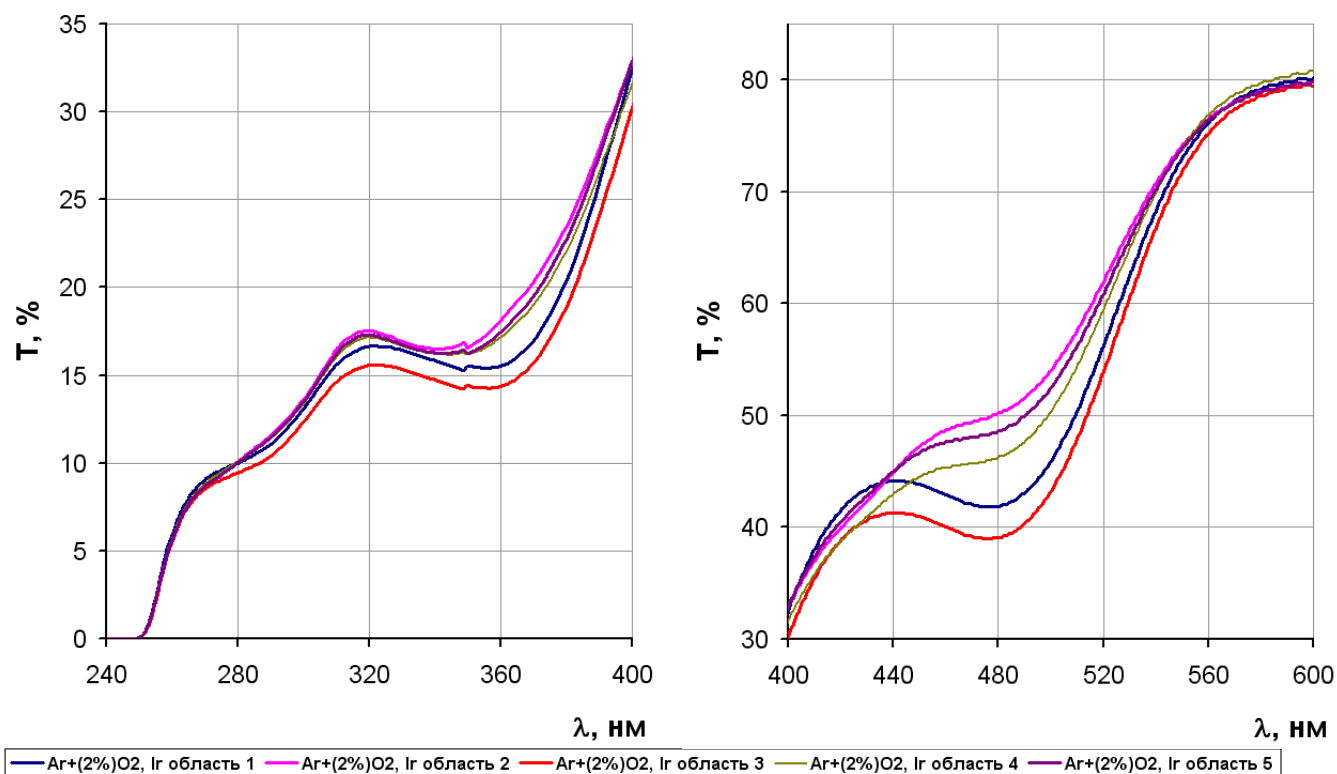


Рисунок 34 – Спектры пропускания образца, вырезанного из кристалла лангатата, выращенного в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, в разных областях образца, в видимом диапазоне длин волн (области 1 и 3 с поворотом)

Спектры пропускания кристаллов, выращенных в **атмосфере аргона**, полученные в разных областях образца, слабо различаются между собой. Так, для полосы $\lambda \sim 280$ нм, изменение пропускания не превышает 1%, а для полос в областях $\lambda \sim 360$ и $\lambda \sim 480$ – не превышает 3%.

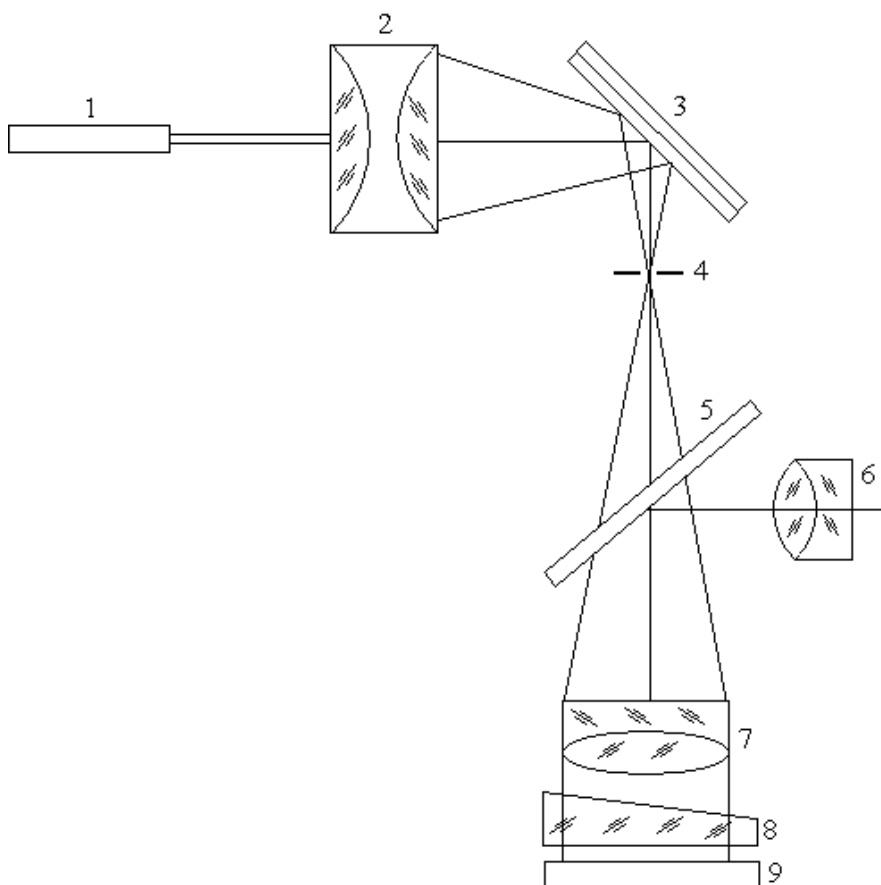
Наименее оптически однородными оказались образцы кристаллов, полученных в атмосфере **Ar+(2%)O₂**. Это проявляется, прежде всего, при исследовании интенсивности полосы поглощения в области ~ 480 нм, для которой изменения пропускания в зависимости от области исследования на образце составляет $\sim 5\%$. Изменение пропускания для полосы в области $\lambda \sim 360$ нм составляет $\sim 2\%$, а в области $\lambda \sim 280$ нм не превышает 1%. Разница в пропускании, вызванная неоднородностью образцов, оказывается существенно меньшей, чем вызванная дихроизмом, которая для полосы ~ 480 нм составляет $>10\%$, а для полосы ~ 360 нм $> 5\%$. Анализ данных по неоднородности спектров пропускания образцов в зависимости от области исследования, свидетельствует о том, что оптически наименее однородным является кристалл, *полученный в атмосфере аргона с кислородом (2%)*.

Таким образом, на основании исследования спектров пропускания кристаллов, полученных в условиях разных атмосфер выращивания (Ar и Ar+(2%)O₂), можно сделать заключения:

- при интерпретации результатов, полученных спектрофотометрическими методами, необходимо учитывать явление дихроизма для всех срезов, отличных от Z;
- наиболее однородными являются кристаллы, полученные в атмосфере аргона.

2.1.3 Исследования оптической однородности образцов кристаллов интерференционным методом

Для исследования однородности кристаллов интерференционным методом использовался интерферометр типа Физо ИФ-77. Схема интерферометра представлена на рисунке 35. Пучок света от гелий-неонового лазера 1 (длина волны излучения $\lambda=0,633$ мкм), проходит через оптическую систему, состоящую из конденсора 2 и зеркала 3, попадает на диафрагму 4, которая является точечным источником света, расположенным в фокусе объектива 7. Выходящий из объектива параллельный пучок света проходит через образцовую пластину (8) (класс I, диаметр 120 мм, скос $1,5^\circ$ на верхней нерабочей поверхности). Пучки света, отраженные от нижней поверхности рабочей пластины 8 и верхней поверхности испытываемой пластины 9 имеют разность хода, определяемую зазором между пластинами. Интерференционная картина наблюдается через оптическую систему, состоящую из объектива



1 – гелий – неоновый лазер, 2 – конденсор, 3 – зеркало, 4 – диафрагма, 5 – полупрозрачное зеркало, 6 – сменный объективы, 7 – объектив, 8 – пластина образцовая со скосом, 9 – исследуемая пластина

Рисунок 35 – Оптическая схема интерферометра Физо ИФ-77 [122]

7, полупрозрачного зеркала 5 и объектива 6. Наклон образцовой пластины осуществляется регулировочными винтами.

Исследуемая пластина располагается на предметном столике, который позволяет изменять ее наклон и расстояние между ней и образцовой пластиной. В случае, если испытываемая пластина имеет поверхность близкую к идеально плоской, наблюдаемая интерференционная картина представляет собой параллельные полосы, равноотстоящие друг от друга. При неплоскостности поверхности полосы изгибаются. Направление изгиба по отношению к ребру клиновидной пластины определяют вид и знак отклонения от плоскостности: «бугор» (вершина) – «+» или «яма» (впадина) – «-». В соответствии с [122] необходимо получить минимальное количество интерференционных полос. Отклонение от плоскостности пластины рассчитывают, умножая количество наблюдаемых интерференционных полос на $\lambda/2$. Образцовая клиновидная пластина крепится в специальной обойме, что позволяет выводить ее из оптической системы. Это позволяет устранить из поля зрения интерференционную картину, связанную с неплоскостностью поверхностей исследуемого кристалла, и наблюдать только его *оптическую неоднородность*.

Исследование образцов кристаллов лангата методом интерферометрии на интерферометре Физо проводилось в соответствие со схемой, представленной на рисунке 36. При этом наблюдалось наложение интерференционных картин, образованных разными типами полос. Пример наблюдавшихся картин представлен на рисунке 36.

Полосы *первого типа*, частные полосы разной кривизны, возникают вследствие отклонения от плоскостности поверхностей пластины. В этом случае наблюдают интерференцию между рабочей поверхностью клиновидной пластины (1) и исследуемой поверхностью образца (2 или 3) (рисунок 36). Такие картины различны для противоположных поверхностей пластины и исчезают в случае удаления из оптической схемы интерферометра клиновидной пластины. Вид полос *второго типа*, образующие 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 последовательно изучены. Явление интерференции описывается формулой [123]:

$$\Gamma = 2 \cdot d \cdot n \cdot \cos i_1 + \lambda/2, \quad (20)$$

где Γ - разность хода лучей, d – толщина пластинки, n – показатель преломления, i_1 – угол падения, λ - длина волны света.

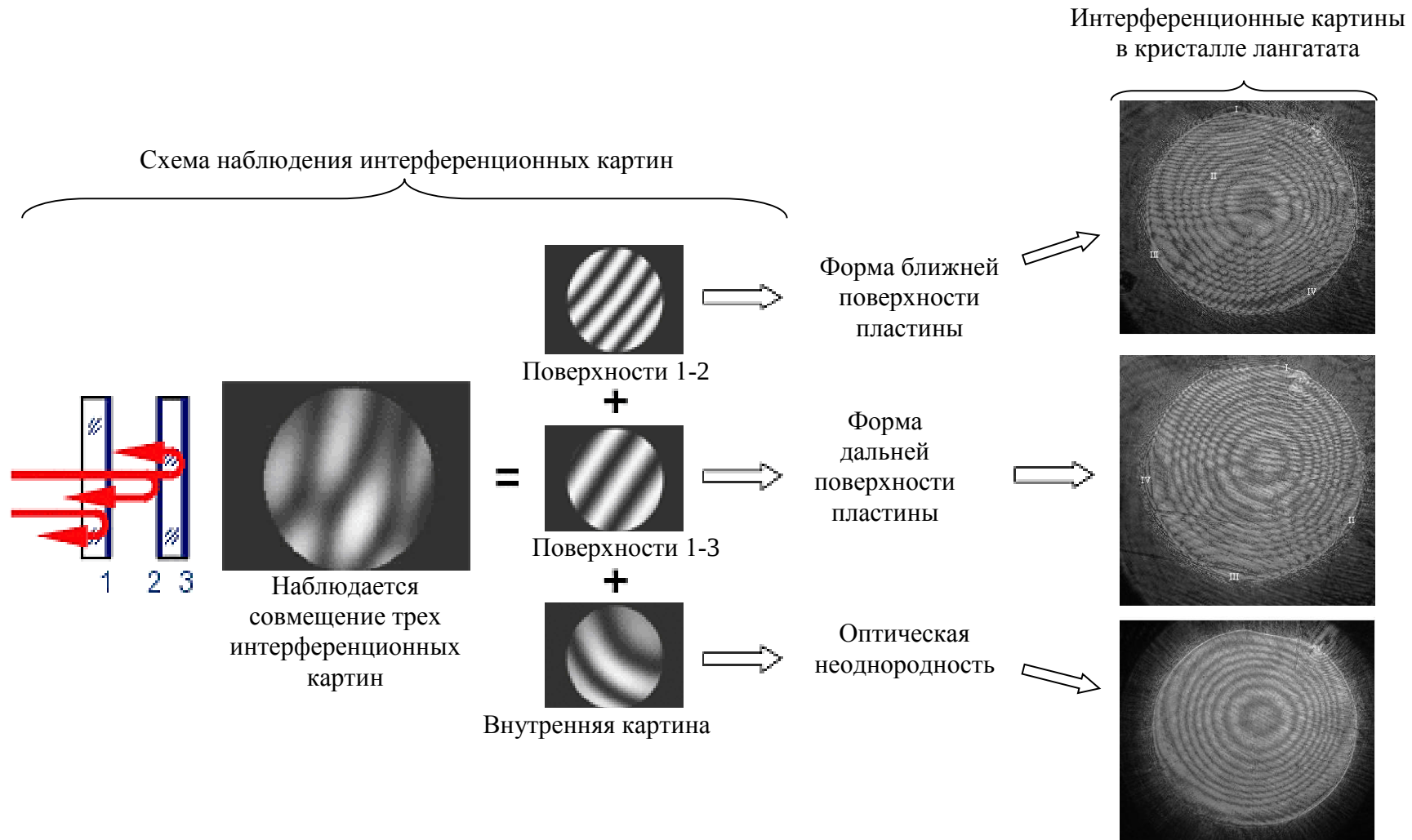


Рисунок 36 – Схема наблюдения и наблюдающиеся интерференционные картины при исследовании пластин на интерферометре Физо.

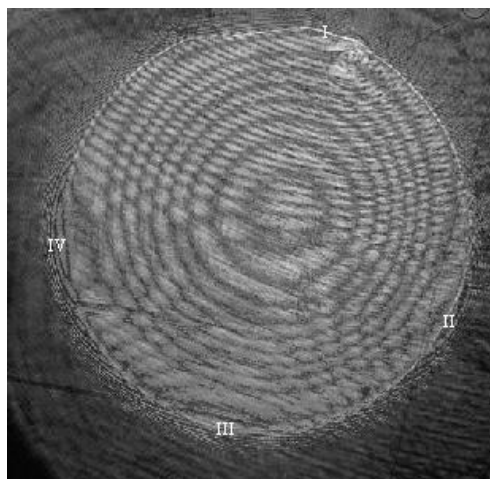
Поверхность 1 – нижняя рабочая поверхность клиновидной пластины, поверхности 2,3 – противоположные стороны исследуемого образца

В соответствии с формулой (20) разность хода лучей может меняться вследствие неравномерности толщины пластины, изменения угла падения света или колебаний показателя преломления - неоднородности материала пластины.

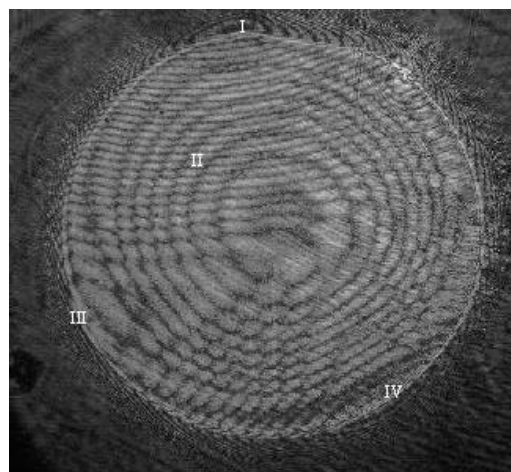
Расчетные рельефы поверхностей (рисунок 37 в, г) имеют сложный характер и не коррелируют с формой интерференционной картины в объеме пластины. Подобные картины, в данном случае, близкие кольцам Ньютона, возникают в случае равномерного изменения формы поверхности (например, выпуклая или вогнутая линза). При изменении угла падения, наблюдаемая интерференционная картина в объеме соответствовала бы рельефу поверхности. Однако, рельефы противоположных сторон пластин сильно отличаются друг от друга, в то время как внутренняя картина не меняется ни при наблюдении с разных сторон, ни при изменении угла падения (при воздействии на столик интерферометра). Построенные рельефы поверхностей (рисунок 37 в, г) свидетельствуют о том, что корреляция между формой каждой отдельной поверхности и объемной интерференционной картиной этой же пластины (рисунок 38), не наблюдается. Следовательно, причиной возникновения подобной картины является наличие *неоднородностей показателей преломления*.

Оптическая неоднородность может появляться в процессе выращивания кристалла из-за несовершенства технологий роста. Неоднородности показателя преломления и наличие наведенного двулучепреломления, чаще всего неоднородного, являются существенными оптическими дефектами кристаллов. Для исследования таких неоднородностей и применяются интерференционные методы, основанные на интерференции невозмущенного светового пучка и луча, прошедшего через исследуемый кристалл: при прохождении через оптически неоднородный кристалл происходит искажение фазового фронта пучка света. В тех местах кристалла, где неоднородность показателя преломления выше, фазовый фронт луча искажен сильнее, и в соответствующем месте интерференционной картины полосы будут либо сильнее искривлены или более сильно сгущены [100, 122, 123].

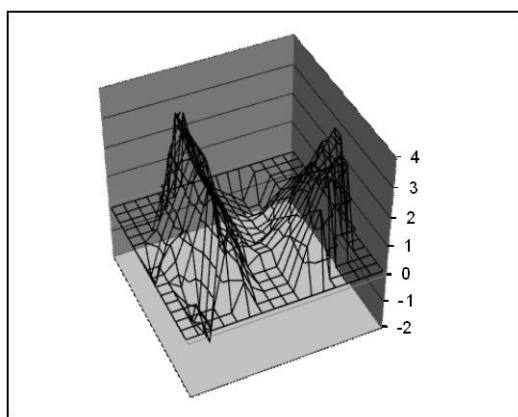
При исследовании образцов интерференционным методом были обнаружены интерференционные картины в объеме образцов, рисунок 39, незаметные при их визуальном осмотре. В кристаллах, полученных в атмосфере аргона, интерференционные картины в объеме образцов практически не наблюдаются. А в кристаллах, полученных в атмосфере $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$, такие картины ярко выражены. В таких кристаллах наблюдалась наибольшая плотность интерференционных полос, что свидетельствует об их большей оптической неоднородности. В некоторых образцах, вырезанных из кристаллов, выращенных в атмосфере $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$ обнаружен ярко выраженный центральный дефект в виде восьмерки. Причиной возникновения такого дефекта по литературным данным [14, 57] может быть гранный рост.



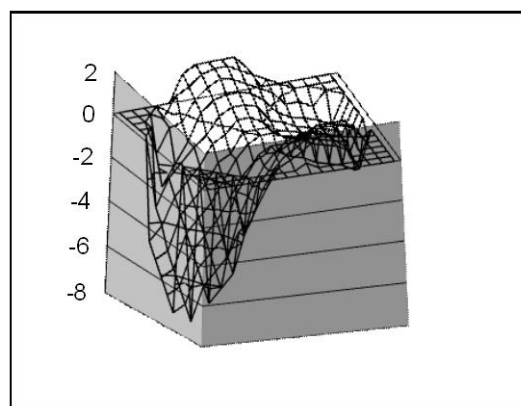
а)



б)



в)



г)

Рисунок 37 – Интерференционные картины пластины лангатата, характеризующие отклонение от плоскостности противоположных поверхностей пластины (а, б) и схема рельефов этих поверхностей (в, г)

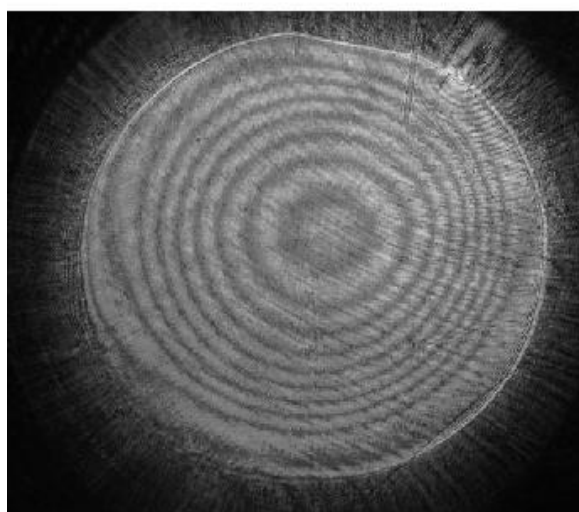
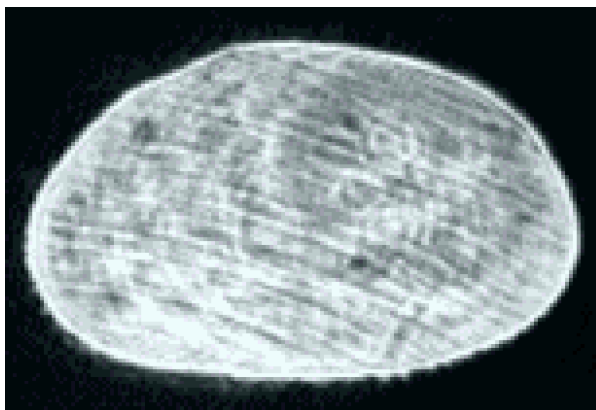
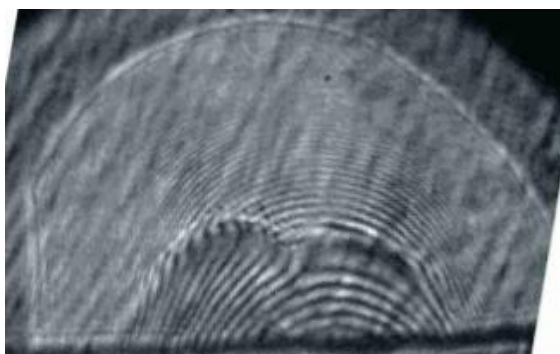


Рисунок 38 – Интерференционная картина в объеме пластины



а)



б)

Рисунок 39 – Типичные интерференционные картины в объеме образцов кристаллов лангата, полученных в разных атмосферах: Ar (а), Ar+(2%)O₂ (б)

Неоднородность показателя преломления в выбранном направлении j вдоль поверхности образца $\delta n(j)$ при наблюдении интерференционным методом может быть оценена следующим образом [100]:

$$\delta n(j) = N_j \cdot \lambda / (2 \cdot d) \quad (21)$$

где N_j – число интерференционных полос в направлении j , d – толщина образца, λ – длина волны света.

