

*На правах рукописи*



ЗАБЕЛИНА Евгения Викторовна

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

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в межкафедральной учебно-испытательной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» («ИЛМЗ») Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, НИТУ «МИСиС»  
**Козлова Нина Семеновна**

Научный консультант: **Бузанов Олег Алексеевич**  
кандидат технических наук, ОАО «Фомос-Материалс»,  
г. Москва, главный научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Константинова Алиса Федоровна**,  
доктор физико-математических наук, ФНИЦ  
«Кристаллография и фотоника» РАН», г. Москва

**Иржак Дмитрий Вадимович**,  
кандидат физико-математических наук,  
ИПТМ РАН, г. Черноголовка

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет» (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), г. Москва

Защита состоится «31» мая 2018 года в 17 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 на базе НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, стр. 2, аудитория А-305

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте НИТУ «МИСиС»  
<http://misis.ru/science/dissertations/2018/3392/>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.132.08  
доктор физико-математических наук



Мухин С.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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) [2, 3]. 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 (отжига 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 танталата. 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 танталата.

### **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, спектрофотометрическими методами, интерферометрическим, поляризационно-оптическим, методом прямых измерений показателей преломления. 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 Ar+(2%)O<sub>2</sub>.

2. Атмосфера выращивания не влияет на величину удельного угла вращения плоскости поляризации ( $\rho$ ) 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 ( $\Delta$ ) наблюдается в случае кристаллов, выращенных в атмосфере Ar+(2%)O<sub>2</sub>, в направлениях, параллельных осям второго порядка, при исследованиях в поляризованном свете, на полосе поглощения при 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.

### **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».

#### **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); 2<sup>nd</sup> International Conference of Physics of Laser Crystals (2005, Ялта, Крым); 4<sup>th</sup> International Symposium on laser and non-linear materials ISLNOM-4 (2006, Прага, Чешская республика); III, V, VI Международные конференции по физике кристаллов «Кристаллофизика XXI века» (2006, 2013, 2015 Москва, Россия); 2<sup>nd</sup> International Symposium Micro- and nano-scale Domain structuring in Ferroelectrics (2007, Екатеринбург, Россия); 17<sup>th</sup>, 18<sup>th</sup> International Laser Physics Workshop (2008 Трондхейм, Норвегия; 2009 Барселона, Испания); 2<sup>th</sup>, 4<sup>th</sup> International Conference on Physics of Optical Materials and Devices, (2009 Герцег 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); 12<sup>th</sup> 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); 5<sup>th</sup> European Conference on Crystal Growth (2015 Болонья, Италия); 9<sup>th</sup> 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); 7<sup>th</sup> International Symposium on Optical Materials (2016, Лион, Франция); 19<sup>th</sup> International Conference of Defects in

Insulating Materials, (2016, Лион, Франция); 4<sup>th</sup>, 5<sup>th</sup> International conference on Radiation and applications in various fields of research (2016 Ниш, Сербия; 2017 Будва, Черногория).

Содержание диссертации полностью отражено в 38 научных работах, из которых 16 статей в реферируемых российских и международных журналах (из них 14 входят в Перечень ВАК, 12 из них входят в базы данных Web of knowledge и Scopus), 2 в материалах конференций и 20 в тезисах докладов конференций.

### **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.

### **Благодарности**

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» и ЦКП «Материаловедения и металлургия» за постоянный интерес к работе, полезные советы и замечания; в особенности: **Козловой А.П.; Гераськину В.В.; Скрылевой Е.А.; Гонтарю И.В.; Вороновой М.И.; Щербачеву К. Д.; Диденко И.С.; Малинковичу М.Д.**; а также сотруднику НИИЯФ им. Скобельцина МГУ им. Ломоносова **Спасскому Д.А.**

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### **Введение**

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

### **Глава 1. Аналитический обзор литературы**

Глава 1 представляет собой аналитический обзор литературы, в котором приводится сравнение оптических характеристик 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 танталата, полученных разными авторами.

Основные выводы первой главы:

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

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

В кристаллах группы лангасита наблюдались все виды дефектов, характерные для применявшихся методов выращивания, в частности, в случае кристаллов, выращиваемых методом Чохральского, это включения, эффект грани, секториальная неоднородность, дислокации и блочность. Показана возможность наличия в кристаллах вакансий каждого элемента, антиструктурных дефектов, а также вхождения материала тигля и неконтролируемых примесей.

3) Данные, представленные в литературе, показывают, что условия получения и послеростовой обработки лангасита влияют на его оптические свойства. В зависимости от условий получения кристаллы лангасита и лангасата могут быть бесцветные или окрашенные – имеющие в своей структуре центры окраски. Как правило, бесцветные кристаллы лангасита и лангасата 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 ~480-500 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 лангасата показал, что природа полос поглощения этих кристаллов практически не объяснена. Предлагаемые объяснения природы дефектных центров противоречивы.

4) Систематические исследования оптических свойств лангасата 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 в оптике, в частности, для генерации лазерного излучения, для создания параметрических квантовых генераторов, для генерации второй гармоники.

## **Глава 2. Оптические однородности кристаллов лангасата**

В Главе 2 представлены результаты исследований влияния атмосферы выращивания на оптическую однородность кристаллов лантан-галлиевого танталата. Для изучения однородности кристаллов в данной работе использованы следующие методы и оборудование:

- оптическая микроскопия (оптический микроскоп Carl Zeiss Axio Imager M1m);
- спектроскопические методы (спектрофотометры Cary-5000 UV-VIS-NIR, Bruker IFS 66 XS, Jasco V660 с оптическим вакуумным криостатом JanisVPF-800);
- интерферометрический метод (интерферометр типа Физо ИФ-77);
- поляризационно-оптический метод (испытательный комплекс ИК ЭОЭ-1);
- прямые измерение показателей преломления методом призмы (гониометр-спектрометр ГС-2).

