

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

УДК 621.315.61:535.3

## ВЛИЯНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЛАНТАН–ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА

© 2012 г. О. А. Бузанов, И. С. Диденко\*, Н. С. Козлова\*,  
А. П. Козлова\*, Е. А. Скрылева\*, Н. А. Симинел\*  
ОАО «Фомос–Материалс»,  
\* ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСиС»

Исследовано влияние изотермического отжига на оптические параметры (спектры пропускания, диффузного отражения света, результаты оптической микроскопии) кристаллов лангатата  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ . Изучены образцы полярных срезов {10 $\bar{1}$ 0}, изготовленные из кристаллов, выращенных в различной атмосфере: аргон (Ar), аргон с кислородом (Ar + 0,5 %  $\text{O}_2$  и Ar + 2 %  $\text{O}_2$ ). Образцы были отожжены на воздухе и в вакууме при температуре от 500 до 1000 °С. Дополнительные исследования проведены методами оптической и атомно-силовой микроскопии, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

**Ключевые слова:** лангатат, изотермические отжики, оптическая спектроскопия, атомно–силовая микроскопия, спектроскопия диффузного отражения света.

### Введение

Кристаллы лантан–галлиевого танталата  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$  (лангатат) принадлежат к структурному типу кальций–галлиевого германата  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  с пространственной группой симметрии  $R\bar{3}21$ , точечная группа симметрии 32. Следовательно, на полярных срезах кристалла лангатата проявляются пьезоэлектрические свойства [1], благодаря которым его применяют как активный элемент в датчиках физических величин [2, 3]. Процесс изготовления подобных датчиков включает нанесение металлических токопроводящих покрытий на поверхности полярного среза кристалла [4, 5]. Однако при эксплуатации такого датчика наблюдается деградация токопроводящего покрытия и поверхностного слоя кристалла, особенно при повышенных температурах, что приводит к существенному уменьшению срока эксплуатации изделия и снижению максимальной температуры использования. В связи с этим изучение процессов, протекающих на границе кристалла с токопроводящим покрытием, остается актуальной задачей. Немаловажный

этап в понимании этих процессов — установление природы явлений, происходящих в приповерхностных слоях таких кристаллов при температурном воздействии до нанесения металлических покрытий.

Ниже приведены результаты комплексных исследований влияния изотермического отжига в атмосферах вакуума и воздуха на оптические характеристики и состояние поверхности этих кристаллов.

Кристаллы лангатата были выращены в компании ОАО «Фомос–Материалс» методом Чохральского в различных атмосферах: аргон, аргон с добавлением кислорода. Как известно [6, 7], окраска кристаллов при увеличении содержания кислорода в атмосфере выращивания меняется от бесцветной (при выращивании в атмосфере аргона) до ярко–оранжевой (в атмосфере аргона с содержанием кислорода порядка 2 %). Присутствие в структуре точечных дефектов и процессы перераспределения зарядов, приводящие к возникновению оптически активных локальных состояний, оказывают влияние на образование центров окраски. Дополнительная активация процессов перераспределения заря-

дов возможна благодаря послеростовой обработке, к которой относятся и отжиги. Установлено [6—11], что и атмосфера отжига влияет на окраску кристаллов. Таким образом, изучение процессов образования центров окраски до и после изотермических отжигов позволит описать процессы, происходящие в этих кристаллах при температурном воздействии.

### Образцы и методы исследований

Образцы полярного среза  $\{10\bar{1}0\}$ , вырезанные из монокристаллического лангатата, выращенного методом Чохральского на установках «Кристалл-3М» в атмосфере (Ar), (Ar + 0,5 % O<sub>2</sub>) и (Ar + 2 % O<sub>2</sub>), подвергали изотермическому отжигу в течение 4 ч в атмосфере вакуума при температуре 1000 °С и в атмосфере воздуха в температурном интервале 500—1000 °С с шагом 100 °С. Скорость нагрева составляла 2,6 К/мин. Каждый образец был отожжен только при одной температуре. Образцы представляли собой плоскопараллельные полированные с двух сторон пластины полярного среза толщиной ~ 1 мм и размером ~ 5 × 10 мм<sup>2</sup>.