Такая оценка была проведена для образцов в виде призм. Интерференционная картина с разрешающимися полосами наблюдалась только на образце, вырезанном из кристалла, полученном в атмосфере Ar (рисунок 40). Неоднородность показателя преломления, полученная по формуле (21), оказалась равной $\delta n(633 \text{ нм}) = N_j \cdot \lambda / (2 \cdot d) = 0,0024$.

Исследования интерференционным методом показали, что кристаллы, полученные в атмосфере аргона, оказались наиболее оптически однородными.

Исследование интерференционных картин в объеме кристалла может являться экспресс-методом оценки оптического качества полученного материала.

2.1.4 Исследования оптической однородности образцов кристаллов поляризационно-оптическим методом

Оптическая неоднородность (неоднородность показателя преломления) связана со структурной неоднородностью, возникающей, в частности, в процессе роста или внешних воздействий. Такая неоднородность может проявляться в виде аномального двулучепреломления при прохождении света в системе анализатор-кристалл-поляризатор [34]. Для оценки неоднородности кристалла используют поляризационно-оптический метод, основанный на прохождении света вдоль оптической оси кристалла, находящегося между скрещенными поляроидами. В таком случае при исследовании оптически одноосных кристаллов следует ожидать полного погасания. В действительности, полного погасания не наблюдается, так как в оптически неоднородных кристаллах возникает аномальная двуосность, которую нельзя скомпенсировать поворотом плоскости поляризации [34]. Для оценки величины оптической неоднородности кристалла использовалась величина остаточного светового потока (ОСП) $I_{ост}$ [34]:

$$I_{ост} = (I_{перн.} / I_{нар.}) \cdot 100 \quad (22)$$

где $I_{перн.}$ и $I_{нар.}$ – интенсивности света, прошедшего через систему анализатор-кристалл-

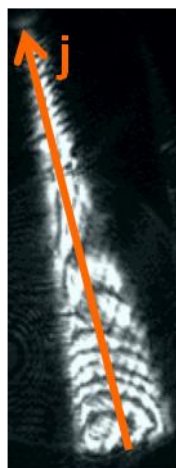


Рисунок 40 – Интерференционная картина в объеме призмы, вырезанной из кристалла лангата, выращенного в атмосфере Ag. Рыжей стрелкой показано направление j для расчета неоднородности показателя преломления.

поляризатор вдоль оптической оси кристалла при скрещенных и параллельных поляризаторах в мВ, соответственно.

ОСП измеряется при полной апертуре луча, проходящего через кристалл, и является интегральной характеристикой неоднородности. Исследование величины ОСП проводилось на образцах Z-срезов. Толщина образцов составляла 14,40 мм для кристалла, полученного в атмосфере аргона с 2 % кислорода, и 19,70 мм для кристалла, полученного в атмосфере аргона. Точность измерений толщины $\pm 0,05$ мм. Измерения поляризационно-оптическим методом проводились на испытательном стенде ИК ЭОЭ-1, блок – схема которого представлена на рисунке 41. Стенд собран на основе двух жестко связанных скамей ОСК-2. Оптические элементы стенда расположены на рейторах, позволяющих проводить юстировку относительно оси системы. В качестве анализатора (А) и поляризатора (П) использовались поляроиды, точность отсчета углов составляла $0,5^\circ$. В качестве источника света использовался гелий-неоновый лазер типа ЛГН-113 с длиной волны света 0,633 мкм. Излучение лазера модулировалось механическим модулятором. Измерения интенсивности света проводилось с помощью фотоприемника с применением селективного усилителя типа В6-9. Исследуемый образец помещался на юстировочном столике, позволяющем перемещать образец поперек лазерного луча по вертикали и горизонтали с точностью 1 мм, а также поворачивать его вокруг вертикальной оси.

Поляризатор и анализатор приводились в скрещенное положение, и между ними помещался образец. В этом случае полного погасания не наблюдалось. Это может быть вызвано двумя причинами:

- вращение плоскости поляризации – фундаментальное свойство кристалла;
- наведенное двулучепреломление, связанное с оптической неоднородностью кристалла.

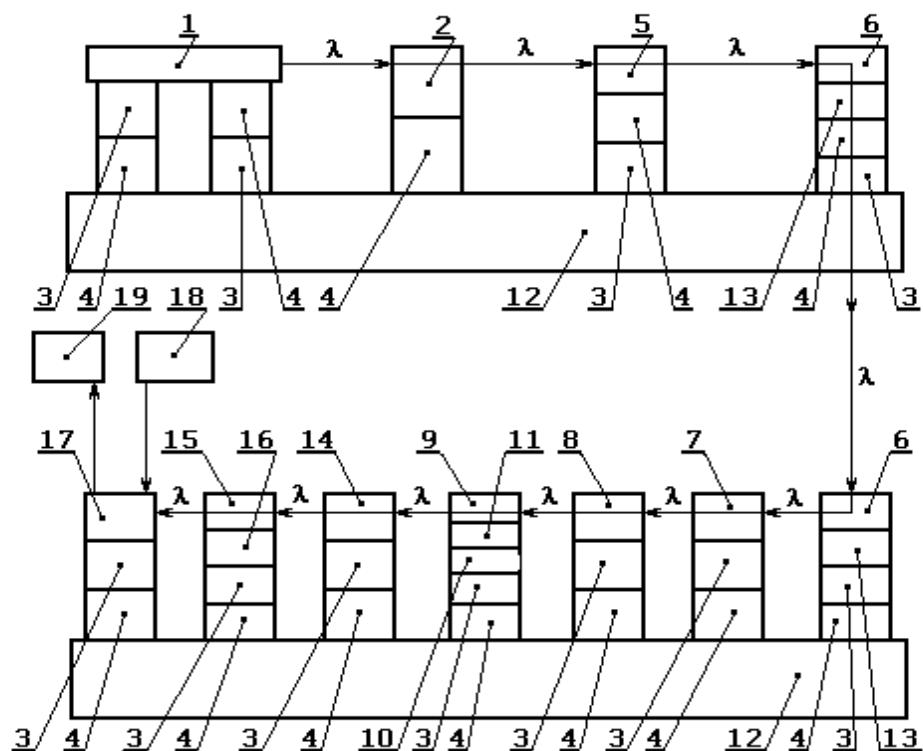
Кристаллы семейства лангасита обладают оптической активностью. При прохождении света вдоль оптической оси такого кристалла плоскость его поляризации поворачивается на некоторый угол φ (рисунок 42). Соответственно, при повороте анализатора на угол φ в случае совершенного кристалла интенсивность прошедшего света должна оказаться равной нулю, то есть должно наблюдаться полное погасание. Вращение плоскости поляризации (гирация) характеризуется удельным углом вращения плоскости поляризации ρ , определяемым из формулы (11):

$$\rho = \varphi / d \quad (23)$$

где d – толщина образца, мм.

Точность расчета удельного угла вращения плоскости поляризации определяется по формуле [124]:

$$\Delta\rho = (\varphi \cdot \Delta d + d \cdot \Delta\varphi) / d^2 \quad (24)$$



1 - газовый лазер; 2 - механический модулятор; 3 - рейтер; 4 - направляющая; 5 - телескопическая трубка; 6 - зеркало; 7 - поляризатор; 8 - диафрагма; 9 - элемент; 10 - приспособление; 11 - столик; 12 - рельс оптической скамьи; 13 - карданная оправа; 14 - анализатор; 15 - набор ослабителей; 16 - держатель фильтров; 17 - фотоприемник; 18 - источник питания фотоприемника; 19 - селективный усилитель; 20 – экран.

Рисунок 41 - Схема размещения средств измерений комплекса ИК ЭОЭ-1

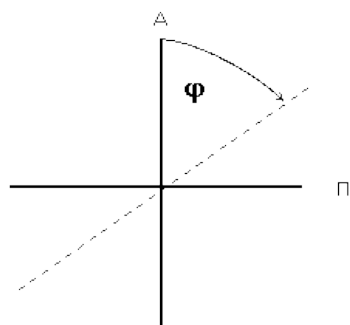


Рисунок 42 - Схема проведения измерений при определении угла поворота плоскости поляризации

где Δd – точность измерения толщины образца, мм, $\Delta \varphi$ – точность измерения угла, градусы.

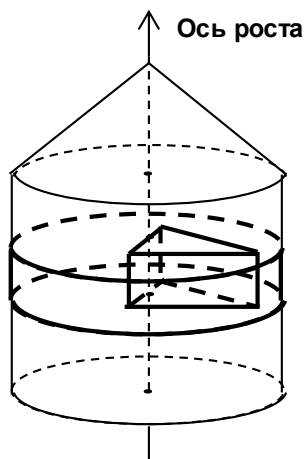
Для расчета удельного угла вращения плоскости поляризации лангатата, в первую очередь было необходимо определить направление вращения плоскости поляризации. В соответствии с [102] принято считать, что кристалл - правовращающий, значит дающий поворот плоскости поляризации вправо (по часовой стрелке), для наблюдателя, смотрящего навстречу световому пучку.

Направление вращения плоскости поляризации в кристаллах лангатата определялось по изменению коноскопической фигуры при повороте анализатора [102]: если при вращении анализатора по часовой стрелке кольца расходятся – кристалл правовращающий, если сходятся – левовращающий. При этом наблюдения необходимо проводить по ходу распространения света. Таким образом, удалось установить направление вращения плоскости поляризации – все исследованные образцы, независимо от атмосферы выращивания, являются правовращающими, что согласуется с данными, полученными при исследованиях в белом свете на микроскопе.

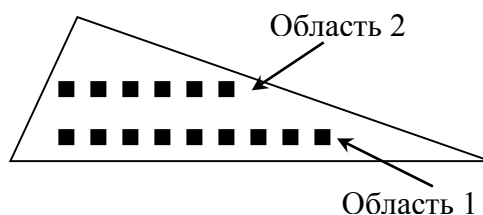
В данной работе проводились исследования величины φ на образцах, вырезанных из кристаллов, полученных в разных атмосферах (рисунок 43 а, в). Толщина образцов составляла 14,40 мм для кристалла, полученного в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, и 19,70 мм для кристалла, полученного в атмосфере Ar. Точность измерений толщины $\pm 0,05$ мм. Измерения проводились в нескольких областях образцов через каждые ~ 1 мм, в соответствии со схемой, представленной на рисунке 43 (б, г). Результаты измерений угла φ и расчета ρ представлены в таблицах 19, 20. Анализ полученных данных показывает, что, с учетом точности измерений, ρ не зависит ни от атмосферы выращивания, ни от области исследований на образце. Полученная величина $\rho \sim 15,0 \pm 0,4$ град/мм хорошо согласуется с данным, представленными в работе [38].

При повороте анализатора с учетом угла вращения плоскости поляризации не удавалось получить полного погасания при прохождении света через систему анализатор-кристалл-поляризатор, что свидетельствует о наличии оптической неоднородности образцов. В связи с этим, в тех же областях (рисунок 43 б, г) проводилось исследование величины минимальной интенсивности остаточного светового потока $I_{\min}$, мВ. Величина значений $I_{\min}$ характеризует величину оптической однородности образца: чем меньше $I_{\min}$, тем выше оптическая однородность. Устанавливая минимальное значение интенсивности прошедшего света, была получена картина изменения $I_{\min}$ в зависимости от области на образце (рисунки 44, 45).

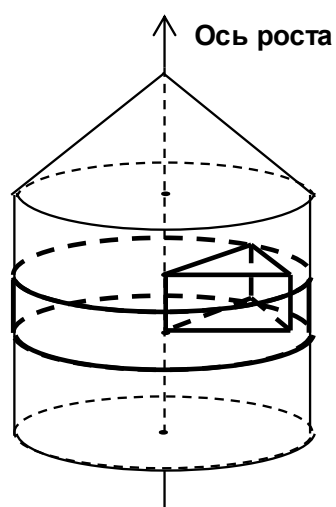
Было обнаружено, что $I_{\min}$ во всех образцах, независимо от атмосферы выращивания, уменьшаются от областей, соответствующих центральной части булы, к областям, соответствующим ее периферии (рисунок 45). Это хорошо соотносится с результатами исследований оптической однородности образцов, полученных методом интерферометрии (рисунок 40) – количество интерференционных полос так же уменьшается от областей, соответствующих центральной части булы, к ее периферии.



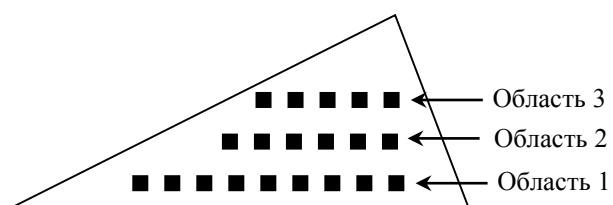
а)



б)



в)



г)

Рисунок 43 – Схема расположения образца в кристаллической буле (а, в) и схема расположения областей на образце при измерении минимальной интенсивности светового потока I_{min} в скрещенных поляризаторах с учетом гирации (б, г): (а, б) – кристалл, полученный в атмосфере Ar, (в, г) – кристалл, полученный в атмосфере Ar+(2%)O₂

Таблица 19 – Результаты измерений угла поворота плоскости поляризации φ и расчета значений удельного угла вращения плоскости поляризации ρ в различных областях кристалла, полученного в атмосфере Ar

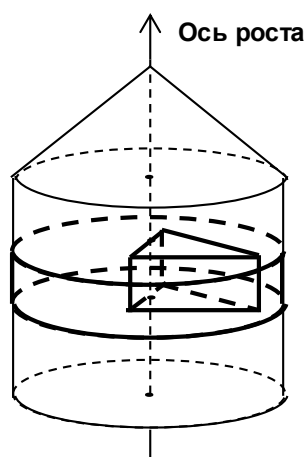
Область Парам.	Область измерений 1											
	Точка на поверхности											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Среднее
ρ^* , град/мм	15,0	14,9	14,9	14,9	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Область Парам.	Область измерений 2											
	Точка на поверхности											
	1	2	3	4	5	6	7	8	-	-	-	Среднее
ρ , град/мм	14,8	14,9	15,0	15,0	14,9	15,0	15,2	14,9	-	-	-	15,0

* точность измерений $\pm 0,4$ град/мм

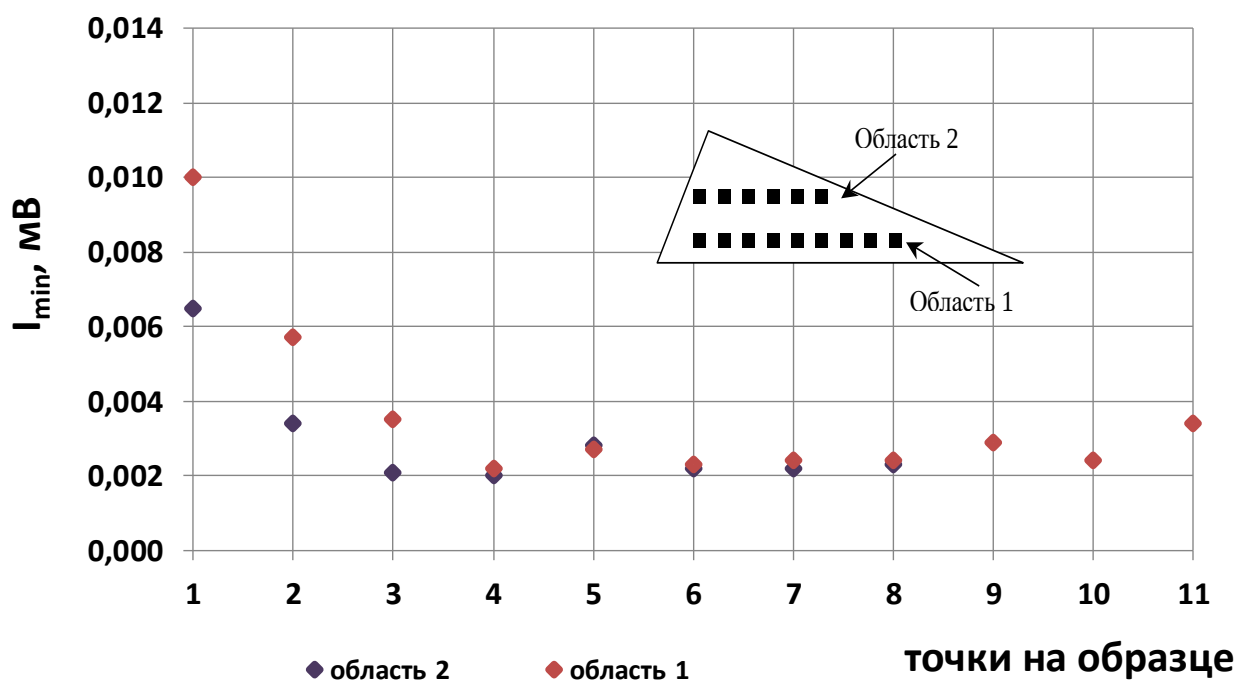
Таблица 20 - Результаты измерений угла поворота плоскости поляризации φ и расчета значений удельного угла вращения плоскости поляризации ρ в различных областях кристалла, полученного в атмосфере Ar+(2%)O₂

Обл. Парам.	Область измерений 1												
	Точка на поверхности												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Среднее
ρ , град/мм	15,0	14,8	15,0	14,9	14,9	15,0	15,0	15,1	15,1	15,1	15,1	15,1	15,1
Обл. Парам.	Область измерений 2												
	Точка на поверхности												
	-	-	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Среднее
ρ , град/мм	-	-	15,1	15,1	15,2	15,0	15,0	15,0	15,0	14,9	15,1	15,0	15,0
Обл. Парам.	Область измерений 3												
	Точка на поверхности												
	-	-	-	-	-	1	2	3	4	5	6	7	Среднее
ρ , град/мм	-	-	-	-	-	15,1	15,0	15,0	15,0	15,1	15,1	15,1	15,1

* точность измерений $\pm 0,4$ град/мм

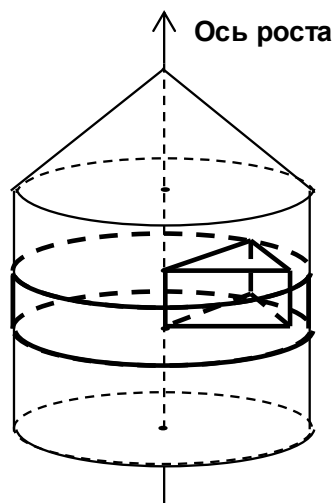


а)

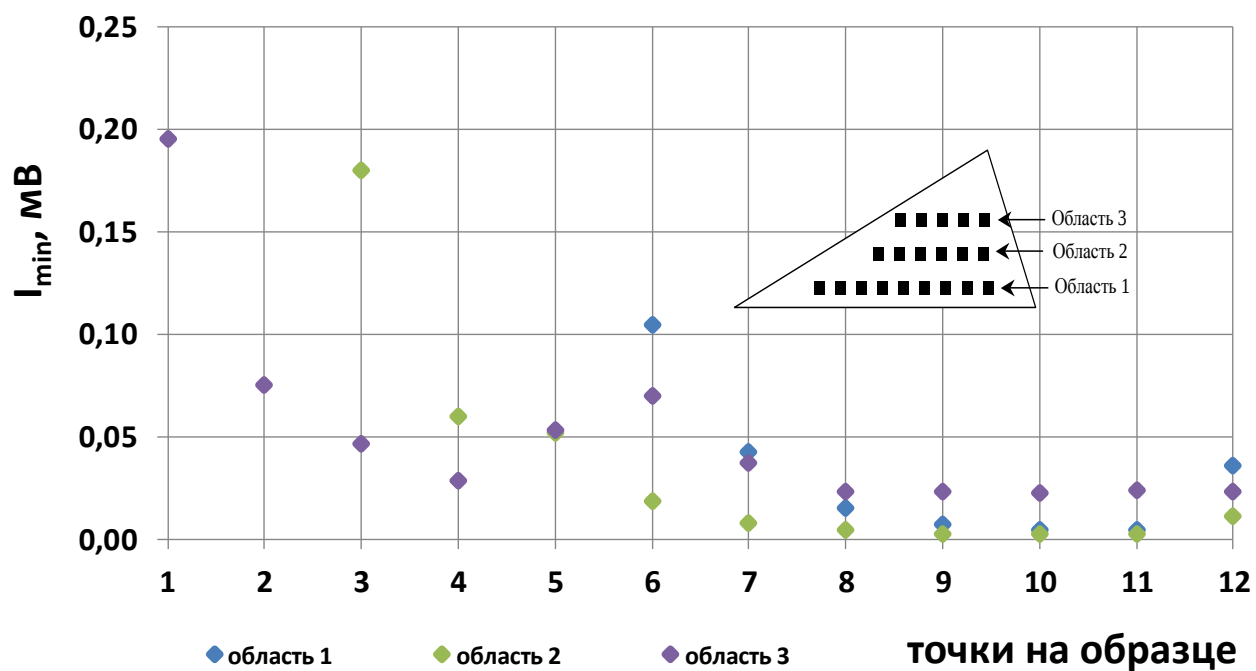


б)

Рисунок 44 – Расположение образца в кристаллической буле (а) и зависимость минимальной интенсивности прошедшего света от области измерений (б) кристалла, выращенного в атмосфере Ar



а)



б)

Рисунок 45 – Схема расположения образца внутри кристаллической були (а) и зависимость I_{min} от области измерений (б) для кристалла, выращенного в атмосфере $Ag+(2\%)O_2$

При этом, $I_{min}(\text{Ar})$ меньше $I_{min}(\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2)$ в среднем в 10 раз.

