

На правах рукопису

ГРЕЧУХ
Тарас Зіновійович

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ТА ОСОБЛИВОСТІ ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ
У МОНОКРИСТАЛАХ $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$

01.04.10 — фізика напівпровідників і діелектриків

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

AB 30,771

Робота виконана на кафедрі фізики напівпровідників Львівського державного університету імені Івана Франка.

Науковий керівник: доктор фізико - математичних наук , професор Носенко Анатолій Єрофійович.

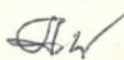
Офіційні опоненти: доктор фізико - математичних наук , професор Матковський Андрій Орестович.
кандидат фізико - математичних наук, доцент Климів Іван Михайлович.

Провідна організація - Дніпропетровський державний університет

Захист дисертації відбудеться "5" жовтня 1994 р. о 15¹⁵ год. на засіданні спеціалізованої Ради Д 068.26.05 при Львівському державному університеті ім. Ів.Франка (290005, м.Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8а, Велика фізична аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського держуніверситету (м.Львів, вул. Драгоманова,5).

Автореферат розісланий "5" березня 1994 р.

Вчений секретар спеціалізованої Ради 068.26.05 доктор фізико-математичних наук, професор  А.Є.Носенко

ЛННБ України ім.В.Стефаника
00777721 (M)

ЛННБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Нелінійні діелектричні матеріали складних окисних сполук знаходять широке застосування у пристроях управління оптичним випромінюванням і в якості кристалічних матриць для твердотільних лазерів, в тому числі з самопомноженням частоти генерації. Досліджувані монокристали $\text{Sr}_3\text{Ca}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ належать до нового класу тригональних нецентросиметричних матеріалів типу Са-галогерманату (пр.гр. $D_3^2 = R32I$), які володіють унікальною сукупністю оптико-фізичних (люмінесцентних, лазерних, оптичних, пружних, діелектричних, п'єзоелектричних) властивостей. Особливої актуальності набуває можливість використання вказаних матеріалів у оптоелектроніці. Можливість одержання монокристалів достатньо великих розмірів дозволяє, при активації іонами перехідних металів розглядати дані матеріали як активні елементи твердотільних лазерів з плавною зміною частоти генерації у ближньому ІЧ-діапазоні.

Структура тригонального Са-галогерманату містить чотири нееквівалентні позиції, що дозволяє вводити в неї значне число домішкових іонів у різних валентних станах з різними схемами ізоморфізму і компенсації електричного заряду. Поеднання порівняно низької локальної точкової симетрії катіонних позицій з їх статистичним заповненням приводить до розщеплення вироджених рівнів, ослаблення правил заборони для електронних переходів активаторних іонів, що робить можливим їх оптичне детектування.

Особливий інтерес становить вивчення спектроскопічних характеристик монокристалів типу Са-галогерманату, так як на деяких кристалах даного класу, активованих іонами Cr^{3+} одержано генерації стимульованого випромінювання на електронно-коливному переході ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, перестроювану при кімнатній температурі. Можливість експлуатації монокристалів як елементів твердотільних лазерів потребує дослідження їх радіаційно-оптичної та термічної стійкості. Цим обумовлена потреба поглибленого вивчення природи власних і домішкових дефектів, розгляду впливу дії на них іонізуючого випромінювання і термохімічних обробок, розуміння механізму утворення дефектів структури у монокристалах з будовою типу Са-галогерманату.

Метою представленої роботи було експериментальне вивчення оптичних явищ у нових перспективних лазерних матеріалах - монокристалах $\text{Sr}_3\text{Ca}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ та дослідження впливу дефектів кристалічної ґратки на їх фізичні властивості.

Для досягнення даної мети були поставлені і вирішені наступні завдання :

- одержати монокристали $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$, високої оптичної якості як номінально чисті, так і активовані іонами хрому ;
- дослідити динаміку кристалічної ґратки монокристалів $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$, встановити взаємозв'язок між особливостями будови ґратки і коливними спектрами даного матеріалу ;
- дослідити оптико-люмінесцентні властивості номінально-чистих і активованих іонами хрому монокристалів $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$;
- проаналізувати вплив структурного розвпорядкування катіонної підґратки на оптико-люмінесцентні характеристики монокристалів $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$;
- дослідити вплив термічної і радіаційної обробки монокристалів $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ на процеси дефектоутворення у матеріалі ;
- здійснити дослідження мікрodefектної структури монокристалів $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$.

