

УДК 538.958:620.22

ВЛИЯНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

© 2024 г. Г. Ю. Деев^а, * Н. С. Козлова^а, Е. В. Забелина^{а, **}, В. М. Касимова^а,
С. М. Пилюшко^а, О. А. Бузанов^б

^аНИТУ “МИСИС”, Москва, 119049 Россия

^бАО “ФОМОС-МАТЕРИАЛЫ”, Москва, 107023 Россия

*e-mail: deew.german@ya.ru

**e-mail: zabelina@misis.ru

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 22.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Исследовано влияние послеростового изотермического отжига в вакууме и на воздухе на оптические свойства образцов кристаллов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ на срезах, перпендикулярных оси симметрии третьего порядка кристалла (Z -срез) и перпендикулярно оси симметрии второго порядка (X -срез). Измерены спектральные зависимости коэффициентов пропускания с учетом анизотропии и дихроизма в диапазоне длин волн (240–700) нм. В исходном состоянии на Z срезе в ультрафиолетовом излучении наблюдается полоса поглощения на $\lambda = 360$ нм, в видимой области — две полосы поглощения на $\lambda = 460$ и 605 нм. На образцах X -срезов дополнительно наблюдается полоса на $\lambda = 290$ нм; при повороте образца на 90° вокруг направления луча света наблюдается изменение интенсивности полос поглощения. Отжиг образцов в вакууме приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения в ближнем ультрафиолетовом излучении и видимом диапазоне, кроме полосы поглощения на $\lambda = 605$ нм. Отжиг кристаллов на воздухе приводит к обратному эффекту — усилению интенсивности полос поглощения, кроме полосы $\lambda = 605$ нм. Методом Малляра оценена величина аномального двулучепреломления образцов. Рассчитана степень линейного дихроизма. Показано, что в результате отжига в вакууме степень дихроизма понижается, а при отжиге на воздухе увеличивается.

Ключевые слова: спектрофотометрия, кальций-тантал-галлиевый силикат, коэффициент пропускания, изотермический отжиг, аномальное двулучепреломление, дихроизм, полоса поглощения.

DOI: 10.31857/S1028096024010093, EDN: DMFZML

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы семейства лангасита, к которым относятся: лангасит (ЛГС, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), лангатат (ЛГТ, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$) и катангасит (КТГС, $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$), обладают уникальным комплексом электромеханических, термофизических, электрооптических свойств, что позволяет использовать их для создания рабочих элементов обширного ряда устройств пьезотехники, оптоэлектроники, нелинейной оптики и др. Наибольший интерес на данный момент среди семейства лангасита представляет КТГС благодаря превосходящей температурной стабильности свойств по сравнению с ЛГС и

ЛГТ [1]. Это позволяет расширить температурный диапазон использования пьезоустройств на основе данного кристалла до температур 1000°C [2, 3], рассматривать его для применений в области нелинейной оптики, а также в качестве удвоителя частоты оптического излучения [4–6]. Кристаллы семейства лангасита относятся к структурному типу кальций-галлогерманата ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$), точечная группа симметрии 32, пространственная группа симметрии $P321$. В общем случае формула таких соединений может быть представлена в виде $A_3BC_3D_2O_{14}$. В структуре соединения атомы типа A занимают позиции в виде квадратной антипризмы, типа B — октаэдрические позиции, типов C и D —