В работе были проведены сравнительные испытания образцов Z-срезов кристаллов лантан-галлиевого силиката (ЛГС), кристаллов ЛГС:ЛГТ (смесь по шихте), кристаллов ЛГТ, выращенных в атмосферах Ar и $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, а так же кристаллов ЛГТ ($\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$), подвергнутых изотермическому отжигу в вакууме (1000 °C, 4 часа) (таблица 21).

Таблица 21 – Удельный угол вращения плоскости поляризации образцов кристаллов семейства лангасита, в исходном состоянии и подвергнутых легированию и изотерическому отжигу.

№ п/п	Кристалл*	ρ , град/мм
1	ЛГС	$3,0 \pm 0,4$
2	ЛГС:ЛГТ (смесь по шихте)	$8,6 \pm 0,4$
3	ЛГТ ($\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$)	$15,0 \pm 0,4$
4	ЛГТ ($\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$) после отжига в вакууме	$15,0 \pm 0,4$
5	ЛГТ (Ar)	$15,0 \pm 0,4$

* все кристаллы, кроме №7, выращены в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$

Величина удельного угла вращения плоскости поляризации зависит от состава образцов: так ρ лангасита в пять раз меньше ρ лангатата, легирование лангатата алюминием и галлием приводит к снижению значения ρ . Величина ρ образца, выращенного из смеси шихты лангасита и лангатата, занимает промежуточное значение между величинами ρ ЛГС и ЛГТ. Отжиг в вакууме не оказывает влияние на величину удельного угла вращения.

Таким образом, данные исследований оптической неоднородности образцов, выращенных в разных атмосферах, полученные методами оптической микроскопии, интерференционным методом и поляризационно – оптическим методом свидетельствуют о бóльшей оптической однородности кристаллов, полученных в атмосфере аргона.

Установлено, что оптическая неоднородность снижается от центра були к ее периферии.

Определено, что величина удельного угла вращения плоскости поляризации не зависит от атмосферы выращивания.

2.1.5 Исследование показателей преломления кристаллов

Исследование оптической однородности кристаллов лангатата методами интерферометрии и поляризационно-оптическим указывают, в том числе, на неоднородность

показателей преломления в объеме кристаллов. В связи с этим в работе были проведены прямые измерения показателей преломления N методом призмы (метод угла наименьшего отклонения) и оценена их неоднородность по объему призм в кристаллах, полученных в разных атмосферах.

Сущность метода призмы состоит в следующем [163, 125]: изготавливается образец в виде призмы с преломляющим углом φ , определенным образом ориентированная относительно кристаллофизических осей анизотропного образца. Луч света, падающий на грань призмы, преломляется на входной и выходной гранях (рисунок 46), в результате чего отклоняется от первоначального направления распространения на угол отклонения δ .

В случае симметричного хода лучей падения и выхода $i_1 = i_2$ угол δ принимает минимальное значение δ_{min} , и показатель преломления рассчитывают по формуле [116, 125]:

$$n = \frac{\sin(\frac{\delta_{min} + \varphi}{2})}{\sin(\frac{\varphi}{2})} \quad (25)$$

где δ_{min} – угол отклонения луча от первоначального направления распространения в случае симметричного хода лучей падения и выхода, φ – преломляющий угол призмы,

В данной работе измерения проводились на гониометре-спектрометре ГС-2 в видимом диапазоне длин волн (400-700) нм. В качестве источника излучения использовалась гелиевая лампа с характеристическим излучением на длинах волн: 667,8 нм, 587,5 нм, 501,5 нм, 492,2 нм, 471,3 нм, 447,1 нм.

Измерения *однородности показателей преломления* проводились на длине волны $\lambda = 587,5$ нм. Для проведения измерений были использованы призмы с базовыми поверхностями, перпендикулярными оптической оси кристалла, что позволяет измерять главные показатели преломления N_o и N_e . Преломляющие углы призм $\sim 17^\circ$. Измерения проводились в разных областях вдоль призм с шагом ~ 2 мм, согласно рисунку 47.

Результаты измерений представлены в таблицах 22-24. Анализ результатов, представленных в таблицах, показывают, что величины показателей преломления неоднородны по длине образцов и меняются уже в третьем знаке после запятой:

$$\begin{aligned} N_o(\text{Ar}) &\in (1,9447; 1,9468), & N_e(\text{Ar}) &\in (1,9723; 1,9745) \\ N_o(\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2) &\in (1,9439; 1,94759), & N_e(\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2) &\in (1,9715; 1,9746) \end{aligned}$$

Обнаружено, что показатели преломления уменьшаются от центра кристалла к периферии, независимо от атмосферы выращивания (рисунок 47).

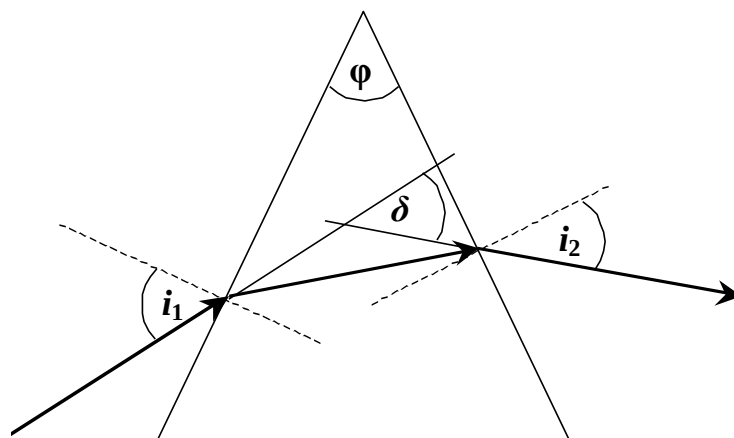


Рисунок 46 –Схема хода лучей в призме [116, 125]

Таблица 22 – Величины показателей преломления No и Ne в разных областях призмы, полученной из кристалла, выращенного в атмосфере Ag ($\lambda = 587,5$ нм)

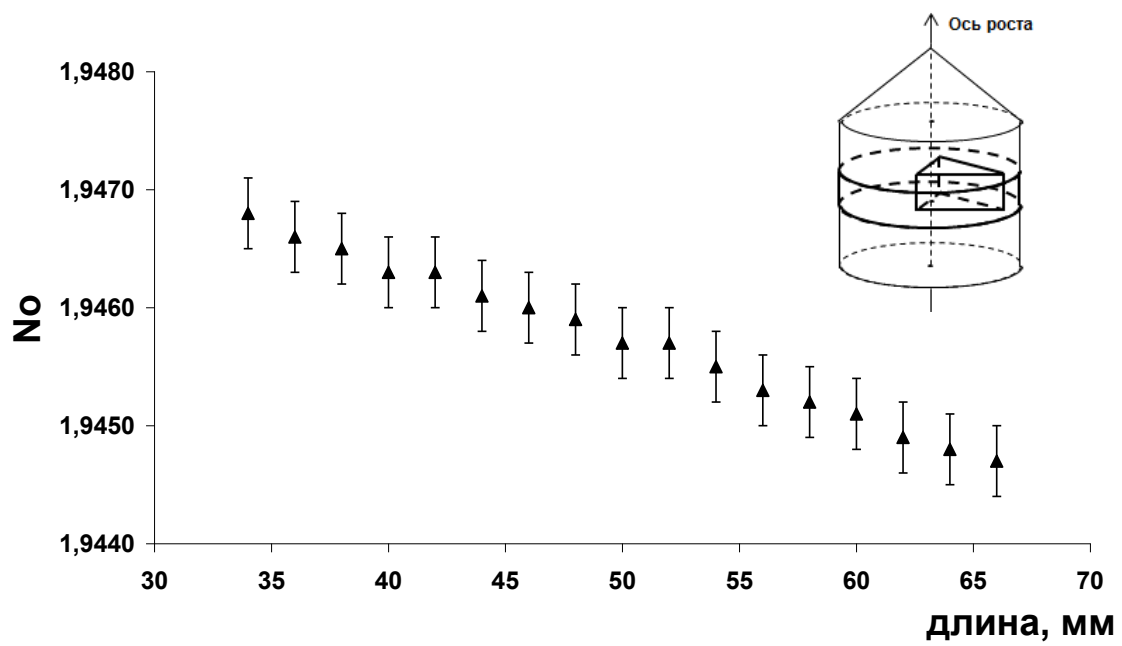
Пок. прел.	Область измерений																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
No	1,9447	1,9448	1,9449	1,9451	1,9452	1,9453	1,9455	1,9457	1,9457	1,9459	1,9460	1,9461	1,9463	1,9463	1,9465	1,9466	1,9468
Ne	1,9723	1,9725	1,9725	1,9727	1,9728	1,9729	1,9731	1,9733	1,9733	1,9735	1,9736	1,9737	1,9738	1,9740	1,9741	1,9741	1,9745

Таблица 23 – Величины показателей преломления No и Ne в разных областях призмы 1, полученной из кристалла, выращенного в атмосфере $Ag+(2\%)O_2$ ($\lambda = 587,5$ нм)

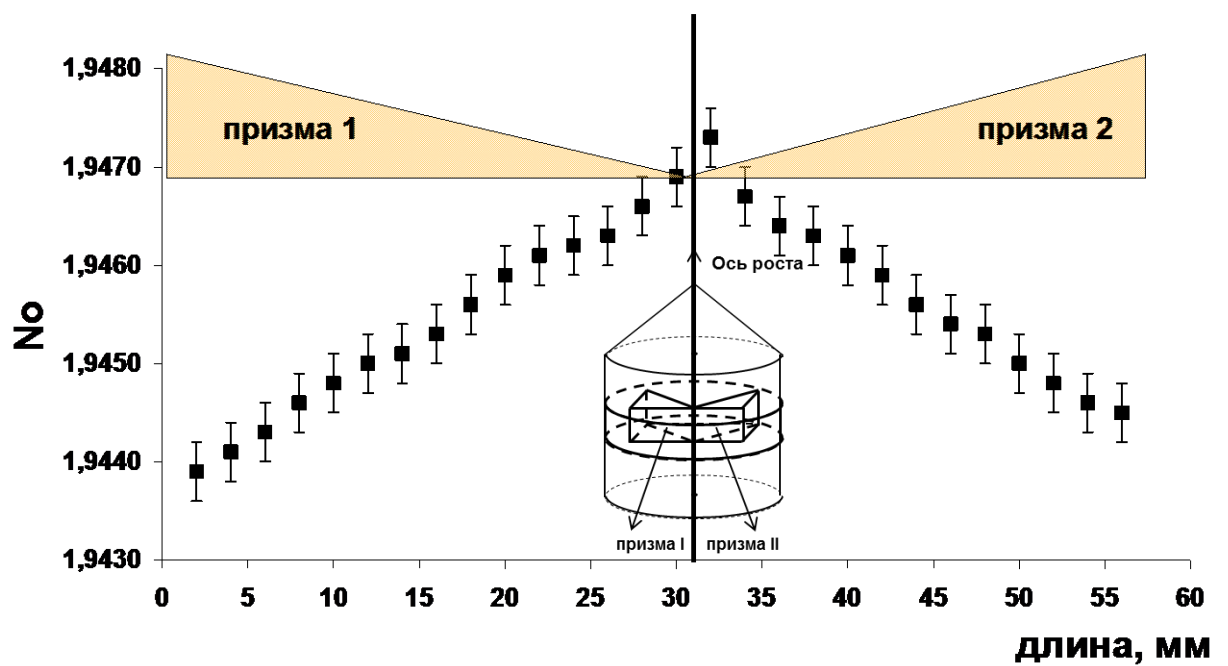
Показатель преломления	Область измерений														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
No	1,9469	1,9466	1,9463	1,9462	1,9461	1,9459	1,9456	1,9453	1,9451	1,9450	1,9448	1,9446	1,9443	1,9441	1,9439
Ne	1,9745	1,9742	1,9739	1,9737	1,9735	1,9733	1,9730	1,9728	1,9727	1,9725	1,9723	1,9721	1,9719	1,9717	1,9715

Таблица 24 – Величины показателей преломления No и Ne в разных областях призмы 2, полученной из кристалла, выращенного в атмосфере $Ag+(2\%)O_2$ ($\lambda = 587,5$ нм)

Показатель преломления	Область измерений												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
No	1,9473	1,9467	1,9464	1,9463	1,9461	1,9459	1,9456	1,9454	1,9453	1,9450	1,9448	1,9446	1,9445
Ne	1,9746	1,9742	1,9739	1,9739	1,9736	1,9734	1,9732	1,9730	1,9728	1,9726	1,9723	1,9722	1,9721



а)



б)

Рисунок 47 – Неоднородность показателей преломления в кристаллах лангатата, полученных в разных атмосферах: (а) Ar , (б) $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$

Неоднородность N_o в кристалле, полученном в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, выше, чем в кристалле, полученном в атмосфере Ar , что свидетельствует о большей оптической однородности кристаллов, выращенных в атмосфере аргона. Аналогичные данные получены для показателя преломления N_e .

Полученные данные можно сравнить с данными измерений на той же длине волны 587,6 нм, представленными в [79]: $N_o = 1,94538$, $N_e = 1,97302$. Видно, что эти результаты укладываются в диапазон значений, полученных нами:

$$N_o: 1,9447 < 1,94538 < 1,9468$$

$$N_e: 1,9723 < 1,97302 < 1,9745$$

На этих же образцах были проведены прямые исследования **дисперсии показателей преломления** в диапазоне длин волн (400-700) нм. С учетом неоднородности показателей преломления, исследование дисперсии проводилось в трех областях призм. Полученные результаты представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Значения показателей преломления лантаната, выращенных в разных атмосферах, в зависимости от области измерения

Атмосфера выращивания	Область измерения	λ нм					
		667,8	587,5	501,5	492,2	471,3	447,1
Показатель преломления No							
Ar	1	1,9355	1,9447	1,9597	1,9620	1,9674	1,9749
	2	1,9362	1,9455	1,9607	1,9628	1,9680	1,9756
	3	1,9381	1,9470	1,9621	1,9643	1,9696	1,9772
Ar+(2%)O2	1	1,9379	1,9473	1,9619	1,9641	1,9695	1,9769
	2		1,9459	1,9603	1,9624	1,9679	1,9752
	3	1,9348	1,9448	1,9590	1,9612	1,9667	1,9741
Показатель преломления Ne							
Ar	1	-	1,9719	1,9882	1,9904	1,9962	2,0043
	2	1,9632	1,9731	1,9887	1,9911	1,9967	2,0047
	3	-	1,9743	1,9903	1,9927	1,9986	2,0062
Ar+(2%)O2	1	1,9649	1,9746	1,9903	1,9924	-	2,0044
	2	1,9633	1,9734	1,9887	-	-	-
	3	1,9618	1,9723	1,9875	-	-	-

Анализ значений N_o и N_e , представленных в таблице 25, показывает, что показатели преломления призмы, полученной в Ar, выше, чем полученной в Ar+(2%)O₂. Разброс значений N_o составляет на каждой длине волны $\sim 0,002$ для образца, полученного в атмосфере Ar, и $\sim 0,003$ для образца, полученного в атмосфере Ar+(2%)O₂.

Разница величин N_o на длине волны $\lambda = 667,8$ нм составляет $\delta N_o(667,8 \text{ нм}) = 0,0026$. Эта величина хорошо соотносится с $\delta N = 0,0024$, полученной методом интерферометрии, что подтверждает связь наблюдавшихся в объеме картин с неоднородностью показателей преломления. Аналогичные сравнительные данные для образцов, вырезанных из кристаллов, выращенных в атмосфере Ar+(2%)O₂, получить не удалось в связи с существенной неоднородностью их объемных интерференционных картин, на которых наблюдалось значительно большее количество интерференционных полос.

Таким образом, вследствие большой неоднородности величин показателей преломления, полученных в разных областях призмы, о величине показателя преломления уверенно можно говорить с учетом только третьего знака после запятой с обязательным указанием атмосферы выращивания.

Для построения дисперсионных зависимостей в работе была проведена работа по подбору аппроксимационных уравнений. Основные аппроксимационные уравнения представлены в таблице 26 [80].

Таблица 26 – Основные аппроксимационные уравнения для показателей преломления [80]

Тип		Уравнение
Зельмейер	Вид 1:	$n(\lambda)^2 = 1 + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C^2}$
	Вид 2:	$n(\lambda)^2 = 1 + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C^2} + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - E^2}$
Коши		$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$
Конради		$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda} + \frac{C}{\lambda^{3,5}}$
Хартман		$n(\lambda) = A + \frac{B}{(C - \lambda)}$
Херцбергер		$n(\lambda) = A + B\lambda^2 + \frac{C}{(\lambda^2 - 0,028)} + \frac{D}{(\lambda^2 - 0,028)^2}$
Скотт		$n(\lambda) = A + B\lambda^2 + \frac{C}{\lambda^2} + \frac{D}{\lambda^4} + \frac{E}{\lambda^6}$

Аппроксимация проводилась с использованием программного пакета «Origin». Было установлено, что уравнения Хартмана и Скотта не аппроксимируют измеренные значения, полученные материальные константы для остальных уравнений представлены в таблице 27.

Таблица 27 – Рассчитанные материальные константы аппроксимационных уравнений

Атм.	Уравнение	Показатель преломления	A	B	C	D	E
Ar	Зельмейер, вид 1	No	1	2,63621	135,51429		
	Зельмейер, вид 2		1	1,02686	135,51348	1,60935	135,51479
	Коши		1,90601	13173,73797	$1,42407 \cdot 10^8$		
	Конради		1,88717	28,86517	$4,49238 \cdot 10^7$		
	Херцбергер		1,92507	$-2,10985 \cdot 10^{-8}$	7712,439	$6,4398 \cdot 10^8$	
	Зельмейер, вид 1	Ne	1	2,73437	137,14347		
	Зельмейер, вид 2		1	1,36305	137,14377	1,37132	
	Коши		1,93247	13245,44515	$2,33177 \cdot 10^8$		
	Конради		1,91385	28,65772	$5,03426 \cdot 10^7$		
	Херцбергер		1,96759	$-3,88881 \cdot 10^{-8}$	3179,36284	$1,15767 \cdot 10^9$	
Ar+(2%)O ₂	Зельмейер, вид 1	No	1	2,63841	134,57501		
	Зельмейер, вид 2		1	1,02138	134,57714	1,61703	134,57366
	Коши		1,90646	13084,50834	$1,25411 \cdot 10^8$		
	Конради		1,88734	29,00162	$4,32019 \cdot 10^7$		
	Херцбергер		1,96009	$-5,93805 \cdot 10^{-8}$	-2285,9929	$1,53707 \cdot 10^9$	
	Зельмейер, вид 1	Ne	1	2,74631	134,57194		
	Зельмейер, вид 2		1	1,02635	134,57238	1,71996	134,57163
	Коши		1,9293	16547,72949	$-3,06095 \cdot 10^8$		
	Конради		1,90347	38,55464	$2,78812 \cdot 10^7$		
	Херцбергер		1,9207	$9,49336 \cdot 10^{-9}$	19015,47701	$-5,32623 \cdot 10^8$	

Дисперсионные зависимости, полученные путем аппроксимации с использованием уравнений Зельмейера двух видов, Коши, Конради и Херцбергера, в соответствии с данными,

представленными в таблице 26, совпадают между собой с точностью четвертого знака после запятой в диапазоне длин (450-650) нм (рисунок 48, 49).

Величины констант уравнения Зельмейера, полученные в данной работе, можно сравнить в величинами, представленными в литературе [77, 79] (таблица 28).

Таблица 28 – Характеристические константы дисперсионного уравнения Зельмейера типа 1

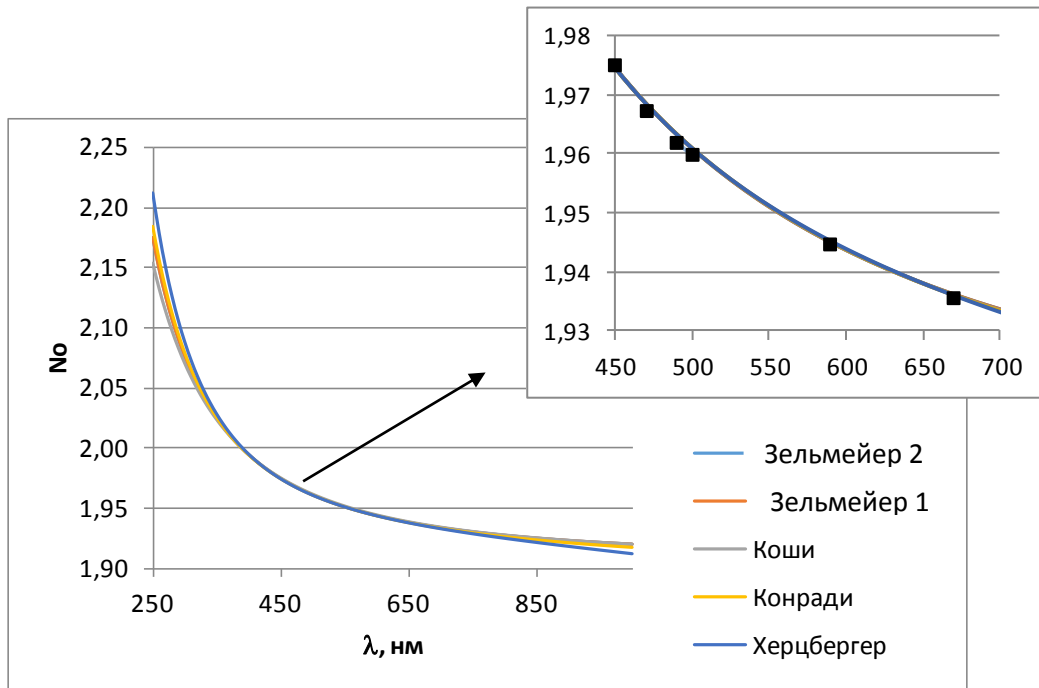
	<i>No</i>			<i>Ne</i>		
	A	B	C	A	B	C
Ar	1	2,63621	135,51429	1	2,73437	137,14347
Ar+(2%)O ₂	1	2,63841	134,57501	1	2,74631	134,57194
[79]	1	2,64	136,0	1	2,73	138,3
[77]	1	2,6309	135,1	1	2,7243	138,9

Видно, что характеристические константы, полученные в данной работе, близки, но не совпадают с величинами, полученными в работах [77, 79]. Такое различие может быть связано с условиями выращивания кристаллов. В работе [79] указывают, что кристаллы выращивались в атмосфере азота, условия получения кристаллов в работе [77] – не указаны.