Полярность поверхностей определяли по пьезоотклику. Исходные и отожженные образцы были исследованы методами оптической спектроскопии на спектрофотометре Cary-5000 UV-Vis-NIR в диапазоне длин волн от 200—3300 нм и спектроскопии диффузного отражения света с использованием приставки DRA-2500. Поверхность образцов с отрицательной и положительной сторон исследовали на микроскопе Axio Imager M1m с увеличением ×1000. Трехмерный рельеф поверхности был получен с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA. Изучение элементного состава поверхностей образцов с обеих сторон проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали AlK<sub>α</sub>-излучение ( $h\nu = 1486,6$  эВ) мощностью 300 Вт.

### Результаты и их обсуждение

Проведенный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) анализ элементного

#### Соотношение концентраций элементов в образцах лангатата, полученных в атмосфере Ar и (Ar + 2 % O<sub>2</sub>)

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

Обозначения:  $r_n$  — соотношение концентраций катионов в кристалле, выращенном в атмосфере (Ar); индекс «n» — для каждого сочетания катионов соответствующий.

состава кристаллов, выращенных в различной атмосфере, показал отличие в соотношении концентраций катионов уже в исходном состоянии (см. таблицу). Эти результаты свидетельствуют об уменьшении концентрации Ga в кристаллах, выращенных в кислородсодержащей атмосфере. При этом, изменения концентрации La практически не наблюдается.

На спектрах оптического пропускания образцов в исходном состоянии (рис. 1) наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области  $\lambda_{\max} \sim 290$  и  $\sim 360$  нм, а для кристалла, выращенного в атмосфере (Ar + 2 % O<sub>2</sub>), дополнительно наблюдается полоса поглощения в области  $\lambda_{\max} \sim 480$  нм. В результате изотермического отжига на воздухе установлено усиление интенсивности окрашивания кристаллов, выращенных в кислородсодержащей атмосфере: образцы обретают более насыщенный оранжевый цвет; тогда как цвет кристалла, выращенного в аргоне, практически не изменился. На спектрах пропускания кристаллов (см. рис. 1, а, в и д), выращенных в атмосфере (Ar + 0,5 % O<sub>2</sub>) и (Ar + 2 % O<sub>2</sub>) и отожженных на воздухе, в диапазоне длин волн 225—650 нм обнаружено последовательное уменьшение коэффициента пропускания кристаллов, и образцы приобретают оранжевую окраску разной интенсивности. Кристаллы, выращенные в аргоне с добавлением ~ 2 % кислорода, окрашиваются наиболее интенсивно. Особенностью спектра пропускания этого кристалла является значительное уменьшение (на 30 %) коэффициента пропускания на длинах волн от 420 до 480 нм. На полосах поглощения на длинах волн 290 и 360 нм оптическое пропускание уменьшилось на 10 %.

При отжиге в вакууме обнаружен обратный эффект. Если оптическое пропускание кристаллов, выращенных в атмосфере аргона, незначительно изменилось после отжигов в вакууме и на воздухе (см. рис. 1, а и б), то изменение окраски и пропускания кристаллов, выращенных в кислородсодержащей атмосфере, существенно. Особенно это проявляется на кристаллах, выращенных в атмосфере Ar + 2 % O<sub>2</sub> (см. рис. 1, д и е): ярко-оранжевые кристаллы под воздействием отжига в вакууме становятся прозрачными, происходит осветление кристалла, на спектрах пропускания исчезает полоса поглощения в области 480 нм, что свидетельствует об изменении состояния точечных дефектов.

Таким образом, процессы, протекающие в кристаллах при отжиге на воздухе и в вакууме, приводят к различному их окрашиванию за счет активации или подавления образования центров окраски.

Методом оптической микроскопии было установлено, что в процессе отжига на воздухе кристаллов лангатата, особенно на положительной поверхности, наблюдаются значительные изменения. На рис. 2 приведены фотографии поверхностей образцов, выращенных в атмосфере Ar + 0,5 % O<sub>2</sub> в исходном состоянии и после изотермического отжига при 1000 °С.