Кристаллы лангатата, полученные в условиях разных атмосфер, различаются по окраске. Кристаллы, полученные в атмосфере Ar практически бесцветны, а полученные в атмосфере Ar+O<sub>2</sub> - имеют ярко оранжевую окраску.

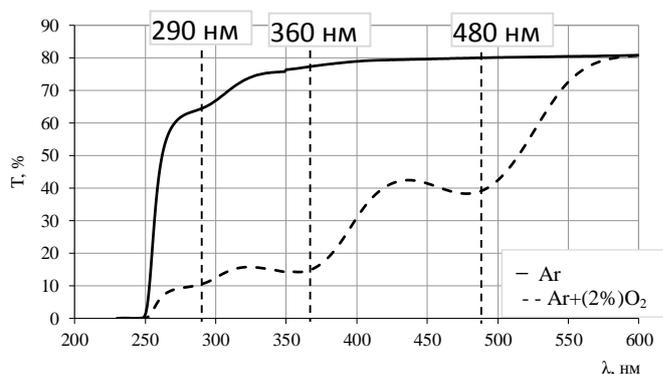


Рисунок 1 – Спектры пропускания кристаллов лангатата, полученных в разных атмосферах, в диапазоне 200 - 600 нм.

При исследовании дефектной микроструктуры образцов наблюдались дефекты в виде «мелких» непрозрачных включений разнообразных форм во всех образцах, независимо от атмосферы выращивания. При исследовании некоторых образцов, полученных из кристаллов, выращенных в атмосфере Ar+(2%)O<sub>2</sub>, наблюдалась полосчатая структура, которая по литературным данным [2, 3], скорее всего, может являться полосами роста. В неполяризованном сходящемся свете эффект Тиндаля в образцах не наблюдался, что свидетельствует об отсутствии рассеивающих центров в значительных концентрациях.

Спектры пропускания лангатата, полученные при комнатной температуре позволили определить диапазон прозрачности (0,25 - 7,3) мкм. Спектры пропускания кристаллов, полученных в разных атмосферах, имеют существенные отличия. В видимом диапазоне длин волн в случае окрашенных кристаллов наблюдается три полосы поглощения с максимумами при 290, 360 и 480 нм (рисунок 1). В оранжевых кристаллах все три полосы ярко выражены, в бесцветных наблюдается только одна слабовыраженная полоса в области 290 нм. В ближней ИК области наблюдаются полосы с 1530, 1800, 2920 и 3500 нм. На спектрах пропускания, полученных при 80 К дополнительно наблюдается полоса при 255 нм. Ширина запрещенной

зоны, рассчитанная по положению края собственного поглощения, составила 4,8 эВ при 300 К и 5,1 эВ при 80 К.

При исследованиях пропускания в направлениях, отличных от оптической оси, наблюдалось явление дихроизма - различное поглощение света в зависимости от его поляризации.

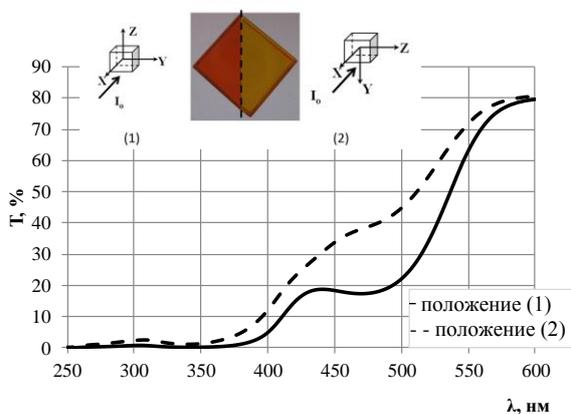
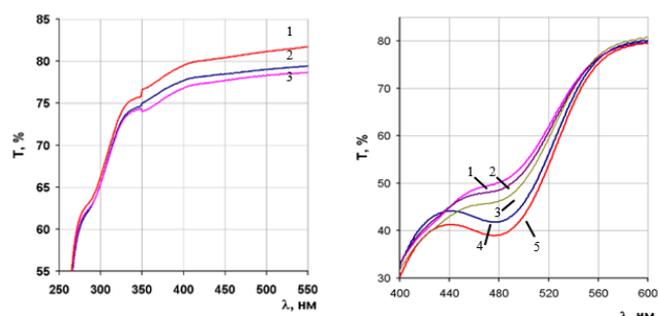


Рисунок 2 – Проявления дихроизма в неполяризованном свете на спектрах пропускания кристаллов лангата, выращенных в  $Ar+(2\%)O_2$ . На врезке схема измерений и наблюдение дихроизма невооруженным глазом, при повороте кристалла относительно луча падения света



а)

б)

Рисунок 3 – Неоднородность образцов кристаллов лангата, выращенных в  $Ar$  (а) и  $Ar+(2\%)O_2$  (б). Цифрами обозначены разные области на образцах. Для образца из кристалла, выращенного в  $Ar+(2\%)O_2$  (б) области 1-3 соответствуют положению (1) (рисунок 2, а), а области 4,5 – положению (2)