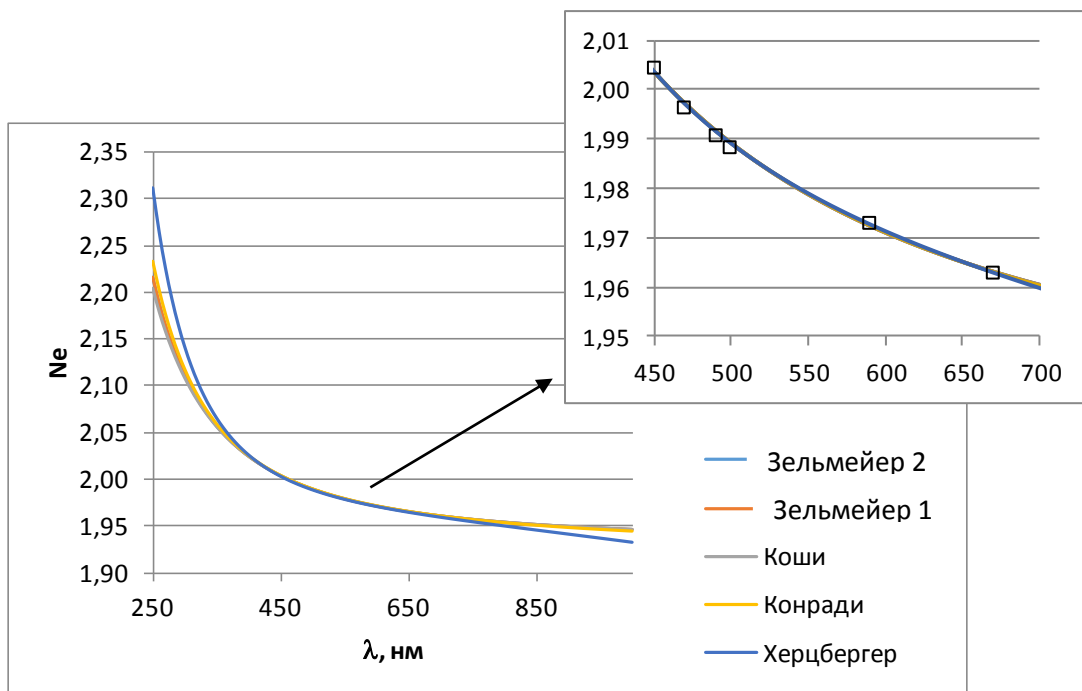
Наблюдается неоднородность величин показателя преломления: величины значений показателей преломления снижаются от центральных частей були к периферии. Однородность показателей преломления выше в кристаллах, полученных в атмосфере Ar, что свидетельствует о большей оптической однородности таких кристаллов и соотносится с данными полученными методами интерферометрии и поляризационно-оптическим. Связи с этим, о величине показателя преломления лангатата уверенно можно говорить с учетом только третьего знака после запятой с обязательным указанием атмосферы выращивания.

Результаты исследований кристаллов лангатата методами оптической микроскопии, спектроскопии, интерферометрии и прямые измерения показателей преломления свидетельствуют о влиянии атмосферы выращивания на оптические свойства этих кристаллов.

Показано, что в диапазоне длин волн (450-650) нм значения показателей преломления аппроксимируются уравнениями Зельмейера двух видов, Коши, Конради и Херцбергера. Величины показателей преломления, полученные с использованием этих аппроксимационных уравнений в указанном диапазоне длин волн, совпадают.

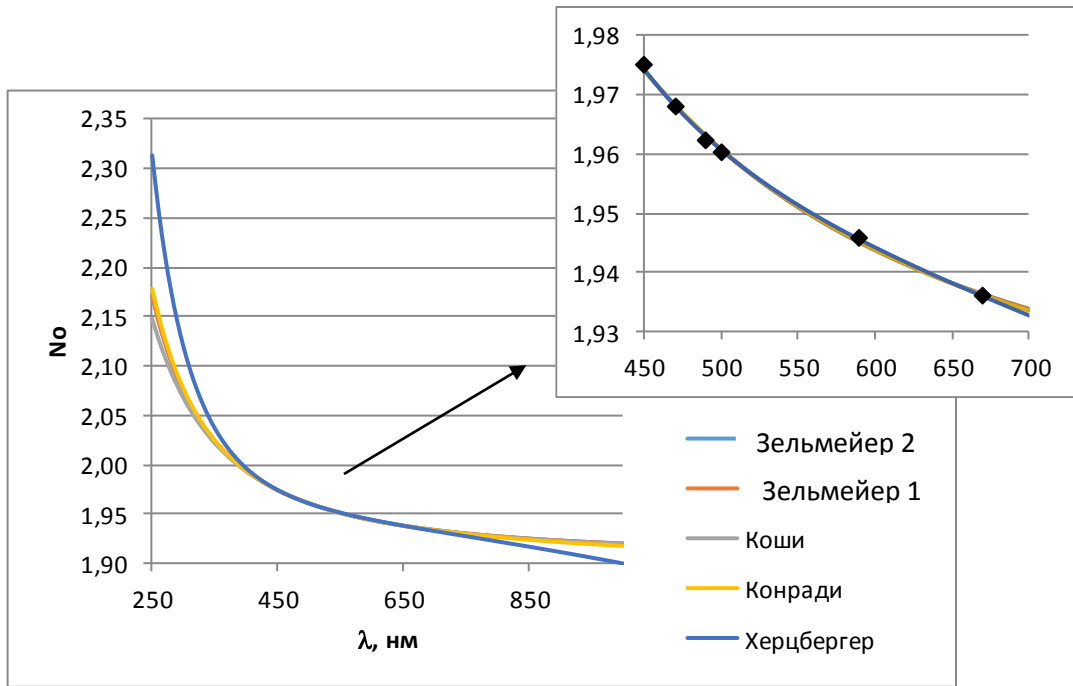


а)



б)

Рисунок 48 – Дисперсионные зависимости показателей преломления кристалла, полученного в атмосфере Ar: а) N_o (■ – N_o измеренное) б) N_e (□ – N_e измеренное)



а)

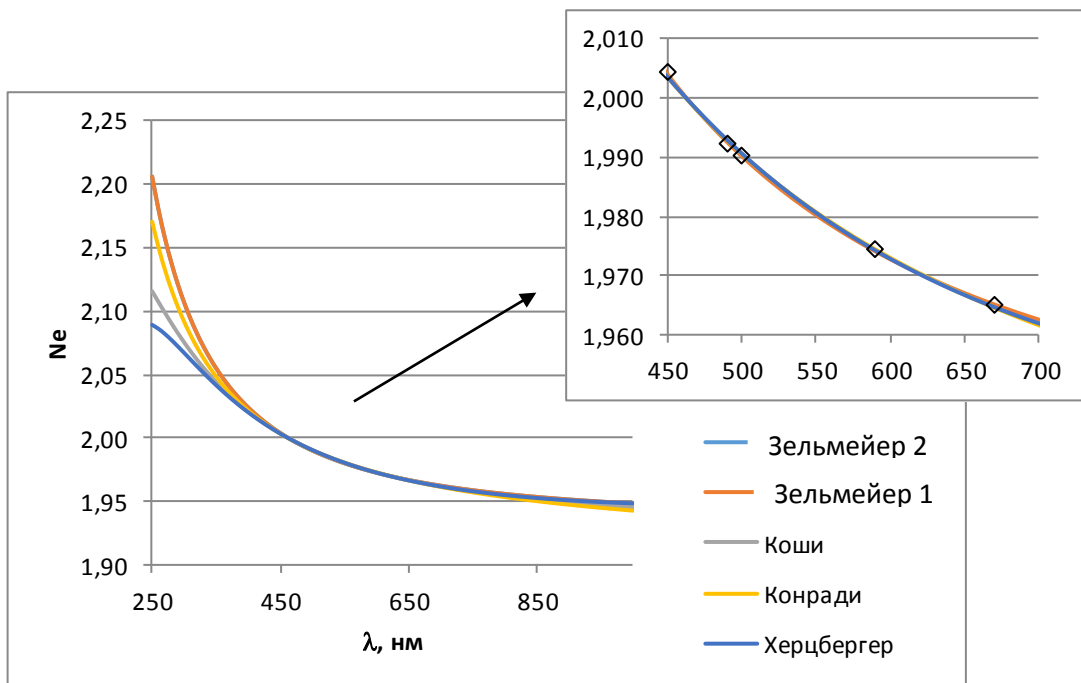


Рисунок 49 – Дисперсионные зависимости показателей преломления кристалла, полученного в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$: а) N_o ($\blacklozenge$ – N_o измеренное) б) N_e ($\blacklozenge$ – N_e измеренное)

2.2 Заключение по Главе 2

1) Установлено, что атмосфера выращивания оказывает существенное влияние на однородность и величину оптических параметров кристаллов лангатата.

Методами спектрофотометрии, микроскопии, интерферометрии, поляризационно-оптическим показано, что кристаллы, выращенные в аргоне, характеризуются большей однородностью оптических свойств, чем кристаллы, выращенные в атмосфере с добавлением кислорода.

2) В объеме оптически неоднородных образцов обнаружены интерференционные картины, связанные с неоднородностями показателей преломления. Наблюдение подобных интерференционных картин в объеме и оценка неоднородности показателя преломления может являться **экспресс-методом** оценки оптического качества кристаллов.

3) Методами интерферометрии и поляризационно-оптическим показано, что оптическая неоднородность выше в центральной области були и снижается к ее периферии. Можно говорить о возникновении градиента увеличения оптической неоднородности в направлении от краев були к ее центру.

4) Методами микроскопии и поляризационно-оптическим показано, что кристаллы лангатата являются правовращающими независимо от атмосферы выращивания, величина удельного угла вращения плоскости поляризации составляет 15 град/мм и совпадает в пределах погрешности независимо от атмосферы выращивания образцов.

5) Определен диапазон прозрачности кристаллов 0,25-7,3 мкм и ширина запрещенной зоны при температурах 300 и 80 К, которая составляет, соответственно 4,8 эВ и 5,1 эВ.

6) В УФ и видимой областях спектра наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 290, 360 и 490 нм. Интенсивность этих полос ярко выражена в случае окрашенных кристаллов. Обнаружено, что эти полосы являются дихроичными, что свидетельствует об анизотропии дефектных центров, которые их порождают.

В ИК диапазоне на всех спектральных зависимостях пропускания независимо от атмосферы выращивания наблюдаются полосы с максимумами при 1530, 1800 и 2920 нм при комнатной температуре. Полосы в диапазоне (1500-3000) нм, вероятнее всего, могут быть приписаны ОН группе.

7) Измерения величин главных показателей преломления выявили их значительную неоднородность по объему образцов. При использовании величин показателей преломления N_o и N_e лангатата, более корректно применять их значения с учетом только третьего знака после запятой с указанием атмосферы выращивания. Показано, что в диапазоне длин волн (450-650) нм значения показателей преломления аппроксимируются уравнениями Зельмейера двух видов,

Коши, Конради и Херцбергера. Величины показателей преломления, полученные с использованием этих аппроксимационных уравнений, совпадают в указанном диапазоне длин волн с точностью четвертого знака после запятой.

3 Элементный состав кристаллов в зависимости от атмосферы выращивания

Различие оптических свойств может свидетельствовать о различиях в составах кристаллов, выращенных в разных атмосферах [77]. В связи с этим, в работе был проведен анализ элементного состава кристаллов в зависимости от атмосферы выращивания методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и полевой эмиссионной растровой электронной микроскопии (EDS) для соответствующих образцов: *образец № 1 (Ar)* и *образец № 2(Ar+ (2%)O₂)*.

3.1 Исследование элементного состава кристаллов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии основан на измерении кинетической энергии фотоэлектронов, эмитируемых образцом в результате облучения мягким рентгеновским излучением. Образец помещают в вакуумную камеру и направляют на него пучок мягких рентгеновских лучей, который вызывает фотоионизацию образца. Измерение кинетической энергии излучаемых фотоэлектронов позволяет определить энергию связи электрона и, как следствие, идентифицировать атом поверхности, из которой он был выбит. Таким образом, получают информацию о химической структуре поверхности [126].

Из закона сохранения энергии следует соотношение, позволяющее вычислять энергии связи электронов внутренних уровней атома [126]:

$$E_{св} = h\nu - E_{кин} - e\Phi, \quad (26)$$

где $h\nu$ – энергия фотона; $E_{кин}$ – измеренная кинетическая энергия фотоэлектрона; $E_{св}$ – энергия связи атомного уровня, с которой выбит электрон; Φ – работа выхода спектрометра.

Электроны возбуждаются на всех уровнях атома, на которых энергия связи меньше энергии фотона. Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры представляют собой распределение плотности занятых уровней в пространстве энергий связи. Каждый химический элемент имеет свой специфический набор значений энергий связи для внутренних электронов, и по ним можно судить об элементном составе образца: интенсивность линий химических элементов в рентгеновском фотоэлектронном спектре зависит от их количества в изучаемом объекте [126, 127].

Количественный анализ в РФЭС основан на измерении интенсивности пиков фотоэлектронов. Количество выбитых фотоэлектронов с данной кинетической энергией, или интенсивность линии в энергетическом спектре фотоэлектронов пропорциональна атомной

концентрации данного элемента и вероятности ионизации данного уровня. Чувствительность анализа данного элемента, таким образом, зависит от вероятности поглощения рентгеновского кванта той или иной электронной оболочкой, которая в свою очередь, является периодической функцией атомного номера элемента. Пределы обнаружения различных элементов, следовательно, различны, а в среднем принято считать, что чувствительность РФЭС ограничена значением 0,1 ат.%. Для формального решения количественной задачи интенсивность фотоэлектронного пика выражают через концентрацию элемента следующим образом [126, 127]:

$$I_i = K_i X_i, \quad (27)$$

где I_i – интенсивность фотоэлектронного пика элемента i , K_i – коэффициент пропорциональности, K_i вычисляется по формуле:

$$K_i = \sigma_i \lambda_i J_o T \quad (28)$$

где σ_i – сечение ионизации исследуемого уровня в атоме элемента i ; λ_i – длина пробега фотоэлектронов до неупругого рассеяния; J_o – интенсивность характеристической линии потока рентгеновского излучения в области анализа образца; T – инструментальная функция (зависимость коэффициента усиления электронного умножителя от энергии, функция пропускания анализатора и т.д.).

В пределах одного обзорного спектра, содержащего фотоэлектронные пики всех присутствующих в анализируемом объеме элементов, относительная интенсивность этих пиков определяется только концентрацией и константами σ и λ , так как значения J_o и T для них не меняются. Для рутинных измерений удобно использовать метод, позволяющий производить расчет без знания абсолютных значений констант. В этом случае используют значения относительных коэффициентов, называемых факторами элементной чувствительности, S , определенных как отношение интенсивности данной линии к интенсивности фотоэлектронной линии нормирующего элемента для каждой фотоэлектронной линии на эталонных образцах чистых элементов или соединениях известного состава. Значения факторов элементной чувствительности, определенные таким образом, имеются в банке данных рабочей программы «PHIACCESS» и справочной литературе [128]. Использование значений S и суммирование уравнений для относительной интенсивности $I_i = S_i X_i$ по всем регистрируемым в обзорном спектре элементам позволяет получить достаточно простую формулу для расчета концентраций [127, 128]:

$$X_i = (I_i/S_i)/(\sum I_i/S_i). \quad (29)$$

Исследования проводились на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы «PhysicalElectronics». Для возбуждения фотоэмиссии использовали излучение Al K α ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 300 Вт. Давление остаточных газов в камере анализа составляло $6 \cdot 10^{-10}$ Торр. Атомные концентрации элементов определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной чувствительности, используя возможности программного обеспечения PC ACCESS ESCA V7.2с. Спектры высокого разрешения (**ВР**) снимали при энергии пропускания анализатора 29,35 эВ и плотности сбора данных 0,25 эВ/шаг.

В связи с тем, что на поверхности образцов может наблюдаться пленка толщиной 3-8 мкм, а глубина анализа составляет – **10-ки Å**, исследования проводились на сколах образцов. Диаметр области анализа по поверхности составляла 600 мкм.

Были получены обзорные спектры, состоящие из линий La2d, Ga2p3, Ta4d3, C1s, O1s (рисунки 50, 51), которые использовались для расчета концентраций.

При исследовании образцов в исходном состоянии (*до очистки*) было обнаружено большое количество абсорбированных примесей – углерода и кислорода. В связи с этим путем бомбардировки поверхности ионами аргона низких энергий (150-200 эВ) была проведена очистка поверхностей сколов.

Далее были рассчитаны соотношения концентраций катионов в исследованных образцах. Было установлено, что образцы кристаллов лангатата, выращенные в разных атмосферах отличаются по соотношению катионов (таблица 29), так соотношение Ga/La в образцах различается в 1,05 раза, а Ga/Ta в 1,02 раза, в обоих случаях выше в образце 1.

Таблица 29 – Соотношение концентраций элементов в образцах, полученных в разных атмосферах

Исследованные образцы (атмосфера выращивания)	Соотношение концентраций элементов		
	Ga/La	Ga/Ta	La/Ta
1 (Ar)	r_1^*	r_2	r_3
2(Ar+ (2%)O ₂)	$0,95r_1$	$0,98r_2$	$1,02r_3$

* - соотношение концентраций элементов в образце, выращенном в Ar

Спектры ВР для обоих образцов при наложении друг на друга показаны на рисунках 52-54. Видно, что отличий в спектрах практически нет. Энергии связи попадают в диапазон справочных значений соответствующих оксидов.

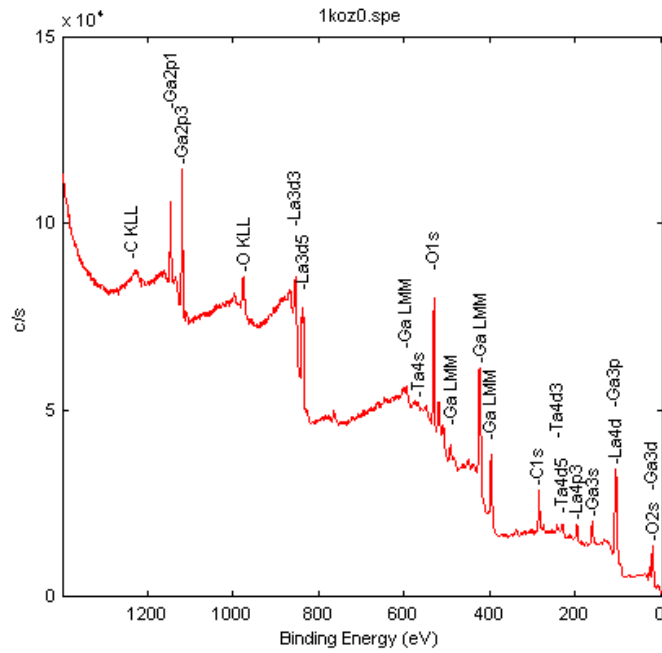


Рисунок 50 – Обзорный спектр образца №1

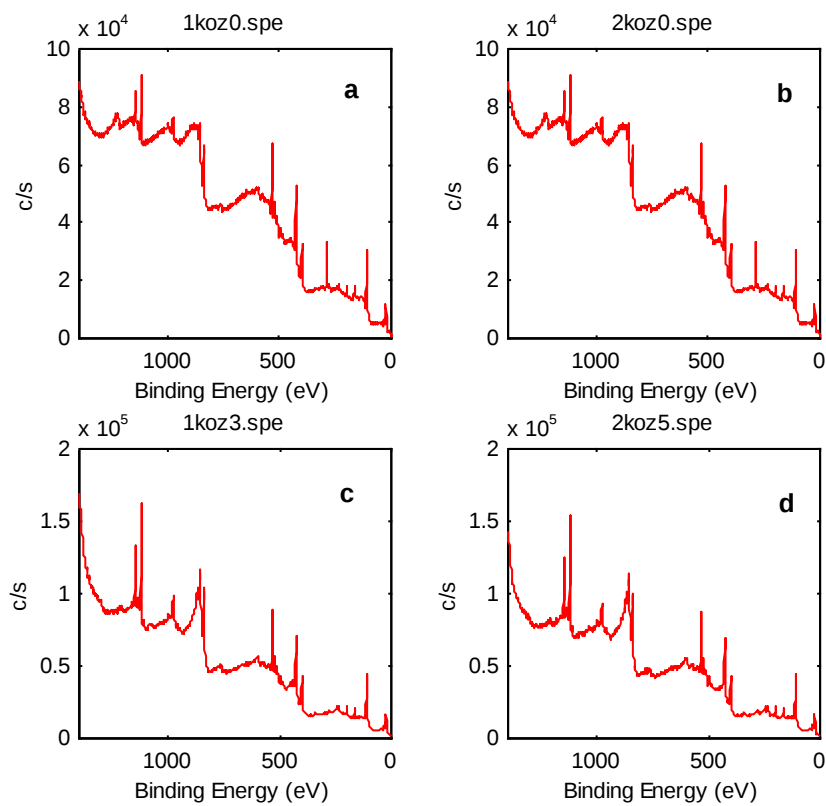


Рисунок 51 - Обзорные спектры поверхностей сколов образцов № 1 и № 2 до и после очистки:
 а, с – образец № 1 до и после очистки, b,d – образец № 2 до и после очистки

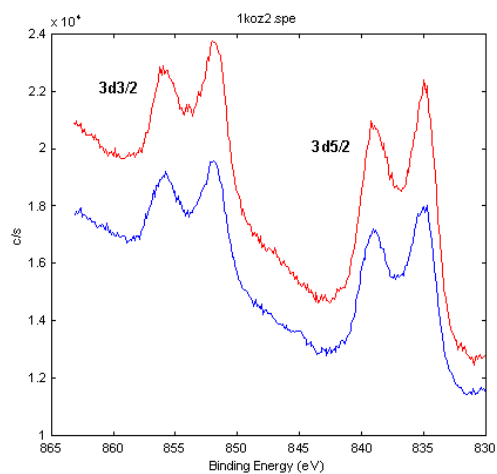


Рисунок 52 - Спектры La3d поверхности сколов образцов: № 1 – красный, № 2 –синий

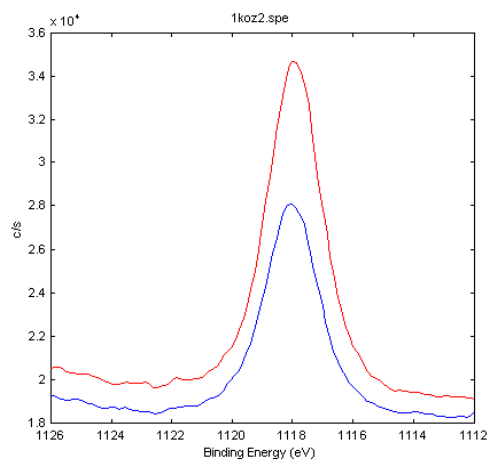


Рисунок 53 - Спектры Ga2p3 поверхности сколов образцов: № 1 – красный, № 2 – синий.