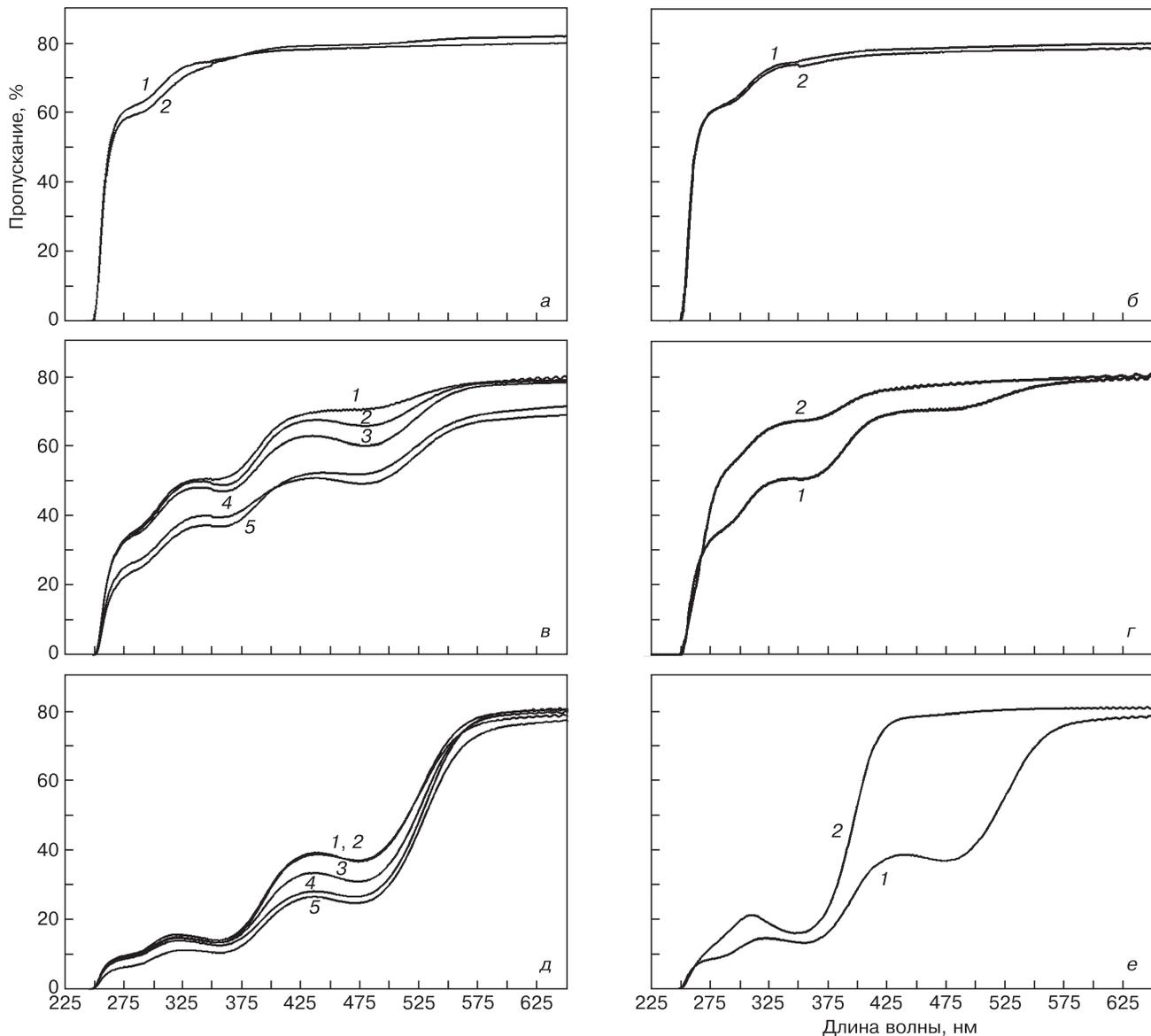


Рис. 1. Влияние отжига при различной температуре на воздухе (а, в, д) и в вакууме (б, г, е) на спектры пропускания кристалла ланганата, выращенного в атмосфере Ar (а, б), Ar + 2 % O<sub>2</sub> (в, г) и Ar + 0,5 % O<sub>2</sub> (д, е): а, б, г, е: 1 — исходное состояние; 2 — T = 1000 °C; в, д: 1 — исходное состояние; 2 — T = 600 °C; 3 — 700; 4 — 800; 5 — 1000

На положительной поверхности образца, выращенного в атмосфере Ar + 0,5 % O<sub>2</sub>, после отжига при 1000 °C отчетливо видны новые выделения.