Об'єкти і методи досліджень:

Об'єктами для досліджень були одержані по методу Чохральського номінально чисті і активовані іонами хрому монокристали $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ високої оптичної якості. Орієнтація зразків здійснювалася рентгенографічно. У роботі застосовано комплекс експериментальних методик оптичної спектроскопії, рентгеноструктурного і диференційно-термічного аналізу, проведені дослідження нелінійних аналогів пружного розсіяння світла, що супроводжується подвоєнням частоти збуджуючого випромінювання.

Наукова новизна. У роботі вперше:

- Досліджено і проаналізовано коливні спектри монокристалів $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$. Показано, що низькочастотна область ґраткових коливань формується переважно з коливань зв'язку Sr-O ($50-250\text{ см}^{-1}$), та кінцевих Ge-O коливань тетраедричних комплексів GeO_4 ($250-450\text{ см}^{-1}$), які заповнюють 2d позиції структури і можуть бути розглянуті як локальні вібратори. Область внутрішніх коливань ($450-900\text{ см}^{-1}$) відповідає частотам локальних вібраторів - містковим коливанням Ge(2d)-O-Ge(3f), та Ge(1a)-O-Ge(3f). Проаналізовано прояв структурного розвпорядкування монокристалів $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ у спектрах комбінаційного розсіяння світла та інфрачервоного відбивання.

- Досліджені спектри оптичного поглинання і люмінесценції у монокристалах $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$, активованих іонами хрому. Встановлено,

що активаторні іони хрому можуть входити в структуру $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ у валентних станах Cr^{3+} і Cr^{4+} .

- Методами оптичної спектроскопії досліджено центри забарвлення у монокристалах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. Встановлено, що рентгенівське і УФ-опромінення номінально чистих кристалів приводить до появи смуги додаткового поглинання (ДП) з максимумом в області 330 нм., яка пов'язується з перезарядкою власних структурних дефектів. Кінетика накопичення наведеного поглинання може бути експоненційно апроксимована і володіє тенденцією до насичення. Дія радіаційного опромінення на кристали $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}$ приводить до перезарядки активаторних іонів Cr за схемою $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+} + e$.

- Виконані дослідження мікроефектної структури монокристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ за методом вивчення кутових і температурних залежностей інтенсивності нелінійного розсіяння світла. Виявлено ростові мікроефекти, які здійснюють суттєвий вплив на генерацію другої гармоніки і на розсіяння світла з подвоєнням частоти.

До захисту виносяться наступні положення:

1. Низькочастотна область ґраткових коливань монокристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ формується переважно з коливань зв'язку Sr-O ($50 - 250 \text{ cm}^{-1}$), та з кінцевих Ge-O коливань тетраедричних комплексів GeO_4 ($250 - 450 \text{ cm}^{-1}$), які заповнюють 2d позиції структури і можуть бути розглянуті як локальні вібратори. Область внутрішніх коливань кристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ ($450 - 900 \text{ cm}^{-1}$) відповідає частотам локальних вібраторів - містковим коливанням Ge(2d)-O-Ge(3f) та Ge(1a)-O-Ge(3f).

2. В процесі росту монокристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, активованих іонами хрому, активаторні іони входять в ґратку у станах Cr^{3+} і Cr^{4+} і заповнюють 1a октаедричні позиції структури.

3. Люмінесценція іонів Cr^{3+} у кристалах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ обумовлена суперпозицією спектрів випромінювання каналів ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ і ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Неоднорідне розширення R-ліній у спектрі люмінесценції пов'язується із структурним розпорядкуванням катіонної підґратки.

4. Під дією радіаційного опромінення у кристалах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ утворюються центри забарвлення (ЦЗ) пов'язані з власними дефектами структури. Кінетика накопичення наведеного поглинання може бути експоненційно апроксимована і має тенденцію до насичення.

5. У кристалах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, вирощених по методу Чохральського існують мікроефекти, які регулярно розташовані вздовж осей X і Y з середнім періодом, що становить $d \approx 5 \cdot 10^{-6}$ м. Відзначені

мікродфекти структури не є стабільні при зміні температури в інтервалі 0-260°C, на що вказує зміна характеру (періоду і контрастності), неспівпадіння прямого і зворотнього ходу осциляцій Мейкера.