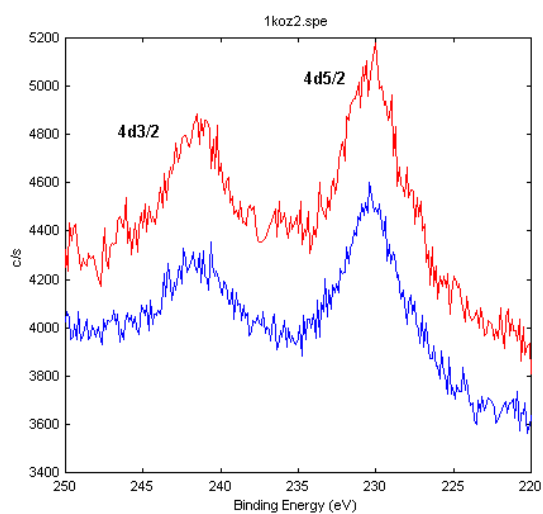


Рисунок 54 - Спектры Ta4d поверхности сколов образцов: № 1 – красный, № 2 – синий

Полученные по спектрам высокого разрешения энергии связи соответствуют химическому состоянию ионов La, Ga, Ta в соответствующем стехиометрическом составе окружении кислорода:

La3d5/2	–	834,9±0,25 эВ
Ga3p	–	1117,9±0,25 эВ
Ta4d5/2	–	230,1±0,25 эВ

Вопрос вызвал вид спектров лантана La3d, рисунок 52, а именно, наличие слева от основных пиков дублета дополнительных пиков, которые в спектре чистого лантана отсутствуют [128]. Для проверки предположения о сателлитной природе происхождения этих пиков был исследован порошок La₂O₃. Исходная поверхность порошка представляет собой слой LaO_xOH_y, это видно, прежде всего, по спектру кислорода O1s, который состоит из двух пиков: 1- оксидный, 2 – гидроксидный (рисунок 55), а также по соотношению O/La, которое составляет в среднем 2,4.

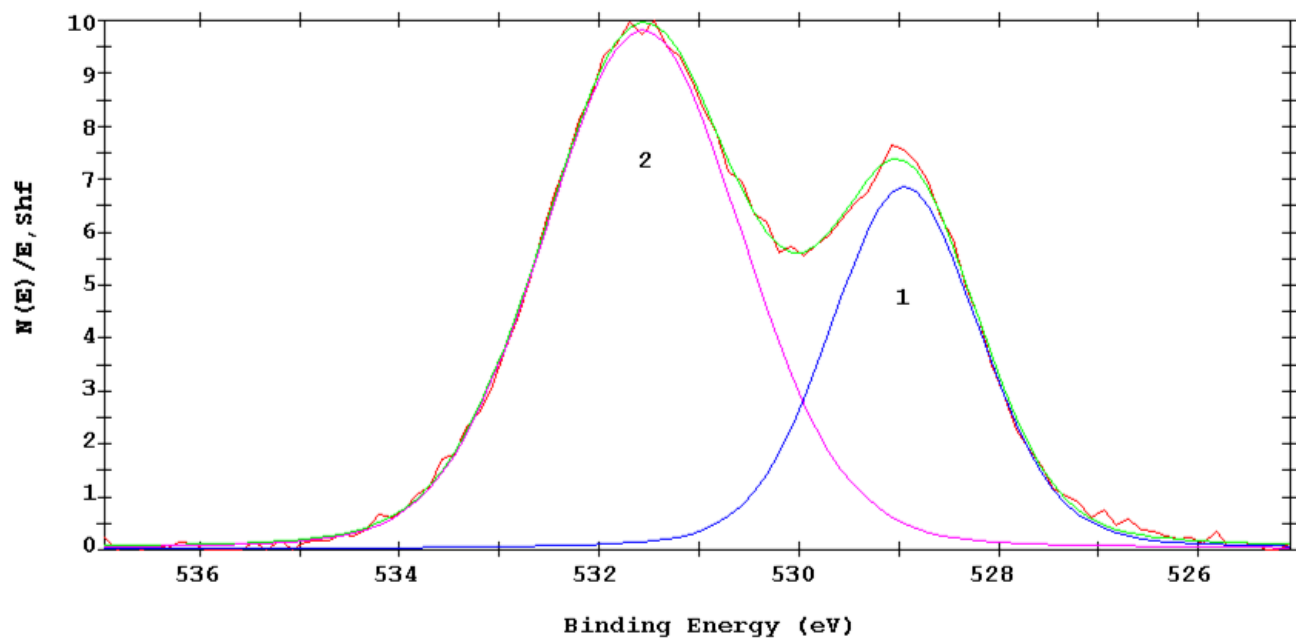
После очистки доля гидроксидного пика уменьшилась, и соотношение O/La составило уже 1,6. Спектр La3d и до и после очистки имеет те же характерные черты, что и образцы № 1,2 – пики слева от 3d5/2 и 3d3/2 (рисунок 56). Следовательно, такой вид пиков является характерным для спектров лантана La3d.

Таким образом, методом РФЭС было установлено, что, что образцы кристаллов лангатата, выращенные в разных атмосферах отличаются по соотношению катионов. Полученные по спектрам высокого разрешения энергии связи соответствуют химическому состоянию ионов La, Ga, Ta в соответствующем стехиометрическом составе окружении кислорода.

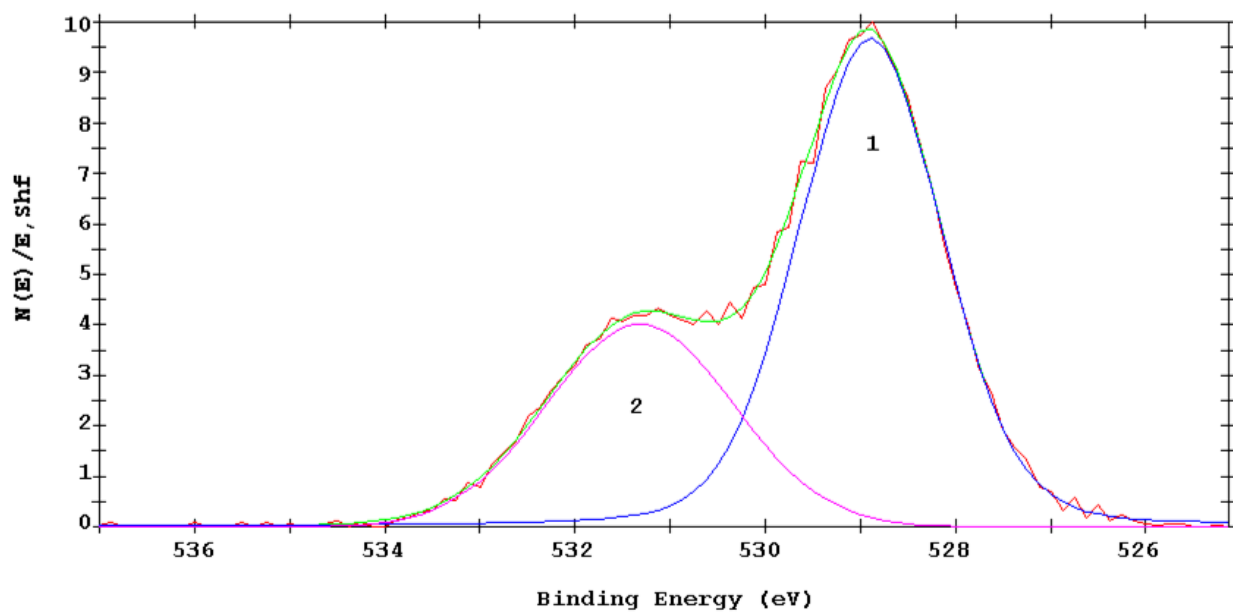
3.2 Исследование элементного состава кристаллов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Для подтверждения результатов, полученных методом РФЭС, были проведены исследования методом полевой эмиссионной растровой электронной микроскопии.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС, EDS) - один из методов аналитической электронной микроскопии – спектроскопия характеристического рентгеновского излучения, испускаемого в результате возбуждения внутренних оболочек элементов, при облучении образца электронами высокой энергии. Электрон с внутренней оболочки переходит на более высокий энергетический уровень, а вакансия на внутренней оболочке заполняется электроном с более высокого энергетического уровня, что приводит к

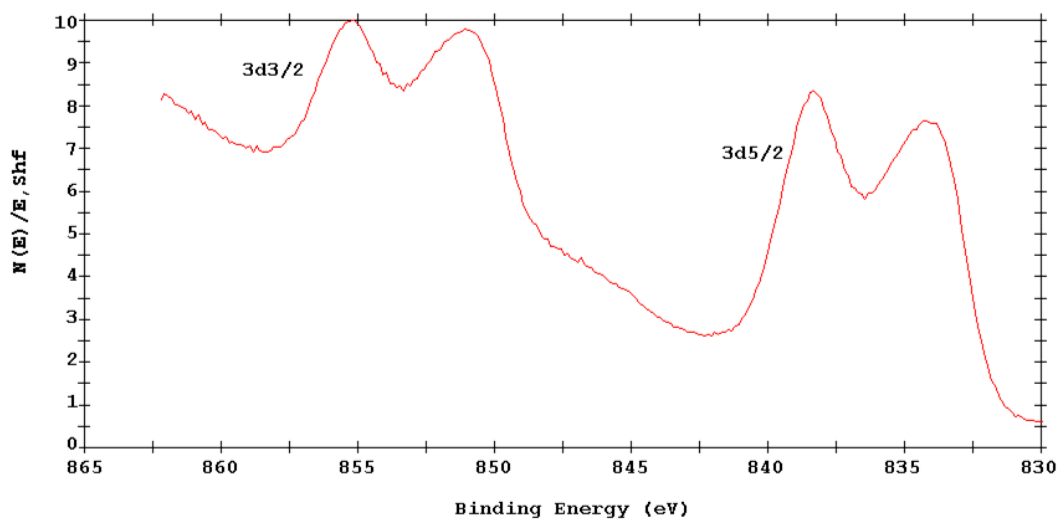


а)

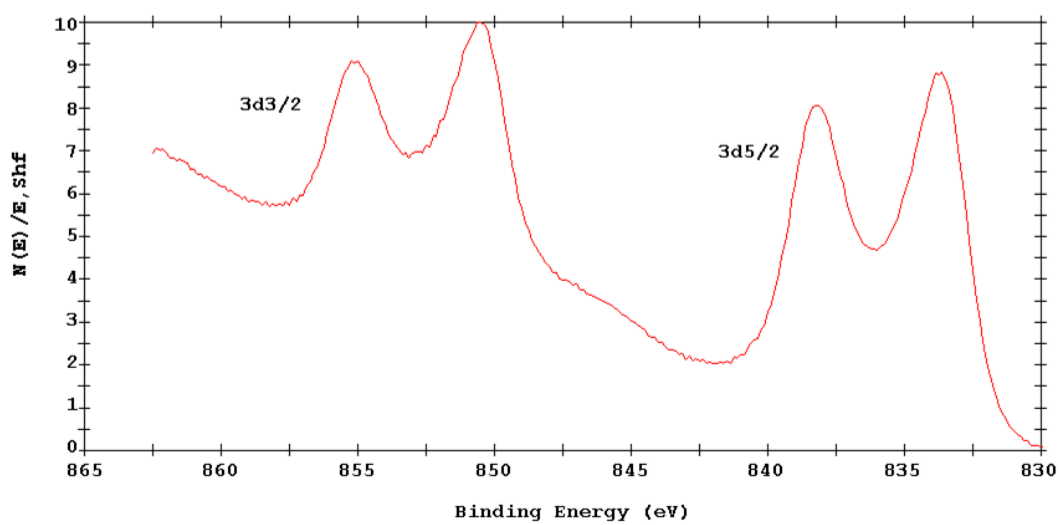


б)

Рисунок 55 - Спектры O1s порошка La_2O_3 : а) до очистки,
б) после очистки



а)



б)

Рисунок 56 - Спектры $La3d$ порошка La_2O_3 : (а) до очистки, (б) после очистки

эмиссии характеристического рентгеновского излучения с энергией, равной разности энергий этих двух энергетических уровней. Поскольку характеристическое рентгеновское излучение имеет конкретную энергию, соответствующую каждому элементу, то, измеряя энергию пика излучения, можно проводить идентификацию элементов [129].

Исследования проводили на полевом эмиссионном растровом электронном микроскопе JSM-6700F с приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии JED-2300F фирмы JEOL (Япония) выпуска 2005 года. Площадь области анализа – 60×40 мкм², глубина – 1 мкм. Анализ проводили в трех различных областях скола.

Концентрация кислорода оказалась завышенной из-за наложения с пиком лантана, вследствие чего концентрации катионов соединения оказались заниженными. Для сопоставления элементного состава образцов, полученных в разных атмосферах, были рассчитаны соотношения концентраций катионов (таблица 30).

Таблица 30 – Соотношение концентраций элементов в образцах, полученных в разных атмосферах. Метод EDS.

Исследованные образцы (атмосфера выращивания)	Соотношение концентраций элементов		
	Ga/La	Ga/Ta	La/Ta
1 (Ar)	r_1	r_2	r_3
2(Ar+ (2%)O ₂)	$0,95r_1$	$0,93r_2$	$0,98r_3$

Данные по соотношению концентраций катионов Ga/La и Ga/Ta, полученные методом EDS (таблица 30), хорошо соотносятся с данными, полученными методом РФЭС (таблица 29) и свидетельствуют о том, что в зависимости от атмосферы выращивания в кристаллах наблюдается различие по соотношению основных элементов. Во всех образцах наблюдается недостаток по галлию.

4. Исследование дефектных центров в кристаллах лангатата

Исследование оптических свойств кристаллов лангатата показало, что окрашенные кристаллы, выращенные в атмосфере аргона с 2% кислорода, в отличие от бесцветных, обладают значительной оптической неоднородностью.

Окраска кристаллов определяется наличием «центров окраски»: дефекты в кристаллах, создавая энергетические уровни в запрещенной зоне, приводят к появлению локальных состояний, которые дают дополнительные полосы поглощения [34]. Для того чтобы влиять на процессы формирования центров окраски в кристаллах, необходимо понимать природу их происхождения. На образование центров окраски влияет как присутствие в структуре точечных дефектов, так и процессы перераспределения зарядов, приводящие к возникновению оптически активных локальных состояний, связанных с ними. Эти процессы можно активировать или неактивировать, влияя на условия выращивания кристаллов или используя дополнительные послеростовые воздействия на кристалл, в частности, отжиги.

4.1 Влияние отжигов на оптические свойства кристаллов

Среда, в которой проводится выращивание или термообработка кристаллов, является важнейшим фактором, определяющим возникновение центров окраски. Так, окислительная способность среды может влиять на зарядовые состояния точечных дефектов.

Природа центров окраски в кристаллах семейства лангасита практически не изучена. В настоящее время возникновение окраски лангасита предположительно связывают [40, 62] с возникновением центров окраски типа $(V_O^{2+}, 2e^-)^x$: что при $V^{2+}_O > (V^{2+}_O, 2e^-)^x$ – кристалл окрашен, в противном случае – бесцветен. Авторы утверждают, что отжиг в кислороде кристаллов, выращенных при небольшой концентрации кислорода, приводит к усилению окраски кристаллов, что и было подтверждено проведенным ими опытом [40]. Можно было бы предположить, что в кристаллах лангатата действует аналогичный механизм. Поскольку изотермические отжиги на воздухе и в вакууме должны приводить к изменению концентрации вакансий кислорода, исследования кристаллов лангатата, подвергнутых подобному воздействию, позволили бы несколько прояснить механизм образования центров окраски. В связи с этим было исследовано влияние изотермического отжига в вакууме и на воздухе при 1000 °С на оптические характеристики кристаллов.

В первую очередь, было обнаружено, что отжиг в вакууме оказывает существенное влияние на интенсивность окраски оранжевых образцов, выращенных в атмосфере $Ar+(2\%)O_2$, и приводит к практически полному их обесцвечиванию (рисунок 57)

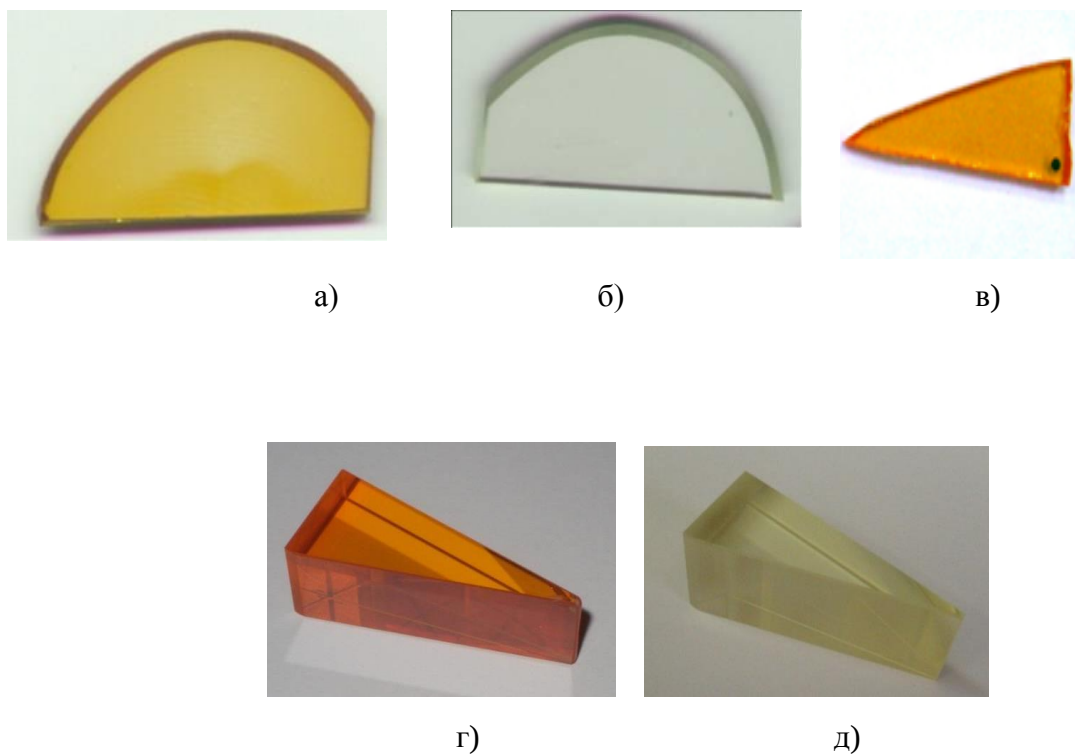


Рисунок 57 – Общий вид образцов, выращенных в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, до и после отжига в вакууме: а) пластина до отжига в вакууме, б) пластина после отжига в вакууме, в) пластина после отжига на воздухе, г) призма до отжига в вакууме, д) призма после отжига в вакууме

а отжиг на воздухе приводит к усилению окраски. При этом, видимая интенсивность окраски бесцветных образцов, полученных в аргоне, не изменилась.

Подобная реакция оксидных кристаллов на отжиги является атипичной: как правило [34], отжиг в вакууме оксидных кристаллов приводит к возникновению или усилению их окраски, например, известно, что бесцветные кристаллы ниобата лития LiNbO_3 после отжига в вакууме приобретают устойчивую черную окраску [11]. Отжиг на воздухе, напротив, приводит к ослаблению окраски оксидных кристаллов или ее полному исчезновению.

Спектры пропускания кристаллов лангатата, выращенных в разных атмосферах, до и после отжига в вакууме, представлены на рисунках 58, 59.

Видно (рисунок 58), что отжиг в вакууме не оказывает никакого заметного влияния на спектр пропускания кристаллов, полученных в аргоне - отжиг в вакууме приводит к понижению интенсивности пропускания в области пика поглощения ~ 280 нм на величину $\sim 3\%$.

В случае кристаллов, полученных в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, влияние отжига в вакууме оказывается значительным – наблюдается полное исчезновение полосы поглощения при 490 нм и ослабление полосы при 290 нм. Полоса при 360 нм оказывается устойчивой к отжигу в вакууме – пропускание увеличилось на $\sim 1-2\%$.

Отжиг на воздухе не приводит к изменению окраски или существенному изменению на спектрах пропускания бесцветных кристаллов, полученных в атмосфере аргона, и приводит к усилению поглощения на полосе в области 490 нм в случае кристаллов, полученных в аргоне с 2% кислорода (рисунок 59).

4.2 Влияние легирования на оптические свойства кристаллов

По данным РФЭС и EDS, полученных в нашей работе, отмечается различие по соотношению Ga/La в образцах кристаллов лангатата, выращенных в различных атмосферах. Поскольку, при выращивании в *бескислородной атмосфере* по литературным данным наблюдается испарение окиси галлия из расплава [14, 42], было сделано предположение, что дополнительное легирование галлием в определенных концентрациях может привести к улучшению оптических свойств кристаллов при выращивании их в атмосфере аргона. В связи с этим, было проведено легирование кристаллов ЛГТ галлием в концентрациях 0,05 мол. % и 0,025 мол.% Ga_2O_3 .

Спектры пропускания кристаллов ЛГТ:0,05 мол. % Ga_2O_3 , ЛГТ:0,025 мол.% Ga_2O_3 и ЛГТ стехиометрического состава по шихте представлены на рисунке 60.