Поверхности этих образцов исследовали также методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 3 приведены наиболее характерные результаты для положительной и отрицательных сторон кристаллов в исходном состоянии и после отжига при 1000 °C.

Полученные методом оптической микроскопии результаты свидетельствуют о разном состоянии поверхностей полярных срезов, в то время как оптические спектры пропускания дают интегральную характеристику пропускания и отражения. Поэтому было также проведено измерение спектральных зависимостей коэффициента диффузного отражения поверхностей исследуемых образцов (рис. 4, см. вторую стр. обложки). Измерения спектральных за-

висимостей коэффициентов диффузного отражения кристаллов ланганата, выращенных в атмосфере Ar + 2 % O<sub>2</sub> и Ar + 0,5 % O<sub>2</sub>, до и после отжига при 1000 °C продемонстрировали неодинаковое изменение этой характеристики для разных сторон образцов: с положительной стороны (рис. 4, кривые 1 и 3; см. вторую стр. обложки) — значительное изменение коэффициента диффузного отражения, спектр противоположной стороны (рис. 4, а, кривые 2 и 4; см. вторую стр. обложки) практически не меняется до 400 нм для кристалла, выращенного в атмосфере с 2 % кислорода. Изменения, наблюдаемые на отрицательной стороне кристалла, выращенного в атмосфере с 0,5 % кислорода, существенны, но менее значительные, чем на положительной стороне (рис. 4, б, кривые 2 и 4; см. вторую стр. обложки). При сопоставлении этих данных с результатами исследования методами оптической и атомно-силовой

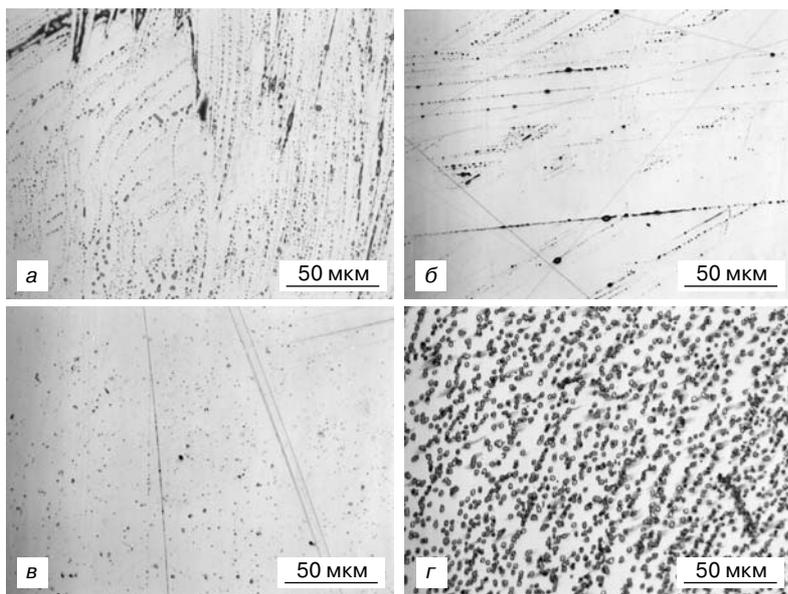


Рис. 2. Фотографии отрицательных (а, в) и положительных (б, г) поверхностей кристалла лангатата, выращенного в атмосфере  $\text{Ar} + 0,5\% \text{O}_2$ , полученные методом оптической микроскопии в исходном состоянии (а, б) и после отжига при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (в, г)

микроскопии можно сделать вывод, что различие в спектрах диффузного отражения связано с изменением структуры поверхностей полярных срезов кристалла.