Практична цінність.

1. Виміряно параметри коливного спектру монокристалів $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$, які можуть бути використані для характеристик приладів, у випадку можливого застосування даних матеріалів.

2. Одержані у роботі дані щодо оптико-люмінесцентних властивостей неактивованих і активованих іонами Cr^{3+} кристалів $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ можуть виявитись корисними при розробці і вдосконаленню матеріалів квантової електроніки.

3. Дані про радіаційно-стимульовані процеси у $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ можуть бути безпосередньо використані для оцінки радіаційно-оптичної стійкості пристроїв, створених на основі даного матеріалу.

4. Спектроскопічні і генераційні характеристики монокристалів структурного типу тригонального Са-галогерманату, активованих іонами Cr^{3+} свідчать про можливість їх використання в якості активних середовищ лазерів зі зміною частоти генерації у близькому ІЧ-діапазоні спектру.

Апробація роботи:

Матеріали дисертації доповідались і обговорювались:

1. III Всесоюзна конференція з спектроскопії комбінаційного розсіяння світла (Душанбе, 30 вересня-2 жовтня 1986 р.).

2. II Міжреспубліканська школа-семинар молодих вчених "Сучасні проблеми спектроскопії, лазерної фізики плазми" (16-20 жовтня 1989 р. м. Мінськ).

3. IV Регіональна конференція молодих вчених "Фізика конденсованого стану" (18-19 квітня 1990 р. м. Львів).

4. II Радянсько-Індійський симпозиум по проблемах росту кристалів і їх характеристик (14-19 жовтня 1991 р., м. Москва).

5. XIII Українська конференція з неорганічної хімії (21-25 вересня 1992 р. м. Ужгород).

6. Міжнародна конференція по дефектоутворенню у діелектричних матеріалах (16-22 серпня 1992 р. м. Нордкірхен, ФРН).

7. Ювілейна наукова конференція, присвячена 40-річчю фізичного факультету (27-28 травня 1993 р. м. Львів)

8. Конференція з радіаційної фізики і хімії неорганічних

матеріалів РФХ-8; (10-12 листопада 1993 р. м. Томськ).

9. Міжнародна конференція по дефектоутворенню у діелектричних матеріалах "Eurodim 94" (5-8 липня 1994 р. м.Ліон, Франція).

10. Щорічні звітні наукові конференції Львівського державного університету (1987-1994 р.).

Публікації і внесок автора. Основні результати досліджень опубліковані у 12 роботах, написаних у співавторстві. У цих роботах автору належать результати і висновки, які приводяться у дисертації і авторефераті. Основні експерименти виконані особисто автором.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів і заключення, викладених на 134 сторінках машинописного тексту, включаючи 34 рисунки і 9 таблиць. Список літератури містить 143 назви.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність роботи, сформульовані мета, практична цінність і основні положення, представлені для захисту. Викладена структура дисертації.

У першому розділі на основі літературних даних зроблено короткий огляд досліджуваних проблем. Тут містяться структурні дані матеріалів з кристалічною ґраткою типу Са-галогерманату, окремі питання кристалохімічної систематики та проблеми фазоутворення у системі $SrO - Ga_2O_3 - GeO_2$, хімічного зв'язку і опису динамічних параметрів сполук складних оксидів. Показана можливість застосування теорії узагальненого валентно-силового поля (УВСП) у концепції теорії змішаних каркасів для аналізу динаміки ґратки кристалів складних окисних сполук. Розглядаються дослідження методами коливної спектроскопії монокристалів типу Са-галогерманату $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$, $La_3Ga_5GeO_{14}$, $La_3Ga_5SiO_{14}$, відмічено прояв структурного розпорядкування у спектрах КР і ІЧ - поглинання. Здійснено аналіз спектрально - генераційних характеристик монокристалів типу тригонального Са-галогерманату, активованих іонами перехідних металів, який свідчить про можливість практичного застосування таких матеріалів у якості сенсibilізаторів і активних елементів лазерів зі зміною частоти генерації у ближньому ІЧ-діапазоні. Викладено проблеми дефектоутворення у матеріалах досліджуваного класу. Розглянуто можливі моделі центрів забарвлення (Ц.З.), зроблено загальний опис і класифікацію характерних ростових макродефектів.