Этот эффект является следствием анизотропии показателей поглощения, обусловленной симметрией структуры и структурой поглощающих центров [4, 5]. Было обнаружено, что явление дихроизма наиболее ярко проявляется в кристаллах, выращенных в  $Ar+(2\%)O_2$  на полосе поглощения 480 нм (рисунок 2). Дихроизм наиболее выражен при наблюдениях в поляризованном свете. Для таких случаев была рассчитана степень дихроизма  $\Delta$ :

$$\Delta = \frac{(D_1 - D_2)}{(D_1 + D_2)} \quad (1)$$

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

$$D = \lg \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

где  $I_0$  – интенсивность потока излучения, падающего на образец,  $I$  – интенсивность потока излучения, прошедшего через образец. Степень дихроизма на полосе 480 нм в кристаллах, полученных в  $Ar+(2\%)O_2$  составляет  $\Delta=0,3$ , что в два раза превышает степень дихроизма на полосе 360 нм и в три раза степень дихроизма на полосе 290 нм. Исследования неоднородности образцов по спектрам пропускания, проводившиеся с учетом дихроизма, показали, что наиболее

однородными являются кристаллы, выращенные в Ag (рисунок 3): неоднородность по пропусканию в случае аргоновых кристаллов, не превышает 3%, в случае Ag+(2%)O<sub>2</sub> на полосе при 480 нм достигает 10%.

Для исследования однородностей в кристаллах лангата использовался метод интерферометрии. Для этого использовались образцы в виде пластин. Испытания проводились в соответствии со схемой, представленной на рисунке 4.

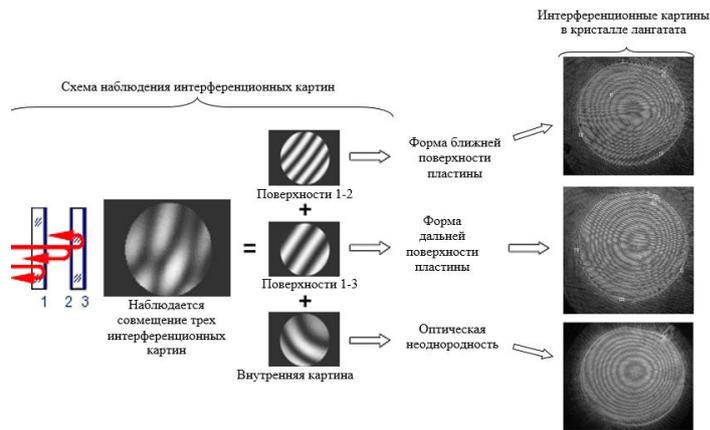


Рисунок 4 – Схема наблюдения и наблюдающиеся интерференционные картины при исследовании пластин на интерферометре Физо. Поверхность 1 – нижняя рабочая поверхность клиновидной пластины, поверхности 2,3 – противоположные стороны исследуемого образца

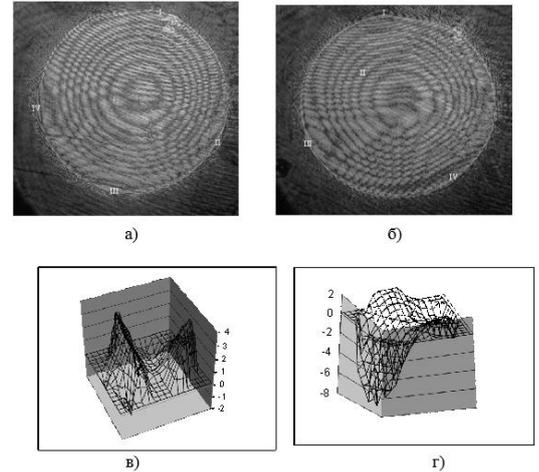


Рисунок 5 – Интерференционные картины пластины лангата, характеризующие отклонение от плоскостности противоположных поверхностей пластины (а, б) и схема рельефов этих поверхностей (в, г)

При этом наблюдалось наложение интерференционных картин, образованных разными типами полос. Полосы **первого типа**, частые полосы разной кривизны, возникают вследствие отклонения от плоскостности поверхностей пластины. Полосы **второго типа** наблюдались при удалении клиновидной пластины из оптической системы интерферометра. Природа этих полос была не ясна. Причины возникновения полос **второго типа** были последовательно изучены.

Явление интерференции описывается формулой [6]:

$$\Gamma = 2d \cdot n \cdot \cos i_1 + \lambda/2, \quad (3)$$

где  $\Gamma$  – разность хода лучей,  $d$  – толщина пластинки,  $n$  – показатель преломления,  $i_1$  – угол падения,  $\lambda$  – длина волны света.

Было установлено, что расчетные рельефы поверхностей (рисунок 5) не коррелируют с формой интерференционной картины в объеме пластины и не меняются при изменении угла падения. На основании анализа интерференционных картин от верхней и нижней поверхностей и формулы (3) был сделан вывод, что полосы второго типа обусловлены неоднородностью показателей преломления в объеме кристаллов.

В кристаллах, полученных в атмосфере Ag, интерференционные картины в объеме образцов практически не наблюдаются. А в кристаллах, полученных в атмосфере Ag+(2%)O<sub>2</sub> наблюдается наибольшая плотность интерференционных полос, что свидетельствует об их большей оптической неоднородности. Было показано, что количество интерференционных полос уменьшается от областей, соответствующих центральной части булы, к ее периферии.