тетраэдрические. КТГС имеет упорядоченную структуру, в которой атомы однозначно занимают позиции атомов соответственно: $A - \text{Ca}^{2+}$, $B - \text{Ta}^{5+}$, $C - \text{Ga}^{3+}$, $D - \text{Si}^{4+}$ [7], в отличие от ЛГС, где атомы Si^{4+} и Ga^{3+} делят позицию атомов типа D [8], и ЛГТ, где позиции атомов типа B заполнены Ga^{3+} и Ta^{5+} [9]. Упорядоченность структуры является преимуществом, так как отсутствие неравномерных искажений кристаллической решетки приводит к большей однородности электрофизических свойств кристалла [10]. Кристаллы семейства лангасита могут быть выращены разными методами: методом микровытягивания вниз (micro-pulling down) [11, 12], методом зонной плавки [13], методом Бриджмена [14], однако для производства кристаллов большого размера и высокого качества предпочтительным является метод Чохральского [5, 6]. Атмосфера, в которой выращивают кристаллы, и материал тигля также оказывают существенное влияние на свойства [5, 6, 15, 16]. Так, монокристаллы КТГС, выращенные в аргоне, не имеют окраски, а выращенные в атмосфере азота с добавлением кислорода — окрашены в желтый цвет [15].

Из наиболее распространенных кристаллов семейства лангасита: ЛГС, ЛГТ, КТГС, кристалл катангасита является наименее исследованным. Также в литературе большее внимание уделено электрофизическим, а не оптическим свойствам КТГС, поскольку на данный момент пьезотехника является основным направлением использования этого материала. КТГС занимает нишу высокотемпературного пьезоэлектрического кристалла, в дополнение к температурной стабильности, не имея фазовых переходов вплоть до температуры плавления [17, 18]. Слабо представлено в литературе и влияние режимов выращивания и послеростовых обработок на оптические свойства данного кристалла. Влияние термической обработки было проведено в [19], где дифрактометрическим методом была установлена устойчивость фазового состава кристаллов семейства лангасита, в том числе КТГС, при отжиге в вакууме при температуре до 1000°C и на воздухе до 1200°C .

Целью настоящей работы являлось исследование влияния изотермического отжига в вакууме и на воздухе при температурах, не превышающих температуры фазовой устойчивости [19], на оптические свойства кристаллов КТГС.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кристаллы КТГС были выращены в компании АО “ФОМОС-Материалы” методом Чохральского в тиглях из Ir в атмосфере аргона с добавлением кислорода 1–2 об. %. В настоящей работе были исследованы образцы в виде полированных пластин, вырезанных перпендикулярно оси симметрии третьего порядка кристалла (Z -срез) и перпендикулярно оси симметрии второго порядка (X -срез). Пластины были отполированы с двух сторон. Изотермический отжиг в вакууме проводили при температуре 1000°C в течение 0.5 ч; а на воздухе — при температуре 1200°C в течение 4 ч. Оптические свойства кристаллов исследовали в аккредитованной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков “Монокристаллы и заготовки на их основе” НИТУ МИСИС. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания $T(\lambda)$ были измерены на спектрофотометре Cary-5000 фирмы Agilent Technologies с автоматической универсальной измерительной приставкой UMA (Universal Measurement Accessory) в естественно-поляризованном свете при нормальном падении к поверхности среза кристалла в диапазоне длин волн излучения от 240 до 700 нм.

Для численной оценки оптической неоднородности образцов определяли величину аномального двулучепреломления (ΔN) по методу Малляра по формуле [20]:

$$\Delta N = \frac{1}{d} (N_g - N_p) \frac{K^2 L^2}{N_m^2}, \quad (1)$$

где N_g , N_p , N_m — значения соответственно наибольшего, наименьшего и среднего коэффициентов преломления двуосных кристаллов; d — толщина образца; L — измеряемое на микроскопе расстояние между выходами оптических осей (мкм); K — константа Малляра для микроскопа.

Для метода Малляра используют образцы Z -среза, измерения проводили для образцов в исходном состоянии и после отжига. Измерения D проводили на оптическом поляризационном микроскопе Axio Imager M1m фирмы Carl Zeiss. Величины коэффициентов преломления брали из работы [21]. В случае одноосных кристаллов N_m приравнивали к N_o , N_g и N_p — соответственно к наибольшему и наименьшему главным коэффициентам преломления. Поскольку наблюдения на микроскопе проводили в белом свете, для расчетов брали усредненные величины коэффициентов преломления, которые рассчитывали по формуле:

$$n = \frac{1}{2}(n_C + n_F), \quad (2)$$

где n_C и n_F — коэффициенты преломления материала соответственно при длинах волн излучения, соответствующих красной ($\lambda = 656.3$ нм) и голубой ($\lambda = 486.1$ нм) линиям водорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ характеризуются точечной группой симметрии 32, следовательно, они являются оптически анизотропными одноосными кристаллами и обладают дихроизмом. Величины коэффициентов пропускания в таких кристаллах различны как в разных направлениях, так и в одном направлении в зависимости от поворота образца относительно направления падения луча света или его поляризации. В связи с этим измерения спектральных зависимостей пропускания проводили в двух направлениях: в направлении оси симметрии третьего порядка и в направлении оси симметрии второго порядка кристалла, и с поворотом на 90° вокруг этой оси (рис. 1)

Результаты измерений спектральной зависимости пропускания образцов Z-среза кристалла в исходном состоянии и после отжига представлены на рис. 2. На образцах Z-среза в исходном

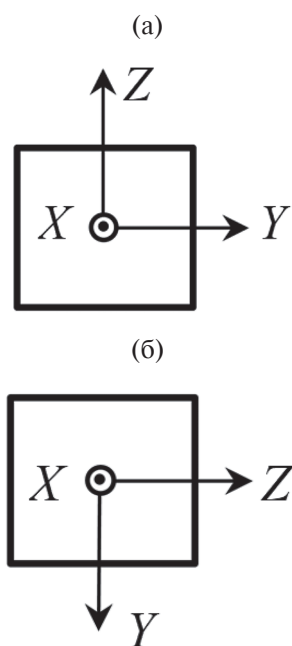


Рис. 1. Схема установки образцов X-срезов при проведении эксперимента. а — первое положение, б — второе положение.

состоянии в ближней УФ-области излучения присутствует одна полоса поглощения на длине волны $\lambda = 360$ нм, в видимой части спектра — две полосы на $\lambda = 460$ и 605 нм. Полученные результаты по полосам на $\lambda = 360, 460$ нм соотносятся с данными из более ранних источников [5, 6, 22]. Спектральные зависимости пропускания образцов X-срезов кристалла катангасита в исходном состоянии и после отжига представлены на рис. 3. В силу дихроизма кристалла КТГС спектры пропускания для двух положений X-среза кристалла, отличающихся поворотом на 90° вокруг оси прохождения света, различны. Так, в положении 1 в УФ-области наблюдаются две полосы поглощения — на $\lambda = 290$ и 350 нм, а при положении кристалла 2 полоса поглощения излучения на $\lambda = 350$ нм менее выражена, а полоса на $\lambda = 290$ нм выражена крайне слабо. В видимой области спектра наблюдаются две полосы, аналогичные таковым на образцах Z-среза — при $\lambda = 460$ и 605 нм. Однако интенсивность этих полос меньше при положении кристалла 2, как и у полос в УФ-области излучения.

Отжиг в вакууме оказывает существенное влияние на вид спектральных зависимостей пропускания кристаллов КТГС. На образцах Z-среза происходит заметное увеличение пропускания и уменьшение интенсивности полос поглощения, кроме полосы $\lambda = 605$ нм. Похожую картину наблюдали и для образцов X-среза кристалла, отожженного в вакууме — интенсивности всех полос до $\lambda = 460$ нм уменьшаются, а интенсивность полосы $\lambda = 605$ нм незначитель-