Другий розділ присвячено методикам експериментальних

досліджень. Розглядається технологія одержання монокристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ як номінально чистих, так і активованих іонами хрому. Для синтезу шихти використано SrCO_3 , Ga_2O_3 , GeO_2 , марки ОСЧ. Матеріали для досліджень були вирощені по методу Чохральського з платинових тиглів при використанні високочастотного нагріву на установці типу "Донець-І".*

Коливні спектри вивчалися при застосуванні традиційних методик комбінаційного розсіяння (КР) світла та ІЧ-спектроскопії. Для реєстрації спектрів КР використано установку, змонтовану на базі спектрометра ДФС-12, з дифракційними ґратками 600 штрих./мм. Роздільна прилада становило близько 1 см^{-1} . Для збудження КР-спектрів в якості джерела використано серійні лазери: He-Ne типу ЛГ-38 ($\lambda_{30} = 632.8 \text{ нм.}$) і Ar - типу ЛПЧ-503 (сім можливих ліній генерації від 457.9 до 514.5 нм.).

Інфрачервоні спектри поглинання кристалів досліджено на спектрофотометрі "SPECORD M80" у діапазоні частот 4000-200 см^{-1} . Джерело випромінювання - Ni-Cr - випромінювач. Приймач випромінювання - вакуумний термоелемент з розмірами чутливої поверхні $0.5 + 2.0 \text{ мм}$. Роздільна здатність спектрофотометра 50.5 см^{-1} у діапазоні 4000-400 см^{-1} і 0.8 см^{-1} - в області 400-200 см^{-1} .

Для дослідження спектрів поглинання у видимій і ультрафіолетовій областях (200-800 нм.) використано спектрофотометр "SPECORD M40" (роздільна здатність $1-2 \text{ см}^{-1}$).

Для вивчення спектрів люмінесценції використано спектрально-люмінесцентний комплекс СДЛ-2 і спектрофотометр ДФС-52. Широкополосні спектри люмінесценції реєструвались на установці на базі подвійного призмового монохроматора ДМР-4, реєстрація здійснювалася фотопомножувачами ФЗУ-79, ФЗУ-106, ФЗУ-62.

При збудженні другої гармоніки (ДГ) використовувалася лінія генерації $\lambda_1 = 1.06 \text{ мкм}$. YAG : Nd^{3+} лазера ЛТИ-501, працюючого в режимі модуляції добротності з середньою потужністю 5 Вт, імпульсною потужністю 1 кВт, частотою слідування імпульсів 8 кГц. Середня інтенсивність збуджуючого випромінювання була 30 Вт/см^2 . Збудження зразка і реєстрація випромінювання ДГ відбувались у неполяризованому світлі. Виміри кутових залежностей інтенсивності розсіяння ДГ здійснювалось з використанням гоніометра ГС-5, на алідаду якого замість спостережувальної труби закріплювався фотоелектронний помножувач ФЗУ-79.

*Кристали одержані Кравчишином В.В. Автор приймав участь у розробці технології одержання монокристалів.

У третьому розділі приведені результати досліджень методами коливної спектроскопії монокристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. Застосування теорії змішаних каркасів дозволило виділити елементарний тримірний каркас для досліджуваних матеріалів - шестичленні кільця, утворені ланцюгом з GaO_4 і GeO_4 тетраедрів, які чергуються між собою і розташовані у 2d і 3f структурних позиціях. Кінці такого ланцюга змикаються на Ge - октаедрах у 1a - позиціях. Таке з'єднання поліедрів приводить до того, що майже усі вершини (за винятком двох) є поділені з сусідами по каркасу. Загальна формула каркасу має вигляд: $\text{Sr}_3(\text{Ge}[\text{GeGa}_{24}\text{O}_{24}])^{-6}$. Параметри змішаного каркасу використовуються при напівемпіричних розрахунках у межах теорії УВСП з врахуванням силових постійних зв'язку для розшифровки спектрів комбінаційного розсіяння світла та інфрачервоного відбивання (рис.1,2). Такий підхід дозволив пов'язати низькочастотні коливання в області $50-250 \text{ см}^{-1}$ з коливаннями зв'язку Sr-O. Область граткових коливань $250-450 \text{ см}^{-1}$ було віднесено до коливань GeO_4 комплексів, які заповнюють 2d катіонні позиції. Внутрішні коливання у діапазоні частот $450-900 \text{ см}^{-1}$ пов'язуються з містковими коливаннями типу Ge-O-Ge, які заповнюють 1a і 3f структурні позиції. Характерною ознакою коливних спектрів монокристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ є розширення смуг, яке пов'язане зі структурним розвпорядкуванням і проявляється у двох формах. Перша форма, яку умовно можна назвати статистичною, є результатом статистичного заповнення атомами Ga^{3+} і Ge^{4+} однакових 1a і 3f структурних позицій. Друга - орієнтаційна розвпорядкованість обумовлена відмінністю в орієнтації поліедрів у каркасі щодо кристалофізичних осей, що є наслідком значної відмінності силових постійних зв'язку $\kappa(\text{Ga-O})$ і $\kappa(\text{Ge-O})$.