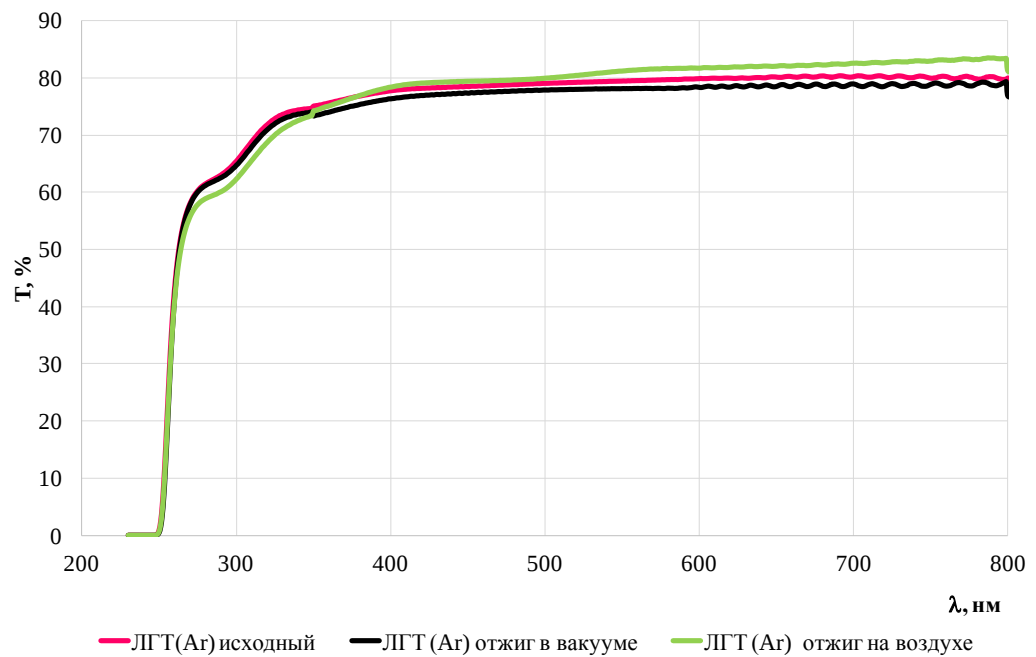


Рисунок 58 – Спектры пропускания кристалла, полученного в атмосфере аргона до и после изотермических отжигов.

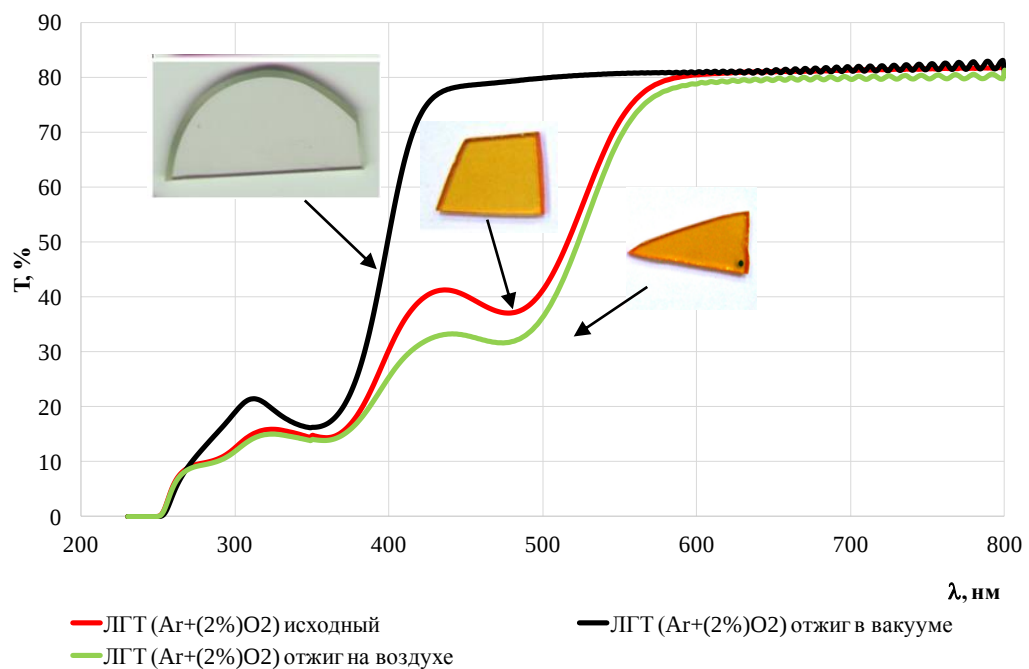


Рисунок 59 – Спектры пропускания кристалла и вид образцов, полученных в атмосфере Ar+(2%)O₂, до и после изотермических отжигов, видимый диапазон длин волн

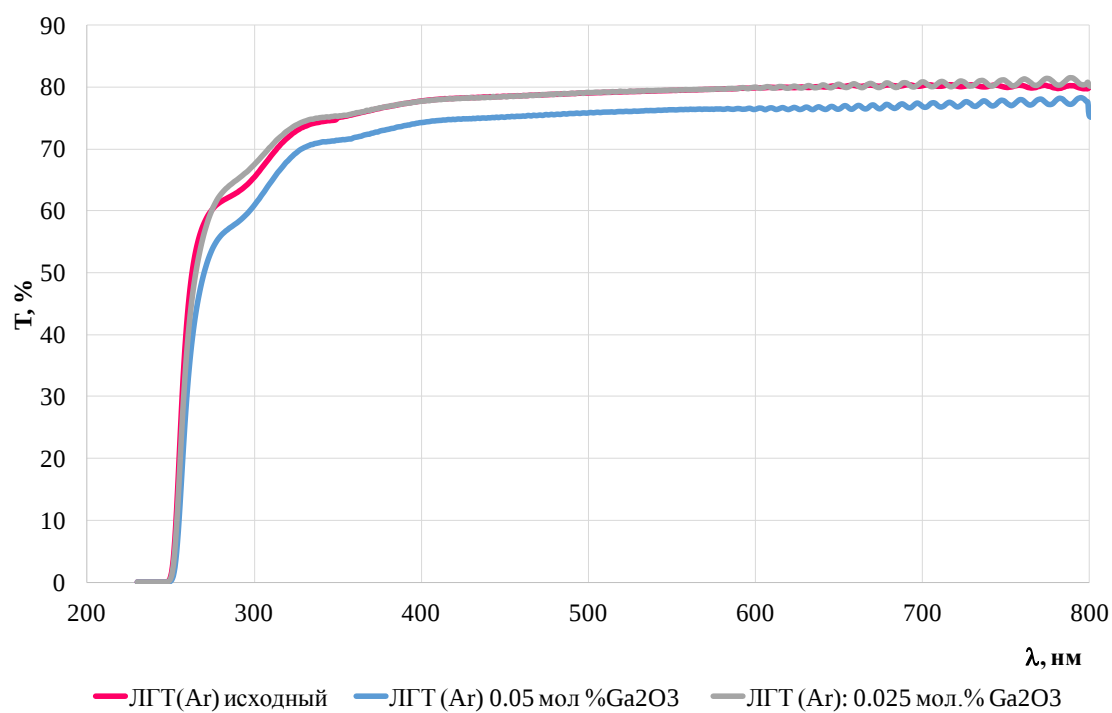


Рисунок 60 – Спектры пропускания кристаллов, выращенных в атмосфере аргона, легированных галлием в разных концентрациях

В зависимости от концентрации сверхстехиометрического галлия на спектрах пропускания наблюдается как снижение интенсивности полосы поглощения в области 290 нм, так и увеличение интенсивности поглощения на этой же полосе.

4.3 Исследование дефектной структуры методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей

Диффузное рассеяние (ДР) рентгеновских лучей (ДРРЛ) - рассеяние рентгеновских лучей веществом в направлениях, для которых не выполняется условие Вульфа-Брэгга. В идеальном кристалле упругое рассеяние волн частицами, находящимися в узлах периодической решётки, вследствие интерференции происходит только при определенных направлениях дифракционного вектора Q , совпадающих с направлениями векторов обратной решётки. Распределение интенсивности рассеяния в пространстве обратной решётки представляет собой совокупность d-образных пиков Лауэ - Брэгга в узлах обратной решетки. Смещения ионов из узлов решётки нарушают периодичность кристалла, и интерференционная картина меняется: появляется плавная составляющая интенсивности, соответствующая ДРРЛ на несовершенствах кристалла. Исследование распределения интенсивности ДР в кристаллах, содержащих точечные дефекты, дает возможность получить детальную информацию о типе дефектов, их симметрии, положении в решётке, конфигурации атомов, образующих дефект, тензорах диполей сил, с которыми дефекты действуют на кристалл, а изучение областей интенсивного ДРРЛ позволяет исследовать размеры, форму и другие характеристики объединений точечных дефектов или частиц второй фазы размером от сотен Å (десятки нм). [130-132]

Исследования дефектов методом ДРРЛ лучей проводились на рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker-AXS, Germany). Для данных измерений образцы были ориентированы таким образом, что нормаль к поверхности $\langle 110 \rangle$ и направление $\langle 001 \rangle$ располагались в плоскости дифракции. Распределение интенсивностей $I(q_x, q_z)$ рентгеновского диффузного рассеяния измеряли вокруг узла обратной решётки (220).

Распределение интенсивностей $I(q_x, q_z)$ рентгеновского диффузного рассеяния (изодиффузные контуры), измеренные вокруг узла обратной решётки (220), в кристаллах ЛГТ $\text{Ag}^+(2\%)\text{O}_2$ показано на рисунок 61 (а, в). Параметры q_x и q_z представляют проекции вектора q на плоскость дифракции в направлении $\langle 001 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, соответственно; вектор $q = Q - H^r$ описывает отклонения дифракционного вектора Q из точки взаимной решетки H^r . Ассиметричная часть рентгеновского диффузного рассеяния представлена на рисунок 61 (в и г) и вычисляется по формуле:

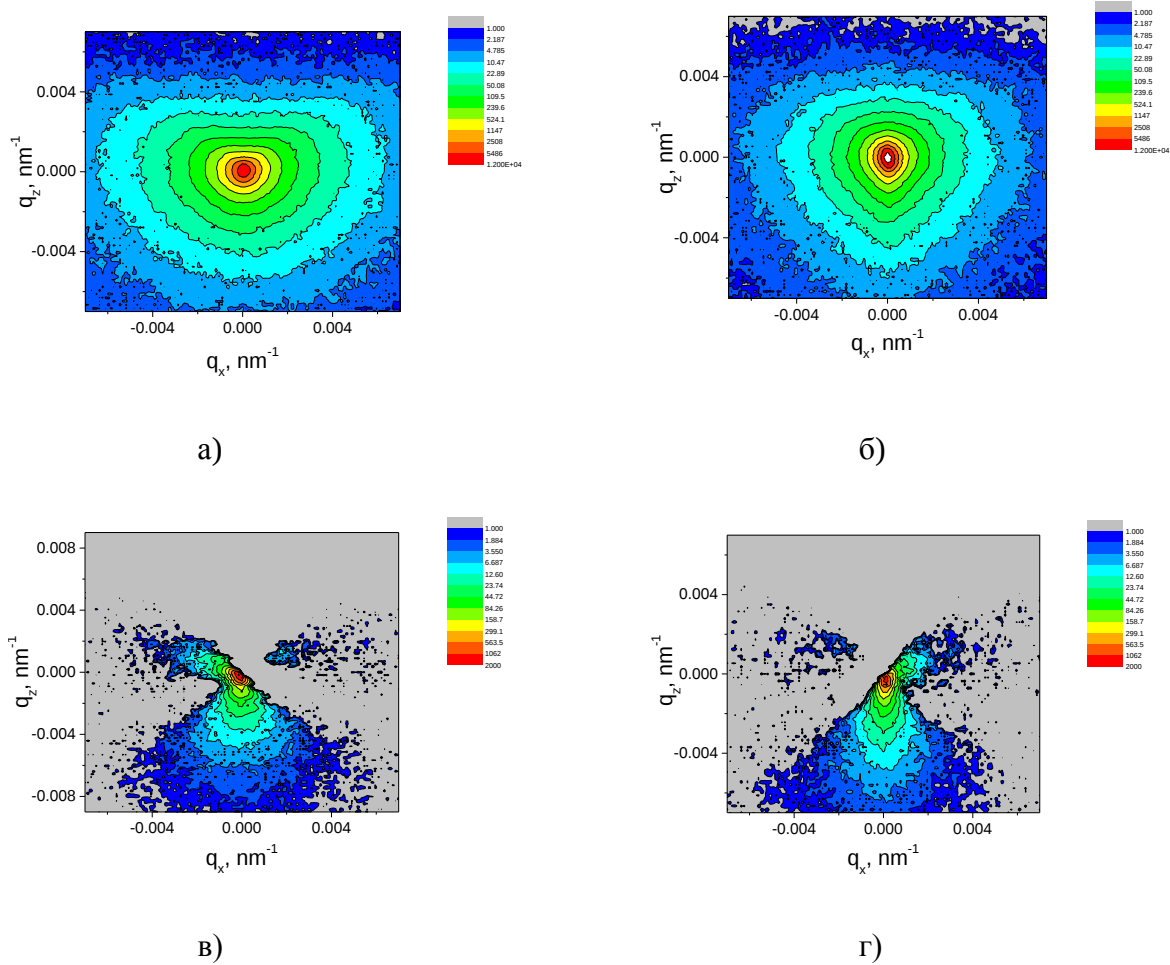


Рисунок 61 - Изодиффузные контуры, измеренные вокруг узла обратной решётки (220): а, б - измеренные контуры; в, г - асимметричная часть рентгеновского диффузного рассеяния в образцах, полученных в Ag и Ag+(2%)O₂, соответственно. (а), (в) – Ag, (б), (г) – Ag+(2%)O₂

$$I_{as}^p(q) = \frac{I_{exp}^p(q) - I_{exp}^p(-q)}{2} \quad (30)$$

Форма изодиффузных контуров зависит от симметрии смещения поля ($u(r)$) и знака, вызванного дефектом изменения объема кристалла ΔV . Расширение контура в направлении qx свидетельствует о низкой симметрии смещения поля за счет плоской формы дефектов; в направлении qz означает, что дефект имеет высокосимметричное смещение поля, что является характерным для дефектов сферической формы. Знак ΔV определяется по асимметричной части рентгеновского диффузного рассеяния $I_{as}(q)$. Значение ΔV положительно для $q_z > 0$ для междоузельного типа дефектов ($\Delta V > 0$). Для вакансионного типа дефектов ($\Delta V < 0$), $I_{as}(q)$ положительно для $q_z < 0$. Таким образом, на основании анализа рисунок 61 (б) можно сделать вывод, что в обоих образцах есть дефекты двух типов: (1) междоузельный тип дефектов с низкосимметричным смещением поля и практически плоской формы и (2) вакансионный тип дефектов с высокосимметричным смещением поля и формой, близкой к сферической. Дефекты второго типа доминируют, что должно вызывать уменьшение параметра решетки. Данные, полученные в результате измерений этим методом, свидетельствуют о наличии кластеров анизотропных дефектов в кристаллах лангатата.

Параметр решетки a образцов ЛГТ был рассчитан исходя из положения пика (220), измеренных по трех кристальной схеме [133]. Для окрашенного кристалла ЛГТ ($Ar+(2\%)O_2$) величина параметра решетки a меньше, чем для бесцветного кристалла, выращенного в аргоне: $a(Ar) = (8,2345 \pm 0,0001) \text{ \AA} > a(Ar+(2\%)O_2) = (8,2341 \pm 0,0001) \text{ \AA}$. Эти результаты хорошо согласуются с данными оптической спектроскопии: полосы поглощения в кристалле ЛГТ ($Ar+(2\%)O_2$), предположительно связаны с вакансиями, что вызывает сжатие решетки и, следовательно, уменьшение параметров решетки.

Таким образом, полученные результаты показывают, что в кристаллах, выращенных в атмосфере $Ar+(2\%)O_2$, количество дефектов вакансионного типа выше, чем в выращенных в аргоне кристаллах.

5 Модель дефектообразования в кристаллах лангатата

Природа дефектных центров, вызывающих появление полос поглощения на спектральных зависимостях пропускания является одной из нерешенных проблем в кристаллах семейства лантан-галлиевого силиката и танталата, в частности. Аномальная реакция лангатата на отжиги в окислительной и восстановительной атмосферах не позволяют применить к данному кристаллу модели центров окраски, типичные для оксидных кристаллов.

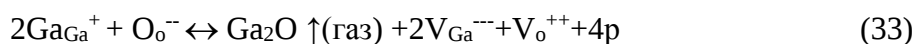
Для понимания природы дефектов в лангатате, в первую очередь необходимо установить процессы, описывающие дефектообразование при выращивании кристаллов. Состояние точечных дефектов в кристаллах, определяется, в первую очередь, отклонением от стехиометрии при подготовке шихты или выращивании кристаллов [34], кроме того, на процессы дефектообразования оказывает влияние наличие примесей, а так же условия послеростовых воздействий [34].

Как известно из литературных данных [14, 42] в процессе выращивания лангаситов при температуре 1470-1510 °С наблюдается испарение кислорода и оксида галлия, что приводит к дефициту по галлию и кислороду, то есть появлению значительных концентраций вакансий галлия (V_{Ga}^{+++}) и кислорода (V_O^{--}).

В соответствии с данными о высокотемпературном поведении оксидов галлия, представленных в работе [134], при температурах свыше 1000 °С наблюдается испарение оксидов галлия, а также кислорода (рисунок 62). Летучесть этих компонентов определяется давлением в ростовой камере и скоростями реакций их образования. **Основными процессами являются испарение окиси галлия Ga_2O и кислорода в виде O_2 .**

Таким образом, на основании экспериментальных результатов, полученных в данной работе и литературных данных [134], можно предложить наиболее вероятные процессы, проходящих в кристаллах лангатата в ходе выращивания и изотермических отжигов.

1 Атмосфера выращивания Ar



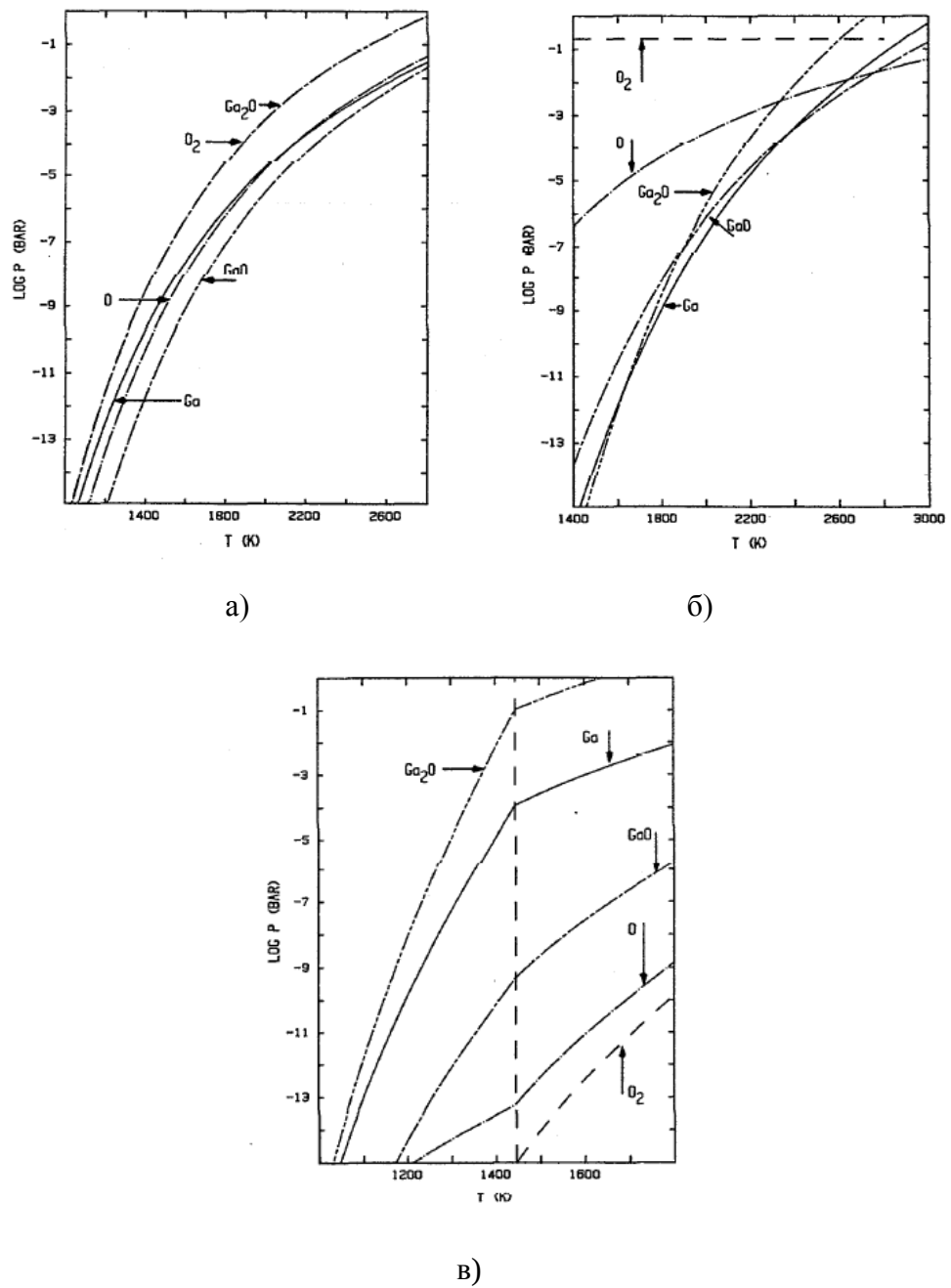


Рисунок 62 – Интенсивность испарения компонентов в системе, содержащей ионы галлия и кислорода, а) конгруэнтное испарение, б) кислородсодержащая атмосфера, в) вакуум

[134]



В результате этого, основными дефектами, возникающими в процессе выращивания кристаллов в аргоне, являются дефекты по Шоттки – вакансии галлия и вакансии кислорода.

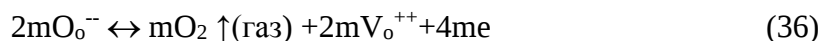
Образование большого количества вакансий при выращивании кристаллов лангатата подтверждается результатами, полученными ДРРЛ (Глава 4). Отклонение от стехиометрического состава по галлию в связи с его недостатком подтверждено результатами РФЭС и EDS (Глава 3).