Для образцов в виде призм с базовыми поверхностями Z-среза, была оценена неоднородность показателей преломления по длине по формуле [7]:

$$\delta n(j) = N_j \cdot \lambda / (2 \cdot d) \quad (4)$$

где  $N_j$  – число интерференционных полос в направлении  $j$ ,  $d$  – толщина образца,  $\lambda$  – длина волны.

Неоднородность показателя преломления, на длине волны 633 нм, полученная по формуле (4), оказалась равной  $\delta n(633 \text{ нм}) = N_j \cdot \lambda / (2 \cdot d) = 0,0024$  для кристаллов, выращенных в Ag. На образцах в виде призмы, вырезанных из кристаллов, выращенных в Ag+(2%)O<sub>2</sub>, оценить неоднородность подобным образом не удалось в виду слишком большого количества полос. Исследование интерференционных картин в объеме кристалла и оценка неоднородности показателей преломления может являться **экспресс-методом** оценки оптического качества полученного материала.

При исследовании пластин Z-среза (перпендикулярно оптической оси) при прохождении света в системе анализатор – кристалл – поляризатор оптическая неоднородность может проявляться в виде аномального двулучепреломления [8]. Для оценки такой неоднородности использовался поляризационно-оптический метод, основанный на прохождении света вдоль оптической оси кристалла, находящегося между скрещенными поляроидами.

*Таблица 1 – Удельные углы вращения плоскости поляризации в кристаллах семейства лангасита ( $\lambda=630 \text{ нм}$ )*

№ п/п	Кристалл	$\rho$ , град/мм
1	ЛГС	3,0±0,4
2	ЛГС:ЛГТ (смесь по шихте)	8,6±0,4
3	ЛГТ (Ag+(2%)O <sub>2</sub> )	15,0±0,4
4	ЛГТ (Ag+(2%)O <sub>2</sub> ) после отжига в вакууме	15,0±0,4
5	ЛГТ (Ag)	15,0±0,4

В нашем случае полного погасания не наблюдалось. Это может быть связано с аномальным двулучепреломлением и наличием гиротропных свойств у исследуемых кристаллов. Гирация (вращение плоскости поляризации) характеризуется удельным углом вращения плоскости поляризации  $\rho$ , определяемым по формуле:

$$\rho = \varphi / d \quad (5)$$

где  $d$  – толщина образца, мм,  $\varphi$  – угол гирации, град.

В таком случае, в первую очередь следует оценить величину удельного угла поворота плоскости поляризации. Для этого поворачивают анализатор на угол  $\varphi$  от скрещенного положения до момента полного погасания, то есть интенсивность прошедшего света в случае совершенного кристалла должна оказаться равной

нулю. Величины  $\rho$  кристаллов семейства лангасита, полученные в данной работе, представлены в таблице 1. Видно, что ни атмосфера выращивания, ни отжиг в вакууме не оказывают влияния на величину  $\rho$ . Величина  $\rho$  меняется с изменением состава кристаллов.

По изменению коноскопической фигуры при повороте анализатора удалось определить, что все исследованные кристаллы, независимо от атмосферы выращивания, являются правовращающими, что согласуется с данными, полученными при исследованиях в белом свете на микроскопе по смене цвета центрального интерференционного пятна коноскопических фигур.

На наших образцах даже при повороте анализатора на угол гирации полного потемнения не наблюдается. Это связано с появлением аномальной двуосности в случае образцов Z-среза, что свидетельствует об оптической неоднородности образцов [8]. Для оценки величины оптической неоднородности кристалла использовалась величина остаточного светового потока (ОСП)  $I_{ост}$  [8]:

$$I_{ост} = (I_{непр.}/I_{пар.}) \cdot 100 \quad (5)$$

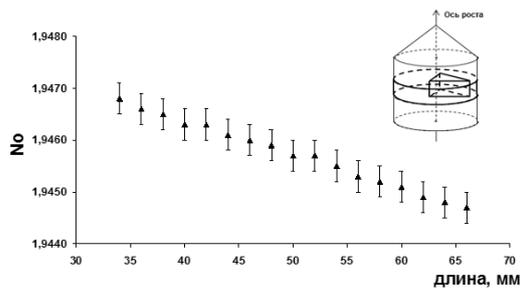
где  $I_{непр.}$  и  $I_{пар.}$  — интенсивности света, прошедшего через систему анализатор-кристалл-поляризатор вдоль оптической оси кристалла при скрещенных и параллельных поляризаторах, соответственно. Оценка ОСП образцов проводилась с учетом гиротропии.

Было обнаружено, что  $I_{min}$  во всех образцах, независимо от атмосферы выращивания, уменьшаются от областей, соответствующих центральной части булы, к областям, соответствующим ее периферии. Это хорошо соотносится с результатами исследований оптической однородности образцов, полученных методом интерферометрии. При этом,  $I_{min}(\text{Ar})$  меньше  $I_{min}(\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2)$  в среднем в 10 раз. Что свидетельствует о большей однородности кристаллов, выращенных в Ar.