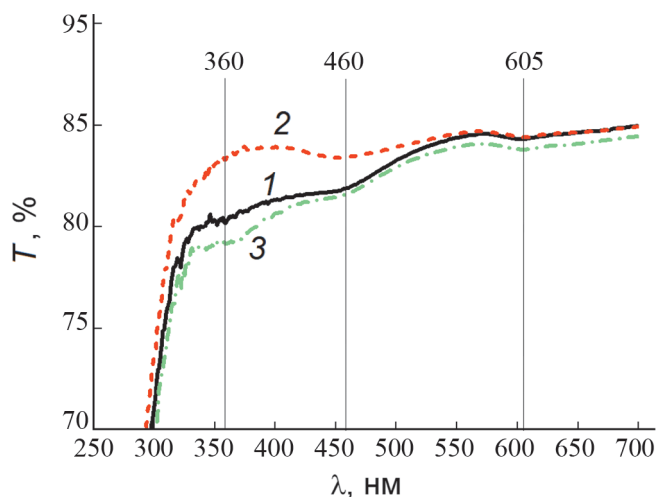


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания образцов Z-срезов КТГС в исходном состоянии (1); после отжига в вакууме при 1000°C (2); после отжига на воздухе при 1200°C (3).

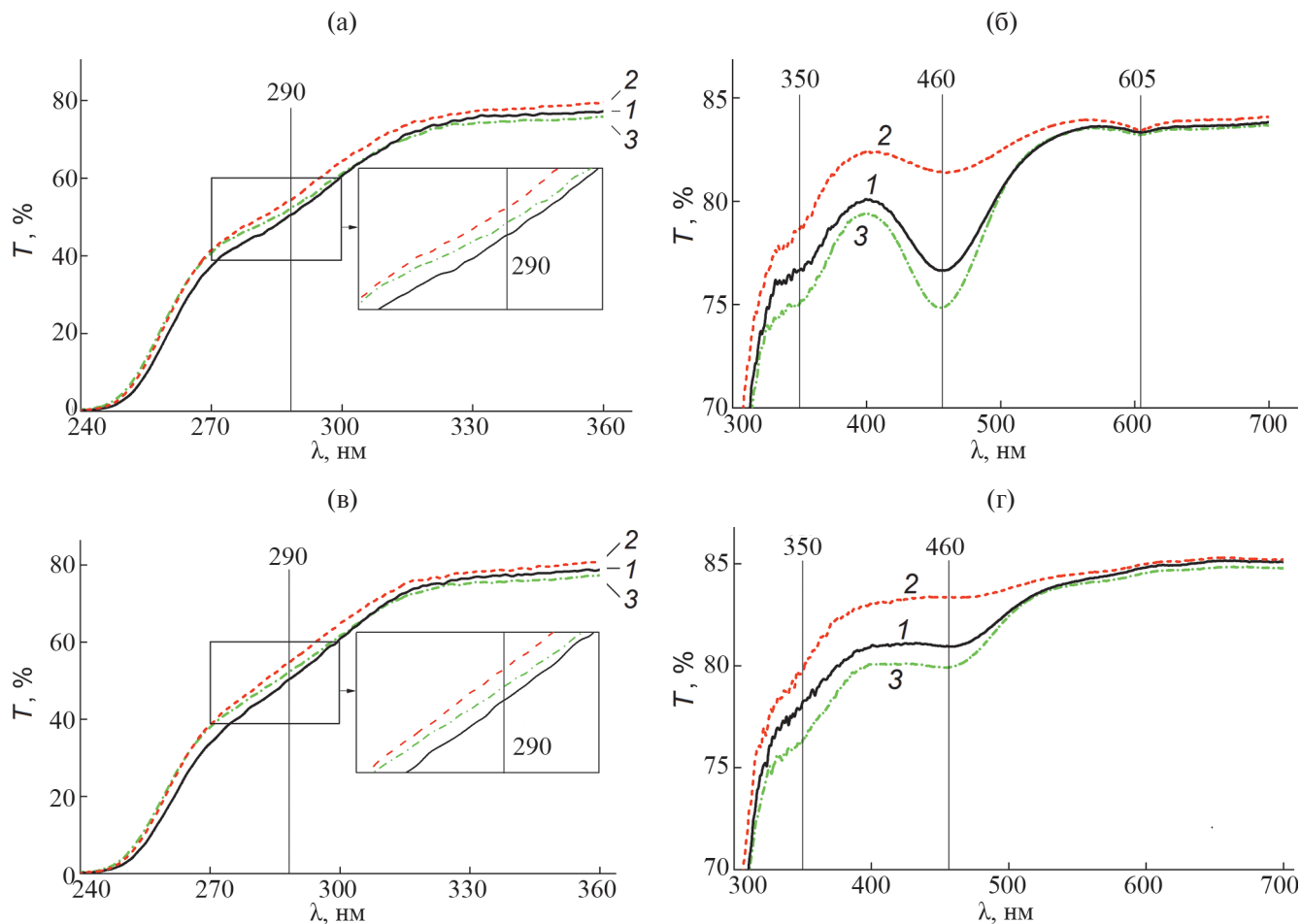


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания образцов X-срезов КТГС в первом (а, б) и втором (в, г) положениях: в исходном состоянии (1); после отжига в вакууме при 1000°C (2); после отжига на воздухе при 1200°C (3).

но увеличивается, но ширина полосы поглощения излучения сужается.

Отжиг на воздухе X-среза кристалла приводит к обратным результатам. Поглощение излучения на $\lambda = 290$ нм усиливается, в видимой области спектра интенсивность полос на $\lambda = 350$ и 460 нм также увеличивается. Обратная ситуация — для полосы поглощения излучения на $\lambda = 605$ нм: отжиг на воздухе приводит к уменьшению ее интенсивности.

Для численной оценки дихроизма по измеренным спектральным зависимостям пропускания рассчитывалась степень дихроизма Δ [8]:

$$\Delta = \frac{\lambda}{4\pi d} \ln \frac{T_1}{T_2}, \quad (3)$$