II Атмосфера выращивания Ar+(2%)O₂

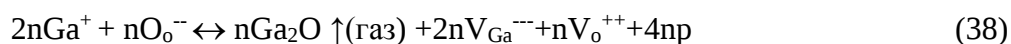
а) Выращивание

В случае, когда в атмосферу выращивания с целью подавления испарения окиси галлия добавляется кислород, продолжают идти процессы (31)-(35). При этом, в соответствии с данными, представленными в работе [134] и на рисунке 66, б, **наиболее интенсивным, определяющим процессом становится испарение O₂** (рисунок 66,б).

Можно предложить наиболее вероятные процессы, проходящие в кристаллах лангатата, в ходе выращивания при добавлении кислорода в атмосферу выращивания. Предположим, что m ионов O^- (mO^-) в виде m молекул кислорода O_2 (mO_2) улетучиваются в соответствии с уравнением (31):



Параллельно этому процессу идут процессы, описываемые уравнениями (32)-(35), но менее интенсивно. Предположим, что испаряется n молекул окиси галлия (nGa_2O), при этом $n < m$. Тогда уравнения (32)-(35) можно записать в следующем виде:



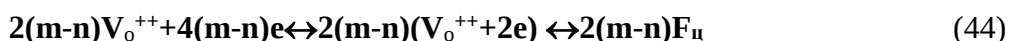
При этом из (36), (38) и (40) видно, что остаются нескомпенсированные вакансии кислорода:



Из (36), (39) следует, что остаются нескомпенсированные электроны:



Избыточные вакансии кислорода и электроны формируют $F_{\text{ц}}$ -центры в соответствии со следующей реакцией:

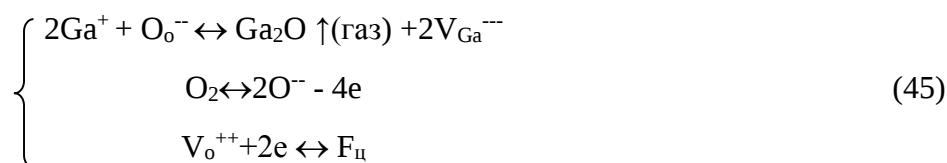


Как следует из представленных уравнений, при добавлении в атмосферу выращивания кислорода, в кристаллах лангатата образуется несоответствие между концентрациями вакансий кислорода и галлия. Для соблюдения электронейтральности в этой ситуации активно образуются $F_{\text{ц}}$ -центры в соответствии с уравнением (44). На спектрах пропускания таких кристаллов образуется полоса поглощения при 490 нм, а кристалл обретает оранжевую окраску. **Таким образом, основными дефектами, которые образуются при добавлении кислорода в атмосферу при выращивании кристаллов лангатата, оказываются дефекты по Шоттки по уравнению (40) и $F_{\text{ц}}$ -центры по уравнению (44).** Окраска кристаллов, выращенных в аргоне с кислородом может быть связана с полосой поглощения в области 490 нм, вызванной наличием **$F_{\text{ц}}$ -центров.**

В соответствии с (35), (40) и (44) количество дефектов вакансионного типа будет больше в кристаллах, полученных в кислородсодержащей атмосфере, чем в кристаллах, полученных в бескислородной атмосфере, что и подтверждается результатам, полученным методом ДРПЛ.

б) Отжиги

При **отжиге на воздухе** будет улетучиваться окись галлия, при этом дополнительным источником кислорода будет являться атмосфера отжига. Поэтому вероятны следующие процессы, приводящие к увеличению концентрации центров окраски:



В соответствии с (45) при отжиге на воздухе будут образовываться дополнительные $F_{\text{ц}}$ -центры и вакансии галлия V_{Ga}^{+++} . Для установления равновесия будут разделяться дефекты по Шоттки, образовавшиеся в процессе выращивания по реакции (39).

После разделения компоненты дефектов по Шоттки могут участвовать в квазихимических реакциях с дефектами других типов, создавая стабильные комплексы. Эти процессы могут быть описаны квазихимическими уравнениями (45) и (46):



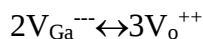
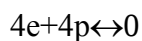
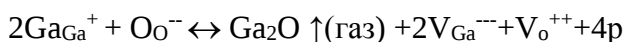
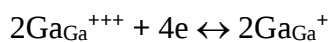
Таким образом, **отжиг на воздухе кристаллов, полученных в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$ может приводить к увеличению количества F-центров и усилению окраски**, что и подтверждается данными полученными методом оптической спектроскопии (Глава 4, рисунок 59). Можно предположить, что по всей вероятности, избыточные вакансии галлия будут образовывать $V_{\text{ц}}$ -центры в соответствие с реакцией (46).

При **отжиге оранжевых кристаллов в вакууме** наиболее интенсивным, определяющим процессом становится испарение окиси галлия Ga_2O , согласно рисунку 66, в; испарение кислорода идет на порядки слабее. Галлию Ga^{+++} для восстановления до Ga^+ требуется 2 электрона, которые могут быть получены при разрушении $F_{\text{ц}}$ -центров, образовавшихся в процессе выращивания по уравнению (44).

Процесс разрушения $F_{\text{ц}}$ -центров в процессе отжига в вакууме, может быть описан следующим образом:



При этом, восстановление галлия до Ga^{+1} и его испарение в виде окиси галлия Ga_2O будет идти в соответствии с реакциями (32-34):



Таким образом, отжиг в вакууме оранжевых кристаллов, выращенных в атмосфере с добавлением кислорода, приводит к разрушению $F_{\text{ц}}$ -центров. Разрушение $F_{\text{ц}}$ -центров ведет к исчезновению на спектрах пропускания полосы в области 490 нм, что и наблюдается на спектрах пропускания кристаллов, выращенных в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, подвергнутых отжигу в вакууме (Глава 4, рисунок 59).

Таким образом, на основании экспериментальных результатов, полученных в данной работе и литературных данных [134], показано, что основными дефектами, возникающими в процессе выращивания кристаллов, являются дефекты по Шоттки, а при добавлении в атмосферу выращивания кислорода образуются $F_{\text{ц}}$ -центры. Предложена наиболее вероятная модель образования дефектов в кристаллах лангатата в ходе выращивания и изотермических отжигов.

Получение кристаллов лангатата улучшенного оптического качества

При выращивании кристаллов в атмосфере аргона не удастся получать були больших размеров. В связи с этим необходимо модифицировать условия выращивания в атмосфере аргона с кислородом так, чтобы повысить оптическую однородность кристаллов, в частности, предлагается уменьшить концентрацию кислорода в атмосфере выращивания. На основании полученных в данной работе результатов на фирме «Фомос-Материалс» были выращены первые кристаллы лантан-галлиевого танталата в атмосфере с концентрацией кислорода менее 2-х %. Полученные образцы окрашены в слабо-оранжевый цвет, менее интенсивный в сравнении с кристаллами, полученными в $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$. Спектры пропускания таких кристаллов в сравнении со спектрами кристаллов, полученных в атмосферах Ar и $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, представлены на рисунке 63. В видимом диапазоне длин волн (рисунок 63) спектр пропускания кристалла, полученного в атмосфере $\text{Ar}+(\leq 2\%)\text{O}_2$, занимает промежуточное положение между спектром кристалла, полученного в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$ и спектром кристалла, полученного в атмосфере Ar . Полосы поглощения на спектрах этого кристалла на полосах $\lambda \sim 280$ нм, $\lambda \sim 360$ нм и $\lambda \sim 480$ нм менее интенсивны, чем в кристаллах, полученных в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, но более интенсивны, чем в кристаллах, полученных в атмосфере Ar (рисунок 63). Исследование однородности образцов, полученного из этого кристалла, методом оптической спектроскопии представлены на рисунке 64. В видимом диапазоне длин волн изменение интенсивности в зависимости от области на поверхности образца не превышает 1%, а инфракрасной области – 2%. Что свидетельствует об оптической однородности образца, которая оказалась выше, чем оптическая однородность кристаллов, выращенных в других атмосферах. Полученные в ходе выполнения научно-исследовательской работы результаты используются в собственном серийном производстве в компании ОАО «Фомос - Материалс».

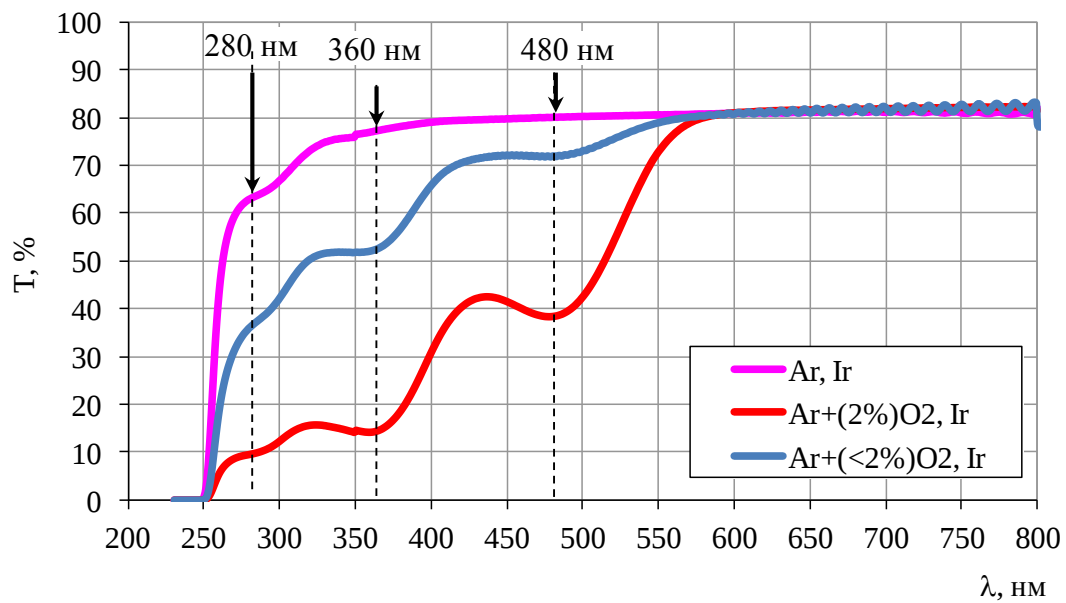


Рисунок 63 – Спектры пропускания кристаллов лангатата, полученных в разных атмосферах, в диапазоне 200 – 650 нм

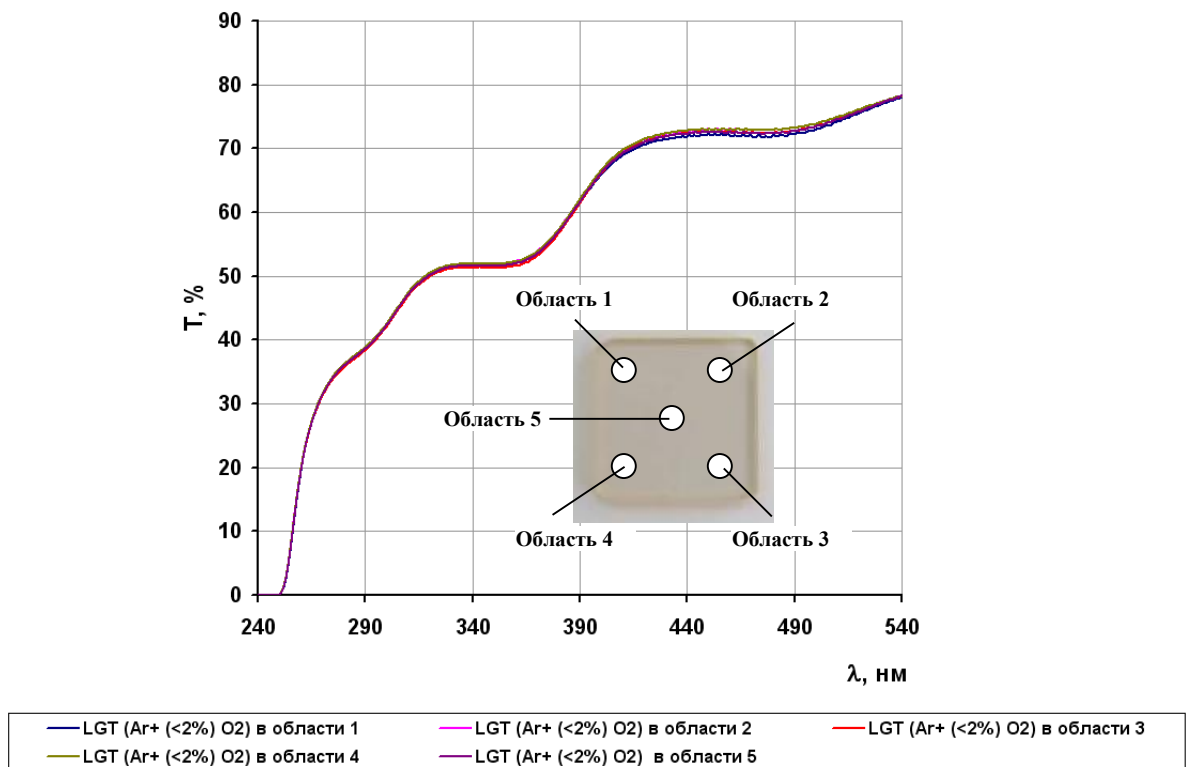


Рисунок 64 – Спектры пропускания в разных областях образца, вырезанного из кристалла, выращенного в атмосфере $\text{Ar}+(\text{<2\%})\text{O}_2$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Впервые получены экспериментальные результаты исследований оптических параметров кристаллов лантан-галлиевого танталата (спектральные зависимости оптического пропускания, показатели преломления, их дисперсия, гирация) в зависимости от условий выращивания (атмосферы выращивания):

- Установлено, что атмосфера выращивания оказывает определяющее влияние на величину и однородность оптических свойства кристаллов. Кристаллы, выращенные в атмосфере Ag, оптически более однородны, чем кристаллы, полученные в атмосфере $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$.

- Установлено, что на спектральных зависимостях пропускания в УФ и видимой областях спектра наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 290, 360 и 480 нм. Интенсивность этих полос ярко выражена в случае окрашенных кристаллов, выращенных в атмосфере $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$. Обнаружено, что полосы являются дихроичными. Это свидетельствует об анизотропии дефектных центров, которые их порождают.

- Изучено явление дихроизма в кристаллах лантан-галлиевого танталата. Наиболее ярко дихроизм выражен на образцах, полученных в атмосфере $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$ в области полосы при $\lambda_{\text{max}} \sim 480$ нм. Дихроизм следует учитывать при интерпретации оптических свойств кристаллов, на всех срезах, отличных от срезов, перпендикулярных оптической оси (Z-срез).

- Интерферометрическим методом в объеме образцов обнаружены интерференционные картины, связанные с неоднородностями показателей преломления. Наблюдение подобных интерференционных картин в объеме и оценка неоднородности показателей преломления может являться **экспресс-методом** оценки оптического качества кристаллов.

- Измерения величин главных показателей преломления методом призмы выявили их неоднородность по объему кристаллов. Точность измерений в соответствии с аттестованной методикой выполнения измерений «МВИ Показателя преломления в видимой области спектра гониометрическим методом» составляет $\Delta = \pm 3 \cdot 10^{-4}$ при измерении показателя преломления обыкновенной волны, при этом неоднородность величин показателей преломления N_o на длине волны 587,5 нм по объему образцов составляет $\sim 0,002$ в случае кристаллов, полученных в атмосфере Ag и $\sim 0,003$ в случае кристаллов, полученных в атмосфере $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$. В связи с этим предложено при практическом использовании величин показателей преломления лантан-галлиевого танталата, применять их значения с учетом только третьего знака после запятой с обязательным указанием атмосферы выращивания.

- Показано, что в диапазоне длин волн (450-650) нм значения показателей преломления аппроксимируются уравнениями Зельмейера, Коши, Конради и Херцбергера. Величины

показателей преломления, полученные с использованием этих аппроксимационных уравнений, совпадают в указанном диапазоне длин волн с точностью до четвертого знака после запятой.

2) Установлено влияние изотермических отжигов в вакууме и на воздухе на спектральные зависимости пропускания кристаллов лантан-галлиевого танталата.

- Показано, что в случае кристаллов, полученных в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, отжиг в вакууме приводит к обесцвечиванию кристаллов и полному исчезновению полосы поглощения при 490 нм. Отжиг на воздухе таких кристаллов, приводит к усилению поглощения на полосе при 490 нм. Полоса при 360 нм оказывается устойчивой к отжигам и в вакууме, и на воздухе. Интенсивность поглощения на полосе при 290 нм снижается при отжиге в вакууме, отжиг на воздухе не оказывает влияние на интенсивность данной полосы.

- В случае кристаллов, полученных в атмосфере Ar, отжики в вакууме и на воздухе не оказывают заметного влияния на окраску и вид спектров оптического пропускания. К снижению интенсивности полосы поглощения при 290 нм таких кристаллов приводит легирование галлием в сверхстехиометрических концентрациях.

3) Исследован элементный состав и дефектная структура кристаллов лантан-галлиевого танталата, выращенных в атмосферах Ar и $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$.

- Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и полевой эмиссионной растровой электронной микроскопии показано, что данные кристаллы различаются по соотношению концентраций основных элементов. При этом, для всех кристаллов наблюдается недостаток по галлию.

- Методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей установлено, что в кристаллах преобладают дефекты вакансионного типа. При этом, в кристаллах, полученных в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$, наблюдается большее количество вакансий, чем в кристаллах, полученных в атмосфере Ar, что сказывается на величине параметра решетки: величина параметра решетки a кристаллов, полученных в атмосфере Ar, превышает величину параметра решетки a кристаллов, полученных в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$:

$$a(\text{Ar}) = (8,2345 \pm 0,0001) \text{ \AA} > a(\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2) = (8,2341 \pm 0,0001) \text{ \AA}.$$

4) Разработана и предложена модель дефектообразования в кристаллах лантан-галлиевого танталата. Основными дефектами в кристаллах лантан-галлиевого танталата являются дефекты по Шоттки. При добавлении в атмосферу выращивания кислорода образуются $F_{\text{д}}$ -центры. В процессе отжига на воздухе концентрация $F_{\text{д}}$ -центров увеличивается, а отжиг в вакууме приводит к разрушению $F_{\text{д}}$ -центров.

Автор выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность своему научному руководителю **Козловой Нине Семеновне** за интересную тему для исследований, всестороннюю помощь и поддержку.

Автор выражает благодарность **Бузанову Олегу Алексеевичу** за предоставленные для исследований кристаллы, сотрудничество и консультации.

Автор благодарен всем сотрудникам испытательной лаборатории ППМиД «Монокристаллы и заготовки на их основе», кафедры «Материаловедения полупроводников и диэлектриков», ЦКП «Материаловедения и металлургия» за постоянный интерес к работе, полезные советы и замечания; в особенности:

- **Козловой А.П.** за помощь в измерении спектральных зависимостей пропускания кристаллов лантан-галлиевого танталата;

- **Гераськину В.В.** за помощь в проведении исследований кристаллов поляризационно-оптическим методом и обсуждении результатов;

- **Скрылевой Е.А.** за проведение исследований кристаллов методом РФЭС и обсуждение результатов;

- **Гонтарю И.В.** за проведение исследований кристаллов методом EDS и обсуждение результатов;

- **Вороновой М.И. и Щербачеву К. Д.** за проведение исследований кристаллов методом ДРРЛ и обсуждение результатов;

- **Диденко И.С.** за консультации в области кристаллографии и оптических свойств кристаллов;

- **Малинковичу М.Д.** за помощь в измерении спектральных зависимостей пропускания кристаллов лантан-галлиевого танталата в ИК области спектра;

а так же сотруднику НИИЯФ им. Скобелева МГУ им. Ломоносова **Спасскому Д.А.** за помощь в получении спектральной зависимости пропускания кристаллов танталата при низких температурах и обсуждение результатов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Каминский А.А. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов.- М.: Наука.-1986.- 271 с.
2. Б.В. Гринев, М.Ф. Дубовик, А.В. Толмачев Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений. – Харьков: «Институт монокристаллов». – 2002. – 251 с.
3. Phase transitions in langasite family crystals / Mill' B.V., Maximov B.A., Pisarevsky Yu.V., Danilova N.P., Markina M.P., Pavlovskaya A., Werner S., Schneider J.// IEEE Ultrasonic, Ferroelectrics and Frequency control Joint 50th Anniversary Conference. – 2004. – P. 52 – 60.
4. Андреев И.А. К 20-летию обнаружения термостабильных упругих свойств кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и появлению термина «лангасит» (Обзор) // ЖТФ. – 2004. – Т. 74. – Вып. – 9. – С. 5 – 7.
5. Гумилевский С.А. Кристаллография и минералогия. – М.: Высшая школа, 1972. – 280 с.
6. Effective substitution of aluminum for gallium in langasite-type crystals for a pressure sensor use at high temperature / Takeda, H., Tanaka, S., Izukawa, S., Shimizu, H., Nishida, T., Shiosaki, T. // Ultrasonics Symposium, IEEE. – 2005. -V. 1. – I. 18-21. – P. 560 – 563.
7. Акустические кристаллы под ред. Шаскольской М.П.. – М.: Наука, 1981. – 632 с.
8. Kreml P.W., Reiter C., Wallnofer W. Temperature sensors based on GaPO_4 // IEEE Ultrasonic Symposium. – 2002. – P. 949 – 952.
9. Investigation of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ piezoelectric crystals for high-temperature sensors / F.Yu, S. Zhang, X. Zhao, D. Yuan, L. Qin, Q.-M. W, T.R. Shrout // Journal of applied physics. – 2011. – 109. – p. 114103-1 – 114103-6.
10. Characterization of high-temperature piezoelectric crystals with an ordered langasite structure / S. Zhang, Y. Zheng, H. Kong, J. Xin, E. Frantz. T.R. Shrout // J. of Applied Physics. – 2009. – № 105. – p. 114107-1 – 114107-6.
11. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития. Материалы для нелинейной оптики. - М.: «Наука», 1975. – 224 с.
12. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. - М.: Наука. – 1975 г. – 250 с.
13. <https://www.scopus.com> (дата обращения 04.12.2017)
14. Growth habits of 3 and 4-inch langasite single crystals / Uda S., Wang S.Q., Konishi N., Inaba H., Harada J. // Journal of Crystal Growth. – 2002 – V. - 237- 239. – P. 707-713.
15. Uda S., Buzanov O. Growth of a 3" langasite crystal with clear faceting // J. of Crystal Growth. – 2001. – V. 211. – P. 318 – 324.
16. Diode-pumped Nd:LGS intracavity-doubled green laser at 532 nm / X.H. Fu, Y. Che, Y.L. Li// Solid State and Liquid Lasers. – 2011. – Vol. 21. – N. 6. – p.995 – 997.