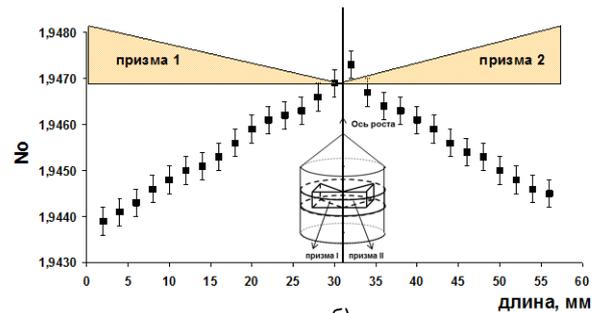
Исследование оптической однородности кристаллов лангасита методами интерферометрии и поляризационно-оптическим указывают, в том числе, на неоднородность показателей преломления в объеме кристаллов. В работе были проведены прямые измерения показателей преломления  $N$  методом призмы (метод угла наименьшего отклонения) и оценена их неоднородность по объему призм в кристаллах. В таблице 2 приводятся значения показателей преломления в диапазоне длин волн (400-700) нм, а на рисунке 6 приведены распределения значений на длине волны 587,6 нм по объему кристалла (от центра к периферии). 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 (рисунок 6). 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  $\delta N(633\text{нм})=0,0024$ , полученной методом интерферометрии, что подтверждает связь наблюдавшихся в объеме картин с неоднородностью показателей преломления. Показатели преломления призмы, полученной в Ar, выше, чем полученной в  $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$ .

Таблица 2 – Значения показателей преломления лангата, выращенных в разных атмосферах, в зависимости от области измерения

Атмосфера выращивания	Область измерения	$\lambda$ нм					
		667,8	587,5	501,5	492,2	471,3	447,1
Показатель преломления $n_o$							
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+O <sub>2</sub>	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 $n_e$							
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+O <sub>2</sub>	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	-	-	-



а)



б)

Рисунок 6 – Неоднородность показателей преломления в кристаллах лангата, полученных в разных атмосферах: (а) Ar, (б) Ar+(2%)O<sub>2</sub>

Для построения дисперсионных зависимостей в работе была проведена работа по подбору аппроксимационных уравнений.

Таблица 3 – Аппроксимационные уравнения для показателей преломления [9]

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		$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda} + \frac{C}{\lambda^{3,5}}$
Херцбергер		$n(\lambda) = A + B\lambda^2 + \frac{C}{(\lambda^2 - 0,028)} + \frac{D}{(\lambda^2 - 0,028)^2}$

Было установлено, что для построения дисперсионных зависимостей  $n_o$  и  $n_e$  в случае кристаллов ЛГТ могут быть использованы уравнения Зельмейера двух видов, Коши, Конради и Херцбергера (таблица 3, [9]), получены материальные константы для этих уравнений. В диапазоне длин волн (450-650) нм значения показателей преломления,

полученные с использованием этих уравнений, совпадают.

### Глава 3. Элементный состав кристаллов

Различие оптических свойств может свидетельствовать о различиях в составах кристаллов, выращенных в разных атмосферах [10]. В связи с этим, в работе был проведен анализ элементного состава кристаллов в зависимости от атмосферы выращивания методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы «PhysicalElectronics». Результаты исследований приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Соотношение концентраций элементов в образцах, полученных в разных атмосферах

Атм. выращ.	Соотношение концентраций элементов		
	Ga/La	Ga/Ta	La/Ta
Ar	$r_1$	$r_2$	$r_3$
Ar+ (2%)O <sub>2</sub>	0,95 $r_1$	0,98 $r_2$	1,02 $r_3$

Видно, что концентрации катионов Ga/La и Ga/Ta, различаются в зависимости от атмосферы выращивания, во всех образцах наблюдается недостаток по галлию. Данные, полученные методом РФЭС, были подтверждены исследованиями методом полевой эмиссионной растровой

электронной микроскопии, полученными на полевом эмиссионном растровом электронном микроскопе JSM-6700F с приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии JED-2300F фирмы JEOL.

### Глава 4. Исследование дефектных центров в кристаллах лангатата

В связи с тем, что по литературным данным, в настоящее время возникновение окраски лангасита, кристалла изоморфного лангатату, предположительно связывают с наличием вакансий кислорода и F-центров  $(V_O^{2+}, 2e^-)^x$ : при  $V^{2+}_O > (V^{2+}_O, 2e^-)^x$  – кристалл окрашен, в противном случае – бесцветен [11]. Исследованные образцы лангатата были подвергнуты изотермическим отжигам в вакууме и на воздухе при 1000 °С. Было обнаружено, что отжиг в вакууме оказывает существенное влияние на интенсивность окраски оранжевых образцов, выращенных в атмосфере Ar+(2%)O<sub>2</sub>, и приводит к практически полному их обесцвечиванию, а отжиг на воздухе приводит к усилению окраски. При этом, видимая интенсивность окраски бесцветных образцов, полученных в аргоне, практически не изменилась. Подобная реакция оксидных кристаллов на отжиги является атипичной: как правило [8], отжиг в вакууме оксидных кристаллов приводит к возникновению или усилению их окраски, например, известно, что бесцветные кристаллы ниобата лития LiNbO<sub>3</sub> после отжига в вакууме приобретают устойчивую черную окраску [12]. Отжиг на воздухе, напротив, приводит к ослаблению окраски оксидных кристаллов или ее полному исчезновению [8].

Исследование кристаллов ЛГТ до и после изотермических отжигов методом спектрофотометрии, показало, что в случае кристаллов, полученных в атмосфере аргона, отжиги

вакууме и на воздух не оказывают заметного влияния на спектры оптического пропускания (рисунок 7, а) Для кристаллов, полученных в атмосфере  $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$ , отжиг в вакууме приводит к полному исчезновению полосы в области 480 нм (рисунок 7, б), также наблюдается ослабление полосы при 290 нм. Отжиг на воздухе приводит к усилению поглощения на полосе 480 нм.