где λ — длина волны излучения; T_1 и T_2 — коэффициенты пропускания для двух положений

образца X среза кристалла с поворотом на 90° вокруг оси X (рис. 2).

Величины спектральных зависимостей степени дихроизма $\Delta(\lambda)$ образцов в исходном состоянии и после изотермических отжигов в вакууме и на воздухе, полученные по формуле (3), представлены на рис. 4.

На спектре дихроизма наблюдаются полосы на длинах волн $\lambda = 460, 605$ нм. Наиболее ярко дихроизм проявляется в области полосы поглощения $\lambda = 460$ нм. В результате отжига в вакууме значительно уменьшается степень дихроизма на длине волн $\lambda = 460$ нм, а на $\lambda = 605$ нм степень дихроизма остается практически неизменной. При отжиге же на воздухе дихроизм кристалла на длине волн $\lambda = 460$ нм повышается, а при $\lambda = 605$ нм снижается.

Величины аномального двулучепреломления, оцененные по формуле (1), для образцов Z-сре-

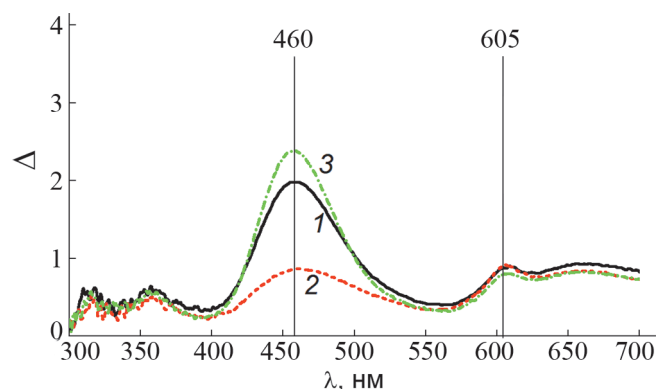


Рис. 4. Спектральные зависимости степени дихроизма образцов X-срезов КТГС в исходном состоянии (1); после отжига в вакууме при 1000°C (2); после отжига на воздухе при 1200°C (3).