17. Z. Wang, Y. Yin, D. Yuan Optical transitions in Ho^{3+} doped $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ crystals // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. - V. 436. – I. 1–2. –P. 364-368.
18. Spectroscopic characteristics of langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) and langatate ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$) crystals doped with Eu^{3+} / S. Georgescu, O. Toma, A.M. Chinie, L. Gheorghe, A. Achim, A.S. Stefan//*Optical Materials*. – 2008. - Volume 30. - Issue 6. - P. 1007-1012.
19. Spectroscopic characterization of Sm^{3+} in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ single crystals / J. Komar, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, M. Berkowski // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. - V. 610. – P. 50-54.
20. Infrared-excited bright green and red luminescence in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ doped with erbium and ytterbium / S. Georgescu, O. Toma, A.M. Voiculescu, C. Matei, R. Birjega, L. Petrescu // *Physica B: Condensed Matter*. - 2012. - Volume 407. - Issue 7. - P. 1124-1127.
21. Phase-matching directions, refined Sellmeier equations and second-order nonlinear coefficient of the infrared langatate crystals $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ / E. Boursier, P. Segonds, B. Boulanger, C. Félix, J. Debray, D. Jegouso, B. Ménaert, D. Roshchupkin, I. Shoji // *Optical letters*. – 2014. – V. 39. – № 13. – P. 4033-4036.
22. P.G. Zverev, G.V. Shilova Investigation of the second order nonlinear susceptibility in langasite and langatate crystals/ P.G. Zverev, G.V. Shilova // *Book of abstracts. Laser Physics Workshop 2015 (Shanghai, China)*. – 2015. - seminar 5.
23. Synthesis and characterization of $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystals / H. Takeda, J. Sato, T. Kato, K. Kawasaki, H. Morikoshi, K. Shimamura // *Materials Research Bulletin*. – 2000. – V. 35. – P. 245-252
24. Photoluminescence and scintillation of LGS ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), LNGA ($\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.3}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{14}$) and LGTA ($\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.3}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{14}$) single crystals / Y. Futami, T. Yanagida, Y. Fujimoto, V. Jary, J. Pejchal, Y. Yokota, M. Kikuchi, M. Nikl, A. Yoshikawa // *Optical Materials*. – 2012. – V. 34. – P. 1513-1516.
25. Properties of single crystal piezoelectric $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ and $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ resonators at high-temperature and vacuum conditions/ H. Zu, H. Wu, Y. Wang, S. Zhang, T. Shrout, Q.-M. Wang // *Sensors and Actuators A*. – 2014. – V. 216. – P. 167-175.
26. Mechanism of piezoelectricity of langasite based on the crystal structures / T. Iwataki, H. Ohsato, K. Tanaka, H. Morikoshi, J. Sato, K. Kawasaki // *J. of the European Ceramic Society*. – 2001. – V. 21. – P. 1409-1412.
27. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V. Langasite-type materials: from discovery to present stage // 2000 IEEE/EIA Int. Freq. Cont. Symp. and Exhib. – 2000. – P. 133 – 144.
28. Модифицированные редкоземельные галлаты со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ / Милль Б.В., Буташин А.В., Ходжабаган Г.Г., Е.А. Белоконева, Н.В. Белов // *Доклады Академии наук СССР*. – 1982. – Т. 264. – №6. – С. 1385 – 1389.

29. Investigation of trigonal $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ crystals / Kaminskii A.A., Mill B.V., Khodzhabagyan G.G., Konstantinova A.F., Okorochkov A.I., Silvestrova I.M. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1983. – V. 80. – P. 387 – 398.
30. Homogeneity of elastic properties of Lanthanum Gallium Silicate Crystals / Dorogovin B.A., Stepanov S. Yu., Semenkovich G. V., Doubovski A.B., Philippov I.M, Buglov Yu.P., Danilova G. K. // 2000 IEEE/EIA Int. Freq. Cont. Symp. and Exhib. – 2000. – P. 195 – 199.
31. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V., Belokoneva E.L. Synthesis, growth and some properties of single crystals with the $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ structure // 1999 Joint meeting EFTF – IEEE IFCS. – 1999. – P. 829 – 834.
32. Crystal growth and structural characterization of new piezoelectric material $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ /Takeda H., Sugiyama K., Inaba K., Shimamura K., Fukuda T. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1997. – P. 2. - № 7B. - V. 36. – P. 919- 921.
33. Influence of the growth and annealing atmosphere on the electrical conductivity of LGT crystals / Alani M., Batis N., Laroche T., Nehari A., Cabane H., Lebbou K., Boy J.J. // *Optical materials*. – 2017. – Vol. 65. – P. 99-102.
34. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики.–М.: МИСиС. – 2000. – 432 с.
35. Гринвуд Н., Эршно А. Химия элементов: в 2-х томах. – М.: Бином, 2008. – Т.1. – 607 с.
36. Гринвуд Н., Эршно А. Химия элементов: в 2-х томах. – М.: Бином, 2008. – Т.2. – 670 с.
37. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1976. – 391 с.
38. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure: $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ (LGN), and $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ (LGT). Part I / Bohm J., Heimann R.B., Hengst M., Roewer R., Schindler J. // *J. of crystal growth*. – 1999. – V. 204. – P. 128-136.
39. Schreuer J., Rupp J., Thybaut C. Temperature dependences of elastic, piezoelectric and dielectric properties of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ and $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$: an application of resononant ultrasonic spectroscopy // 2002 IEEE Ultrasonic symposium. – 2002. – P. 373 – 376.
40. Связь между условиями выращивания, строением и оптическими свойствами кристаллов лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / 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. – Стр. 17-30.
41. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов. - М.: Мир. - 1969. — 654 с.
42. A new approach to the growth of langasite crystals / Buzanov O.A., Naumov A.V., Nechaev V.V., Knyazev, S.N. // *Proc. 1996 IEEE Int. Freq. Control Symp.* – 1996. – P. 131-136.
43. Wang S., Uda S. Phase relations around langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ in air // *Journal of crystal growth*. – 2003. – V. 250. – P. 463-470.

44. Relationship between incongruent-melting langatate ($\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$) and associated phases in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ / Kimura H., Uda S., Huang X. // *Journal of crystal growth*. – 2006. – V. 295. – P. 36-43.
45. Defect structure of langasite-type crystals: a challenge for application / Klementz C., Berkowski M., Malocha D.C., Deveaud-Pledran B. // *IEEE Frequency Control Symposium*. – 2002. – P. 301 – 306.
46. LGT ($\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$) langatate bulk crystal grown from the melt by Czochralski technique and characterization / Boutahraoui B., Nehari A., Boy J., Vacheret X., Allani M., Cabane H., Dumortier M., Derbal M., Lebbou K. // *Optical materials*. – 2017. – Vol. 65. – P. 103-105.
47. Taishi T., Hayashi T., Bamba N., Ohno Y., Yonenaga I., Hoshikawa W. / Oxygen defects in langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) single crystals grown by vertical Bridgman (VB) method. – *Physica B: Condensed Matter*. – 2007. – V. 401-402. – P. 437-440.
48. Wu A. Bridgman growth of langasite type piezoelectric crystals // *Crys. Res. Technol.* – 2007. – Vol. 42. - № 9. – P. 862 – 866.
49. The effect of growth atmosphere and Ir contamination on electric properties of $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ single crystal grown by the floating zone and Czochralski method / Kimura H., Uda S., Buzanov O., Huang X., Koh Sh. // *Journal of Electroceramics*. – 2008. – Vol. 20. – Is. 2. – P. 73-80.
50. Crystal growth and physical properties of shape-controlled $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ single crystals by micro-pulling-down method / Yokota Y., Sato M., Futami Y., Tota K., Yanagida T., Onodera K., Yoshikawa A. // *J. of Crystal Growth*. – 2012. – V. 352. – P. 147-150.
51. Ohsato H. Origin of Piezoelectricity on Langasite, *Materials Science and Technology*. –Croatia: InTech. - 2012. – 324 p.
52. New LGT crystal for ultra-stable resonators / Boy J.J., Allani M., Batis N., Bel O., Chambon O., Haines J., Roumanille P., Lebbou K., Cabane H., El Hassouni A., Pecheyran C. // *European Frequency and Time Forum (EFTF)*. - 2014. – P. 75-78.
53. Dubovik M.F., Katrunov R.A., Korshikova T.I. The nature of langasite crystal's coloration // *IEEE International Frequency Control Symposium*. – 1995. - № 95. – P. 638-641.
54. Growth and characterization of $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ single crystals / Kawanaka H., Takeda H., Shimamura K., Fukuda T. // *J. of Crystal Growth*. – 1998. – V. 183. – P. 274-277.
55. Growth of high quality single domain crystals of langasite family compounds / Chai B., Qui H., Ji Y., Lefaucheur J.L.// *IEEE IFCS*. – 1999. – P. 821 – 828.
56. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 3. Образование кристаллов. – М.: Наука. – 1980. – 239 с.
57. Sato H., Kumatoriya M., Fujii T. Control of the facet plane formation on solid-liquid interface of LGS // *Journal of crystal growth*. – 2002. – V. 242. – P. 177-182.

58. The defect distribution and chemical etching of Langasite ($\text{La}_2\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) crystal grown by Czochralski method / Jung I. H., Shim K.B., Auha K.H., Fukuda T. // *Materials Letters*. – 2000. - № 46. – P. 354-357.
59. J. Luo, D. Shah, C.F. Klemenz, M. Dudley, H. Chen The Czochralski growth of large-diameter $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ crystals along different orientations // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. – Vol. 287. - P. 300–304.
60. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.— 792 с.
61. Оптическая и ЭПР-спектроскопия примесных центров в кристаллах лангасита / А.В. Буташин, В.А. Федоров, В.Ф. Мещеряков, В.С. Миронов, Л.Г. Шилин, О.А. Бузанов, А.Н. Забелин, С.А. Сахаров // Тез. Докл. XIII НКПК, Москва. – 2008. – с. 532.
62. L. Gheorghe, S. Georgescu Synthesis, growth and characterisation of langasite crystals//2002 IEEE Ultrasonics symposium. – 2002. – P. 965-968.
63. Influence of point defects on the electrical conductivity and dielectric properties of langasite / Domoroshchina E.N., Dubovskii A.B., Kuz'micheva G.M., Semenov G.V.// *Inorganic Materials*. – 2005. – Vol. 41. - № 11. - P. 1218 – 1221.
64. Point defects in langatate crystals / Kuz'micheva G.M., Zaharko O., Tyunina E.A., Rybakov V.B., Kaurova I.A., Domoroshchina E.N., Dubovskii A.B. // *Crystallography Reports*. – 2009. – Vol. 54. – Is. 2. – P. 279–282.
65. Growth, properties and application as an electrooptic Q-switch of langasite crystals Kong H., Wang J., Zhang H., Yin X., Zhang S., Liu Y., Cheng X., Gao L., Hu X., Jiang M. // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – V. 254. – P. 360-367.
66. Growth, properties and electrooptical application of single crystals $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Wang J., Yin X., Zhang S., Kong Y., Zhang Y., Hu X., Jiang M. // *Optical Materials*. – 2003. – V. 23. – P. 393 – 397
67. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов семейства лангасита, активированных ионами хрома / Бурков В.И., Константинова А.Ф., Милль Б.В., Веремейчик Т.Ф., Пырков Ю.Н., Орехова В.П., Федотов Е.В. // *Кристаллография*. – 2009. – Т. 54. - № 4. – С. 652 – 657.
68. The color of langatate crystals and its relationship with composition and optical properties / Kuz'micheva G.M., Kaurova I.A., Rybakov V.B., Khasanov S.S., Cousson A., Zaharko O., Domoroshchina E.N., Dubovskii A.B. // *Cryst. Res. Technol*. – 2012. – Vol. 8. – № 1. – P. 131-138.
69. Кукетаев Т.А. Спектроскопия активированных ионных кристаллов. – Изд-во КГУ. – 1979. – 90 с.
70. Блистанов А.А. Особенности дефектов структуры в ионных кристаллах (диэлектриках) / *Материалы электронной техники*. – 2005. - № 4. – С. 4 – 15.

71. Ферсман А.Е. Избранные труды. Том. IV. – М.: Изд-во Академии Наук СССР. – 1962 г. – 590 с.
72. Crystal growth and characterization of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single crystals / Wang Z., Yuan D., Pan L., Zhang P., Cheng X., Zhao M., Li Z., Duan X., Chen Z., Guo S., Xu D., Lv M. // *Optical materials*. – 2003. – V. 23. – P. 471 – 474.
73. Growth and characterization of lanthanum gallium silicate $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single crystals for piezoelectric applications / Law B., Appleby J.R.G., Shimamura K., Takeda H., Kohno T., Fukuda T. // *Journal of Crystal Growth*. – 1996. – V. 163. – P. 388-392.
74. Crystal-optical investigation of compounds with the structure of trigonal Ca-gallogermanate ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$) / Baturina O.A., Grechushnikov B.N., Mill' B.V., Kaminskii A.A., Konstantinova A.F., Markosyan A.A., Khodzhabyan G.G. // *Kristallografiya*. – 1987.- V. 32. – P. 406- 412.
75. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир. – 1986
76. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 4. Физические свойства кристаллов. – М.: Наука. – 1980. – 500 с.
77. Калдыбаева К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б. / Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов. – М.: Изд-во «Институт социально-экономических и производственно-экологических проблем инвестирования». – 2000. – с. 294.
78. Komatsu R., Sugawara T., Uda S. Non-linear optical properties of langasite crystal // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 36. – P. 6159 – 6161.
79. Electro-optic, piezoelectric and dielectric properties of langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), langanite ($\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$) and langataite ($\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$) / Stade J., Bohaty L., Hengst M., Heimann R.B. // *Cryst. Res. Technol.* – 2002. - № 37. – V.10. – P. 1113 – 1120.
80. Stephenson D. Modeling variation in the refractive index of optical glasses. Thesis. - Rochester Institute of Technology. – 1990. – 153 p.
81. Sensitivity of the retina to radiation damage as a function of wavelength // Ham W., Mueller H., Ruffolo J., Clarke A. / *Photochemistry and Photobiology*. – 1979. - Vol. 29. – P.735 - 743.
82. Гурздян Г.Г., Дмитриев В.Г., Никогосян Д.Н. / Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применения в квантовой оптике: Справочник. – М.: Радио и связь. – 1991. – 160 с.
83. Переломова Н.В., Тагиева М.М. Кристаллофизика. Сборник задач с решениями. – М.: Издательский дом МИСиС. - 2013. – 408 с.
84. Ф. Цернике, Дж. Мидвинтер Прикладная нелинейная оптика. – М.:Мир. – 1976 г.
85. Nonlinear optical properties of a centric crystals with Ca-Gallogermanate structure / Kaminskii A.A., Butashin A.V., Maslyanitsin I.A., Shigorin V.D. // *Phys. Stat. solidi (a)*. – 1989. - 112. – K49 – K52.

86. Nye J.F. Physical properties of crystals, their representation by tensors and matrix. Oxford: Clarendon press. - 1957. – 352 p.
87. Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокуть Б.В., Валяшко Е.Г. / Оптические свойства кристаллов – Минск: Изд-во «Навука і тэхніка». – 1995. – с. 303.
88. Анизотропные оптические свойства кристаллов со структурой Са-галлогерманата / Константинова А.Ф., Калдыбаев К.А., Перекалина З.Б., Орехова В.П. // Кристаллография. – 2002. – Т. 47. - № 3. – С. 527 – 530.
89. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. – М.: Наука.– 1979. – 640 с.
90. Giant optical rotation in piezoelectric crystals with calcium gallium germinate structure / Heimann R.B., Hengst M., Rossberg M., Bohm J. // Phys.Stat.Sol (a). – 2003. – V. 195. – No 2. – P. 468 – 474.
91. Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescent materials. Berlin: Springer. – 1994. – 243 p.
92. Бузанов О.А., Козлова Н.С., Симинел Н.А. К. Люминесценция кристаллов лантан-галлиевого танталата //Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники. - 2012. - № 2. - С. 21.
93. Luminescence properties of piezoelectric single crystals with langasite structure/ Itoh M., Takagi S., Kitaura M., Fujita M., Endo F. // J. of luminescence. - 2007. - V. 122–123. - P. 205-207.
94. Georgescu S., Voiculescu A.M., Matei C., Stefan A., Toma O., Birjega R. // Upconversion luminescence in langatate ceramics doped with Tm^{3+} and Yb^{3+} . – 2014. – Vol. 154. – P. 74-79.
95. Kaminskii A.A. Laws of Ln^{3+} crystal-field disordering in dielectric crystals. - Sov. Phys. Dokl.- 1988. - V. 33. - № 6. - P. 430-432
96. Study of the Cr^{3+} sensitization and structural disorder effects on the Nd^{3+} laser action in Ca-gallogermanate-type codoped crystals // Balda R., Azkargorta J., Ipparaguirre I., Fernandez J., Arriandiaga M.A. – Optical materials. – 1997. – Vol. 8. – P. 99-108.
97. Crystal growth and spectroscopic properties of $Er:La_3Ga_5SiO_{14}$ single crystals // Wang Z., Yuan D., Shi X., Cheng X., Xu D., Lv M., Pan L., Guo S. – 2003. – J. of cryst. Growth. – V. 257. – P. 141 – 145.
98. Wang Z., Yuan D., Shi X., Cheng X., Xu D., Lu M., Pan L. // Crystal growth and optical properties of $Dy:La_3Ga_5SiO_{14}$ single crystals. – 2004. – Vol. 263. – P. 246 – 250.
99. Афанасьев В.А. Оптические измерения. – М.: Высшая школа. – 1981. – 229 с.
100. Зверев Г.М., Голяев Ю.Д., Шалаев Е.А. Лазеры на алюмоиттриевом гранате с неодимом. – М.: Радио и связь. – 1985. – 144 с.
101. Штекенберг А.Г., Пунин Ю.О. Оптические аномалии в кристаллах. – Санкт-Петербург.: Наука. – 2004. – 243 с.
102. Меланхолин И.М. Методы исследования оптических свойств кристаллов. – М.: Наука. – 1969 г. – 156 с.

103. Сонин А.С., Василевская А.С. Электрооптические кристаллы. – М.: Атомиздат. – 1971 г. – 328 с.
104. Физическая энциклопедия (в пяти томах). Под ред. Прохорова А.М. Том 4. – М.: Советская энциклопедия. – 1995. – 420 с.
105. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. – М.: Техносфера. – 2007. – 362 с.
106. Костов И. Кристаллография. – М.: Мир. – 1965. – 528 с.
107. Лейтвейн Ф., Зоммер-Кулачевски Ш. Кристаллография. – М.: Высшая школа. – 1969. – 378 с.
108. Белянкин Д.С. Кристаллооптика. М.: Государственное издательство геологической литературы. – 1949. – 125 с.
109. В. М. Ayupov, Yu. M. Rumyantsev and V. R. Shayapov Features of determination of thickness of dielectric films obtained in searching experiments // J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2010. - Vol. 4. - №. 3 – P. 452-457.
110. Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – М.: Мир. – 2006. – 411 с.
111. Бёккер Ю. Спектроскопия. - Москва: Техносфера, 2009. - 528 с.
112. Шишелова Т.И., Созинова Т.В. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах. /Учебное пособие. - Изд-во Академии естествознания, 2010 г.
113. Таус J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si // Mat. Res. Bull. – 1968. – Vol.3. – p. 37-46.
114. Banerjee A.N., Maity R., Chattopadhyay Preparation of p-type CuAlO₂ thin films by reactive DC sputtering Davis E.A., Mott N.F. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors // Materials Letters. – 2003. - V. 58. – p. 10-13.
115. Kaurova I. A., Kuz'micheva G. M., Dubovskii A. B. // Physicochemical properties of La₃Ga_{5,5}Ta_{0,5}O₁₄ // Inorganic Materials. – 2010. – V. 46. – I. 10. – p. 1131–1136.
116. Физический практикум. Электричество и оптика. Под ред. Ивероновой В.И. – М.: Наука. – 1968. – 816 с.
117. Майер А.А. Физическая химия твердого тела. Кристаллооптика. Учебное пособие. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева. - 1984. - 84 с.
118. Попов Г.М., Шафрановский И.И. Кристаллография. – Государственное издательство геологической литературы Комитета по делам геологии при СНГ геологии СНК СССР. – 1941. – 242.
119. Смит Г. Драгоценные камни. — М.: «Мир». – 1984 г.

120. Физический энциклопедический словарь. Под ред. Прохорова А.М. – М.: «Советская энциклопедия». – 1984 г. – 944 с.
121. ГОСТ 26148-84 Фотометрия. Термины и определения.
122. Установка интерференционная ИФ-77. Паспорт Рд 700.00.000.000 ПС.
123. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. – М.: Наука. – 1970. - 855 с.
124. Аленицын А.Г., Бутиков Е.И., Кондратьев А.С. Краткий физико – математический справочник. – М.: Наука, 1990. – 368 с
125. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. – М.: Издательство Академии наук СССР. – 1958. – 205 с.
126. Пархоменко Ю.Н. Спектроскопические методы исследования: Лабораторный практикум. – М.: Изд-во «Руда и металлы». – 1999. - Часть 1. – 72 с.
127. Нефедов В.И. Справочник по фотоэлектронной спектроскопии. – М.: Наука. - 1985.
128. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D., in: J Chastain (Ed), Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Eden Prairie MN, Perkin-Elmer Corporation, 1992
129. Синдо Д., Ойкава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. – М.: Техносфера. – 2006. – 256 с.
130. Вустер У. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей в кристаллах. – М.: ИЛ. – 1963.
131. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П., Теория рассеяния рентгеновских лучей, 2 изд. - М. – 1978.
132. Кривоглаз М А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. - К. - 1984.
133. Fewster P.F. X-Ray Scattering from Semiconductors. 2nd edition. - Imperial College Press. - 2003. – 299 p.
134. R.H. Lamoreaux, D.L. Hildenbrand, L. Brewer High-temperature vaporization behavior of oxide II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd and Hg // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1987. – Vol. 16. - №3. – P. 419 – 443.