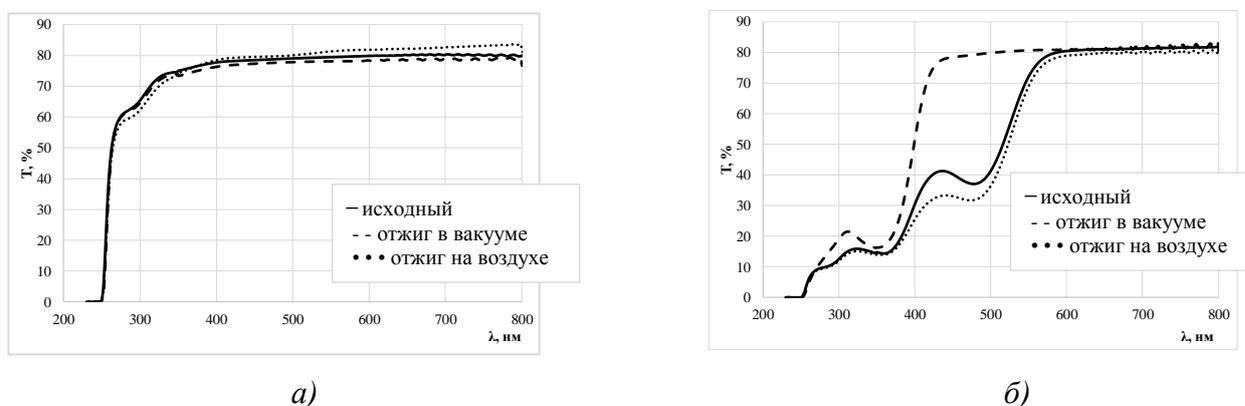


Рисунок 7 - Спектры пропускания лантатата, полученных в разных атмосферах, до и после изотермических отжигов: (а) – атмосфера выращивания  $\text{Ar}$ , (б) -  $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$

В связи с тем, что по данным РФЭС и EDS, полученных в нашей работе, отмечается различие по соотношению  $\text{Ga}/\text{La}$  в кристаллах в зависимости от атмосферы выращивания, было проведено легирование кристаллов ЛГТ галлием в концентрациях 0,05 мол. % и 0,025 мол.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

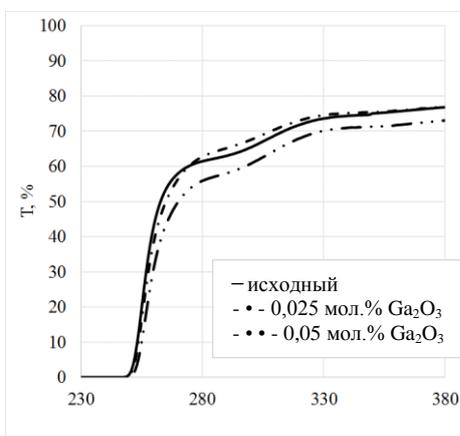


Рисунок 8 – Спектры пропускания ЛГТ, выращенных в атмосфере аргона, легированных галлием в разных концентрациях

Показано, что при концентрации галлия 0,025 мол.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на спектрах пропускания наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения в области 290 нм (рисунок 8). Таким образом, полоса при 290 нм, по всей видимости, может быть связана с недостатком по галлию.

Исследование дефектной структуры кристаллов, выращенных в разных атмосферах, проводилось методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей на рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker-AXS, Germany). Полученные методом ДРПЛ результаты, свидетельствует, что преобладающим типом дефектов в кристаллах ЛГТ является вакансионный тип, что должно вызывать уменьшение параметра решетки.

Параметр решетки  $a$  образцов ЛГТ определялся на рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker-AXS, Germany) по схеме, представленной в работе [13]. Величина параметра

решетки  $a$  окрашенного кристалла ЛГТ ( $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$ ) оказалась меньше, чем бесцветного кристалла, выращенного в аргоне:

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

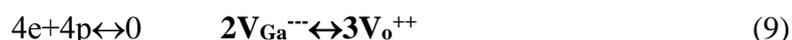
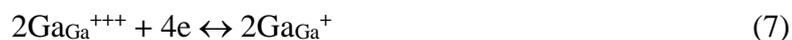
Измерения параметров решетки указывают на то, что в кристаллах ЛГТ ( $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$ ) дефектов вакансионного типа больше, чем в кристаллах, полученных в Ar.

### Глава 5. Модель дефектообразования в кристаллах лангатата

В соответствии с данными о высокотемпературном поведении оксидов галлия, представленных в работе [14], при температурах свыше 1000 °С наблюдается испарение оксидов галлия, а так же кислорода. Летучесть этих компонентов определяется давлением в ростовой камере и скоростями реакций их образования. Основными процессами являются испарение окиси галлия  $\text{Ga}_2\text{O}$  и кислорода в виде  $\text{O}_2$ .

На основании экспериментальных результатов, полученных в данной работе и литературных данных о высокотемпературном поведении оксидов галлия [14], можно предложить наиболее вероятную модель процессов, проходящих в кристаллах лангатата в ходе выращивания и изотермических отжигов.

**I Атмосфера выращивания Ar.** При выращивании кристаллов лангатата при температурах свыше 1490 °С идут параллельно два процесса: испарение окиси галлия  $\text{Ga}_2\text{O}$  и кислорода в виде  $\text{O}_2$ :



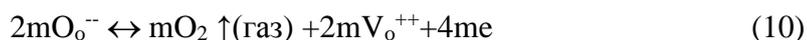
В результате этого, основными дефектами, возникающими в процессе выращивания кристаллов в аргоне, являются дефекты по Шоттки – вакансии галлия и вакансии кислорода. Образование большого количества вакансий при выращивании кристаллов лангатата подтверждается результатами, полученными ДРПЛ (Глава 4). Отклонение от стехиометрического состава по галлию в связи с его недостатком подтверждено результатами РФЭС и EDS (Глава 3).