за кристалла в исходном состоянии составила $\Delta N = (4.7 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ мм}^{-1}$; после отжига в вакууме $\Delta N = (4.9 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ мм}^{-1}$; после отжига на воздухе $\Delta N = (4.4 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ мм}^{-1}$. Подобные величины ΔN свидетельствуют об оптической однородности образцов исследованных кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано влияние послойных изотермических отжигов в вакууме и на воздухе на оптические свойства кристаллов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

Методом спектрофотометрии в диапазоне длин волн (240–700) нм получены спектральные зависимости коэффициентов пропускания для образцов Z- и X-срезов кристалла, а также для образцов X-срезов кристалла при двух положениях образцов с поворотом на 90° вокруг оси X. При всех положениях образцов в УФ- и видимой областях спектра наблюдаются полосы поглощения на $\lambda = 360, 450\text{--}460, 605 \text{ нм}$. У образцов X-срезов дополнительно появляется полоса на $\lambda = 290 \text{ нм}$.

Отжиг на воздухе и в вакууме приводит к противоположным результатам: отжиг в вакууме ведет к просветлению кристалла в видимой области, а также к снижению интенсивности полос поглощения излучения; отжиг на воздухе приводит к усилению полос поглощения.

Впервые построены спектральные зависимости степени дихроизма. Показано, что степень дихроизма во всем исследованном диапазоне существенно снижается в случае отжига образцов в вакууме, но повышается при отжиге катангасита на воздухе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования оптических свойств проведены в МУИЛ ППМИД “Монокристаллы и заготовки на их основе” НИТУ МИСИС при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам FSME-2023-0003.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Медведев А.В., Медведев А.А., Руденков А.П., Муртазин Р.Р.* Исследование температурных характеристик и расчет конструктивных параметров резонаторов на основе монокристаллов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ // Оптические технологии, материалы и системы (Оптотех – 2020), Москва, Россия, 2020. С. 183.
2. *Kugaenko O.M., Uvarova S.S., Krylov S.A., Senatulin B.R., Petrakov V.S., Buzanov O.A., Egorov V.N., Sakharov S.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76 P. 1258. <https://www.doi.org/10.3103/S1062873812110123>
3. *Schulz M., Ghanavati R., Kohler F., Wilde J., Fritze H.* // J. Sensors Sensor Systems. 2021. V. 10. Iss. 2. P. 271. <https://www.doi.org/10.5194/jsss-10-271-2021>
4. *Yu F., Chen F., Hou S., Wang H., Wang Y., Tian S., Jiang C., Li Y., Cheng X., Zhao X.* High temperature piezoelectric single crystals: Recent developments // 2016 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications (SPAWDA), Xi'an, China, 2016. P. 1. <https://www.doi.org/10.1109/SPAWDA.2016.7829944>
5. *Fu X., Villora E.G., Matsushita Y., Kitanaka Y., Noguchi Y., Miyayama M., Shimamura K., Ohashi N.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2016. V. 124. P. 523. <https://www.doi.org/10.2109/jcersj2.15293>
6. *Chen F., Yu F., Hou S., Liu Y., Zhou Y., Shi X., Wang H., Wang Z., Zhao X.* // Cryst. Eng. Comm. 2014. V. 16. P. 10286. <https://www.doi.org/10.1039/C4CE01740D>
7. *Wang Z.M., Yu W.T., Yuan D.R., Wang X.Q., Xue G., Shi X.Z., Xu D., Lv M.K.* // New Cryst. Struct. 2003. V. 218. P. 421.
8. *Каминский А.А.* Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. 271 с.
9. *Takeda H., Sugiyama K., Inaba K., Shimamura R., Fukuda T.* // Jpn J. Appl. Phys. 1997. V. 36. № 7B. P. 919. <https://www.doi.org/10.1143/JJAP.36.L919>
10. *Takeda H., Sato J., Kato T., Kawasaki K., Morikoshi H., Shimamura K., Fukuda T.* // Mater. Res. Bull. 2000. V. 35. P. 245. [https://www.doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00201-4](https://www.doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00201-4)
11. *Yokota Y., Sato M., Futami Y., Tota K., Yanagida T., Onodera K., Yoshikawa A.* // J. Cryst. Growth. 2012. V. 352. P. 147. <https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.01.012>