После отжига на воздухе методом РФЭС был проведен повторный анализ элементного состава кристаллов, выращенных в различной атмосфере. В кристалле, выращенном в атмосфере  $\text{Ar} + 0,5\% \text{O}_2$ , наблюдали изменение отношения атомных концентраций  $\text{Ga}/\text{La}$  на положительной поверхности в результате отжига на воздухе; концентрация галлия относительно концентрации лантана уменьшилась в 1,5 раза. Было сделано предположение, что обнаруженные методом оптической микроскопии изменения состояния положительной поверхности образцов, отожженных при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , связаны с уменьшением концентрации галлия в кристалле в результате образования летучего соединения  $\text{Ga}_2\text{O}$ .

### Заключение

Установлено, что процессы, протекающие в кристаллах  $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$  при отжиге на воздухе и в вакууме, приводят к противоположным результатам:

- отжиг в вакууме — к обесцвечиванию образцов;
- отжиг на воздухе — к усилению интенсивности окрашивания.

Такие процессы могут происходить за счет подавления или активации образования центров окраски в зависимости от атмосферы отжига.

Методами оптической микроскопии, РФЭС и спектроскопии диффузного отражения обнаружено влияние изотермического отжига кристаллов лангатата как на его оптические свойства, так и на состояние поверхностей образцов в зависимости от полярности поверхности и атмосферы выращивания кристалла.

Обнаружено, что наиболее существенное изменение структуры поверхности кристалла зафиксировано после отжига при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . На положительной стороне полярного среза кристалла наблюдаются выделения.

Результаты РФЭС свидетельствуют об уменьшении концентрации галлия в большей степени на положительной стороне полярного среза.

### Библиографический список

1. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М.: Высш. школа, 1976. – 391 с.
2. Shimamura, K. Growth and crystallization of lanthanum gallium silicate single crystals for piezoelectric application / K. Shimamura, H. Takeda, T. Kohno // J. Cryst. Growth. – 1996. – N 163. – P. 388–392.
3. Takeda, H. Effective substitution of aluminum for gallium in langasite-type crystals for a pressure sensor use at high temperature / H. Takeda, S. Tanaka, S. Izukawa, H. Shimizu, T. Nishida, T. Shio-saki // Proc. of the IEEE Ultrasonics Symp. – 2005. – V. 1, Iss. 18–21. – P. 560–563.
4. Фрайден, Дж. Современные датчики / Дж. Фрайден – М.: Техносфера, 2006. – 592 с.
5. Бузанов, О. А. Приэлектродные процессы в кристаллах лантан-галлиевого танталата / О. А. Бузанов, Е. В. Забелина, Н. С. Козлова // Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 5. – С. 942–946.
6. Бузанов, О. А. Оптические свойства лантан-галлиевого танталата в связи с условиями выращивания и послеростовой обработки / О. А. Бузанов, Е. В. Забелина, Н. С. Козлова // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 716–721.
7. Доморошина, Е. Н. Связь между условиями выращивания, строением и оптическими свойствами кристаллов лангасита —  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  / Е. Н. Доморошина, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, А. Б. Дубовский, Е. А. Тюнина, С. Ю. Степанов // Перспективные материалы. – 2004. – № 4. – С. 17–30.
8. Dubovsky, A. Changes in defects under external influence in langasite crystals / A. Dubovsky, E. Domoroshina, G. Kuz'micheva, G. Semenkovich // Proc. IEEE Internat. Frequency Control Symp. and Exhibition. – 2004. – P. 642–645.
9. Кузьмичева, Г. М. Точечные дефекты в кристаллах лангатата / Г. М. Кузьмичева, О. Захарко, Е. А. Тюнина, В. Б. Рыбаков, И. А. Каурова, Е. Н. Доморошина, А. Б. Дубовский // Кристаллография. – 2009. – Т. 54, № 2. – С. 303–306.
10. Тюнина, Е. А. Влияние условий роста и послеростовой обработки на оптические свойства кристаллов лангасита / Е. А. Тюнина, О. Захарко, Г. М. Кузьмичева, А. Б. Дубовский // Вестн. МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 5. – С. 27–35.
11. Каурова, И. А. Состав, структурные параметры и цвет лангатата / И. А. Каурова, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, А. Б. Дубовский, A. Cousson // Неорган. материалы. – 2010. – Т. 46, № 9. – С. 1100–1105.

*Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».*