### II Атмосфера выращивания $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$

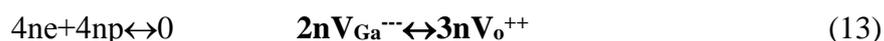
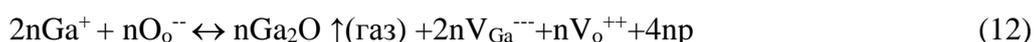
**а) Выращивание.** В случае, когда в атмосферу выращивания с целью подавления испарения окиси галлия добавляется кислород, продолжают идти процессы (6)-(9). При этом, в соответствии с данными, представленными в работе [14], наиболее интенсивным, определяющим процессом становится испарение  $\text{O}_2$

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 (6):



Параллельно этому процессу идут процессы, описываемые уравнениями (7)-(8), но менее интенсивно. Предположим, что испаряется  $n$  молекул окиси галлия ( $nGa_2O$ ), при этом  $n < m$ . Тогда уравнения (7)-(9) можно записать в следующем виде:



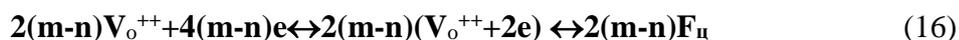
При этом из (10), (12) и (13) видно, что остаются нескомпенсированные вакансии кислорода:



Из (10), (13) следует, что остаются нескомпенсированные электроны:



Избыточные вакансии кислорода и электроны формируют  $F_{II}$ -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  $F_{II}$ -центры в соответствии с уравнением (16). На спектрах пропускания таких кристаллов образуется полоса поглощения при 480 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 (13) и  $F_{II}$ -центры по уравнению (16). Окраска кристаллов, выращенных в аргоне с кислородом связана с полосой поглощения в области 480 нм, вызванной наличием  $F_{II}$ -центров.**

В соответствии с (9), (13) и (16) количество дефектов вакансионного типа больше в кристаллах, полученных в кислородсодержащей атмосфере, чем в кристаллах, полученных в бескислородной атмосфере, что и подтверждается результатам, полученным методом ДРПЛ.

**б) Отжиги.** Отжиги кристаллов лангатата проводились при температурах 1000 °С на воздухе и в вакууме.

При **отжиге на воздухе** будут идти те же процессы, что и при выращивании в присутствии кислорода, при этом дополнительным источником кислорода будет являться атмосфера отжига,

то есть дополнительно появляется кислород. Поэтому вероятны следующие процессы, приводящие к увеличению концентрации центров окраски:



В соответствии с (17) при отжиге на воздухе будут образовываться дополнительные F<sub>ц</sub>-центры и вакансии галлия V<sub>Ga</sub><sup>--</sup>. Для установления электронейтральности будут разрушаться дефекты по Шоттки, образовавшиеся в процессе выращивания по реакции (13).

После разделения дефектов по Шоттки вакансии галлия и кислорода могут участвовать в квазихимических реакциях с дефектами других типов, создавая стабильные комплексы. Эти процессы могут быть описаны квазихимическими уравнениями (17) и (18):

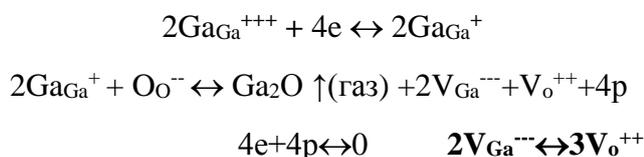


Таким образом, **отжиг на воздухе кристаллов, полученных в атмосфере Ar+(2%)O<sub>2</sub> может приводить к увеличению количества F-центров и усилению окраски**, что и подтверждается данными полученными методом оптической спектроскопии (Глава 4, рисунок 9). Можно предположить, что по всей вероятности, избыточные вакансии галлия будут образовывать V<sub>ц</sub>-центры в соответствии с реакцией (18).

При **отжиге кристаллов, выращенных в атмосфере Ar+(2%)O<sub>2</sub>, в вакууме** наиболее интенсивным, определяющим процессом, согласно [14], становится испарение окиси галлия Ga<sub>2</sub>O; испарение кислорода идет на порядки слабее. Галлию Ga<sup>+++</sup> для восстановления до Ga<sup>+</sup> требуется 2 электрона, которые могут быть получены при разрушении F<sub>ц</sub>-центров, образовавшихся в процессе выращивания по уравнению (16). Процесс разрушения F<sub>ц</sub>-центров в процессе отжига в вакууме, может быть описан следующим образом:



При этом, восстановление галлия до Ga<sup>+</sup> и его испарение в виде окиси галлия Ga<sub>2</sub>O будет идти в соответствии с реакциями (7-9):

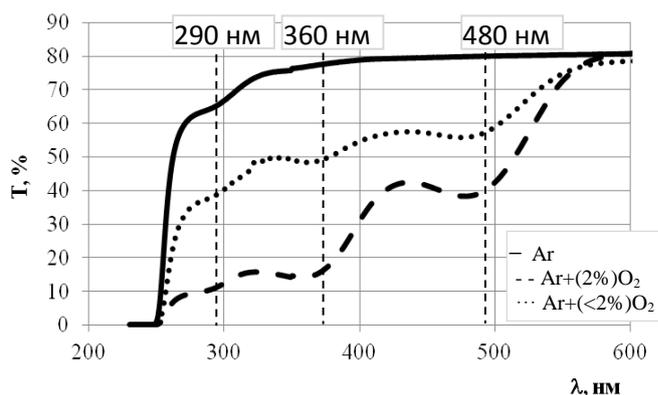


**Таким образом, отжиг в вакууме кристаллов, выращенных в атмосфере с добавлением кислорода, приводит к разрушению F<sub>ц</sub>-центров.** Разрушение F<sub>ц</sub>-центров ведет к исчезновению на спектрах пропускания полосы поглощения в области 480 нм, что и наблюдается на спектрах пропускания таких кристаллов (Глава 4, рисунок 9).