12. Nozawa J., Zhao H., Koyama C., Maeda K., Fujiwara K., Koizumi H., Uda S. // J. Cryst. Growth. 2016. V. 454. P. 82.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.09.005>
13. H. Kimura, S. Uda, O. Buzanov, X. Huang, Koh S. // J. Electroceramics, 2008. V. 20. P. 73.
<https://www.doi.org/10.1007/s10832-007-9349-2>
14. Taishi T., Hayashi T., Bamba N., Ohno Y., Yonenaga I., Hoshikawa W. // J. Phys. B. 2007. V. 401. P. 437.
<https://www.doi.org/10.1016/j.physb.2007.08.206>
15. Kozlova N.S., Kozlova A.P., Spassky D.A., Zabelina E.V. // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engineer. 2017. V. 169. Iss. 1. P. 012018.
<https://www.doi.org/10.1088/1757-899X/169/1/012018>
16. Wang J., Yin X., Zhang S., Kong Y., Zhang Y., Hu X., Jiang M. // Opt. Mater. 2003. V. 23 P. 393.
[https://www.doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00325-7](https://www.doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00325-7)
17. Панич А.А., Мараховский М.А., Мотин Д.В. // Инженерный вестник Дона. 2011. Т. 15. № 1. С. 53.
18. Yu F., Zhao X., Pan L., Li F., Yuan D., Zhang S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. Iss. 16. P. 165402.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/43/16/165402>
19. Кугаенко О.М., Базалевская С.С., Сагалова Т.Б., Петраков В.С., Бузанов О.А., Сахаров С.А. // Известия РАН. Сер. физическая. 2014. Т. 78. №. 10. С. 1322.
<https://www.doi.org/10.7868/S0367676514100135>
20. Kozlova N.S., Buzanov O.A., Kozlova A.P., Zabelina E.V., Goreeva Zh.A., Didenko I.S., Kasimova V.M., Chernykh A.G. // Crystallogr. Rep. 2018. V. 63. P. 216.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063774518020128>
21. Забелина Е.В., Козлова Н.С., Бузанов О.А. // Оптика и спектроскопия. 2023 (в печати)
22. Shi X., Yuan D., Wei A., Wang Z., Wang B. // Mater. Res. Bull. 2006. V. 41. P. 1052.
<https://www.doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.11.019>

Effect of Isothermal Annealing on the Optical Properties of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ Crystals

G. Yu. Deev^{1,*}, N. S. Kozlova¹, E. V. Zabelina^{1,**}, V. M. Kasimova¹,
S. M. Pilyushko¹, O. A. Buzanov²

¹ National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049 Russia

² OJSC "FOMOS Materials", Moscow, 107023 Russia

*e-mail: deew.german@ya.ru

**e-mail: zabelina@misys.ru

The effect of post-growth isothermal annealing in vacuum and in air on the optical properties of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystal samples of Z and X-cuts has been studied. Spectral dependences of transmission coefficients were measured in the wavelength range (240–700) nm taking into account anisotropy and dichroism. On the Z-cut samples in the initial state an absorption band at $\lambda = 360$ nm in the ultraviolet range is observed, in the visible region – two absorption bands at $\lambda = 460$ nm and $\lambda = 605$ nm. Additionally, a band at $\lambda = 290$ nm was observed on the X-cut samples. When the sample was rotated around the direction of the light beam by 90 degrees, a change in the intensity of the absorption bands was observed. Annealing in vacuum leads to a decrease in the intensity of the absorption bands in the near ultraviolet and visible range, except for the absorption band at $\lambda = 605$ nm. Annealing in air leads to the opposite effect – an increase in the intensity of the absorption bands, except for the band $\lambda = 605$ nm. The value of the anomalous birefringence of the samples was estimated by the Mallard method. The degree of linear dichroism is calculated. It is shown that the degree of dichroism decreases as a result of annealing in vacuum, and increases during annealing in air.

Keywords: spectrophotometry, calcium-tantalum-gallium silicate, transmittance coefficient, isothermal annealing, anomalous birefringence, dichroism, absorption band.