**Таким образом, на основании экспериментальных результатов и литературных данных [14], показано, что основными дефектами, возникающими в процессе выращивания кристаллов лангата, являются дефекты по Шоттки, а при добавлении в атмосферу выращивания кислорода образуются F<sub>ц</sub>-центры. Предложены модели**

**образования дефектов в кристаллах лангата в ходе выращивания и изотермических отжигов, которые позволят управлять величиной оптических характеристик кристаллов лангата и их однородностью.**

На основании полученных в данной работе результатов на фирме «Фомос-Материалс» для исследований были выращены кристаллы лантан-галлиевого танталата в атмосфере с концентрацией кислорода менее 2-х % в направлении  $[11\bar{2}0]$ . Полученные образцы окрашены в слабо-оранжевый цвет, менее интенсивный в сравнении с кристаллами, полученными в атмосфере аргона с кислородом (2%).



*Рисунок 9 – Спектры пропускания кристаллов лангата, полученных в разных атмосферах, в диапазоне 200 - 600 нм.*

В видимом диапазоне длин волн спектр пропускания кристалла, полученного в атмосфере  $\text{Ar}+(\lt;2\%)\text{O}_2$ , занимает промежуточное положение между спектром кристалла, полученного в атмосфере  $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$  и спектром кристалла, полученного в атмосфере  $\text{Ar}$  (рисунок 9).

Поглощения на спектрах этого кристалла на полосах  $\lambda\sim 290$  нм,  $\lambda\sim 360$  нм и  $\lambda\sim 480$  нм менее интенсивно, чем в кристаллах, полученных в атмосфере  $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$ , но более интенсивна, чем в кристаллах, полученных в атмосфере  $\text{Ar}$ .

### 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  $\text{Ar}$ , оптически более однородны, чем кристаллы, полученные в атмосфере  $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$ .

- 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  $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$ . 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  $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$ , 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 Ag, отжиги 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 Ag и  $\text{Ag}+(2\%)\text{O}_2$ .

- 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 бóльшее 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  $F_{\text{ц}}$ -центры. В процессе отжига на воздухе концентрация  $F_{\text{ц}}$ -центров увеличивается, а отжиг в вакууме приводит к разрушению  $F_{\text{ц}}$ -центров.

#### Список публикаций по теме диссертации, входящих в Перечень ВАК

- 1) Бузанов О.А., **Забелина Е.В.**, Козлова Н.С. Оптические свойства кристаллов лангата // Кристаллография. – 2007. - т. 52. - №4. – с. 690-695;
- 2) Buzanov 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;
- 3) Гераськин В.В., Козлова Н.С., **Забелина Е.В.**, Исаев И.М. Вращение плоскости поляризации света кристаллами лангасита и лангата // Известия ВУЗов Материалы электронной техники. – 2009. - №3. - с.33-38;
- 4) 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.
- 5) 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;
- 6) 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;

7) 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;

8) 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;

9) 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

10) 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;

11) 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;

12) 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;

13) Бузанов О. А., Воронова М. И., **Забелина Е. В.**, Козлова А. П., Козлова Н. С., Скрылева Е. А., Спаский 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;

14) 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.

#### **Цитируемая литература**

1. Каминский А.А. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. - М.:Наука.- 1986. - 271 с.
2. Uda S., Buzanov O. J. of Crystal Growth. – 2001. – V. 211. – P. 318 – 324
3. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V. 2000 IEEE/EIA Int. Freq. Cont. Symp. and Exhib.–2000.–P.133 – 144.
4. Константинова А.Ф., Калдыбаев К.А., Перекалина З.Б., Орехова В.П. Кристаллография. – 2002. – Т. 47. - № 3. – С. 527 – 530
5. Физический практикум. Электричество и оптика. Под ред. Ивероновой В.И. – М.: Наука. – 1968. – 816 с.
6. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. – М.: Наука. – 1970. - 855 с.

7. Зверев Г.М., Голяев Ю.Д., Шалаев Е.А. Лазеры на алюмоиттриевом гранате с неодимом. – М.: Радио и связь. – 1985. – 144 с.
8. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. – М.:МИСиС. –2000. – 432 с.
9. Stephenson D. Modeling variation in the refractive index of optical glasses. Thesis. - Rochester Institute of Technology. – 1990. – 153 p.
10. 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.
11. 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.
12. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития. Материалы для нелинейной оптики. - М.: «Наука», 1975. – 224 с.
13. Fewster P.F. X-Ray Scattering from Semiconductors. 2nd ed.-Imperial College Press.-2003.-299 p.
14. R.H. Lamoreaux, D.L. Hildenbrand, L. Brewer / J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1987. – Vol. 16. - №3. – P. 419 – 443.