Методика, яка використана для розшифровки коливних спектрів була апробована при вирішенні допоміжних завдань під час вивчення процесів фазоутворення у системі $\text{CaO-Ca}_2\text{O}_3$. Дослідження показали, що у центральній частині фазової діаграми даної системи існує індивідуальна сполука складу $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$.

У четвертому розділі приведені результати досліджень спектрів оптичного поглинання (рис.3) і люмінесценції (рис.4) кристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, активованих іонами хрому. Під час росту монокристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}$ відзначено утворення просторових інфраструктур у вигляді площин зеленого і коричневого кольорів, які розташовані перпендикулярно до напрямку осі росту і чергуються між собою. У спектрах оптичного поглинання зразків, вирізаних з зеленої частини кристалу, відмічено дві широкі смуги з максимумами 440 і 632 нм. , а

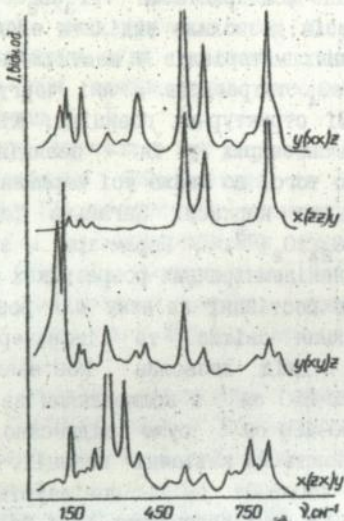


Рис.1. Поляризовані спектри КРС монокристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ при температурі 300 К.

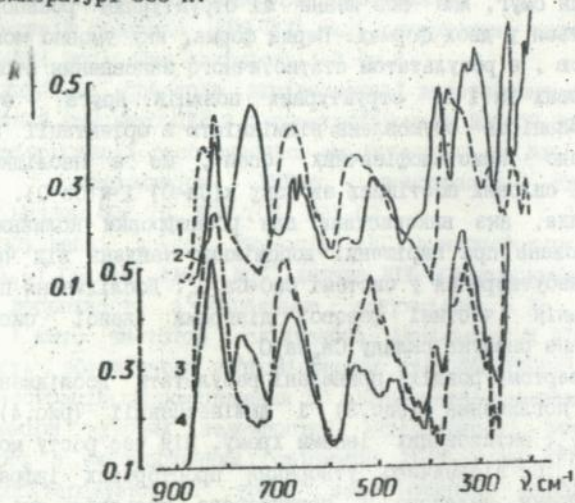


Рис.2. Спектри ІЧ відбивання монокристалів $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$

1 - E_{1c} , 2 - E_{1c} 1 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$
 3 - E_{1c} , 4 - E_{1c} при температурі 300 К.

також інтенсивне поглинання в УФ-області спектру. Спектр поглинання зразка, вирізаного з коричневої ділянки кристалу є більш складний, і поряд зі смугами 440 і 632 нм. спостерігається смуги з максимумами 375 і 500 нм. При збудженні у смугах 440 і 632 нм. було зареєстровано інтенсивну широкополосну люмінесценцію з максимумом 830 нм., на фоні якої спостерігається вузька R-лінія з максимумом 694 нм. Зменшення температури зразків приводить до появи коливної структури. Розрахунок енергії фонів, які приймають участь у цих процесах відповідає частотам, відзначеним у коливних спектрах.

Пояснення даних експериментальних результатів може бути здійснене на основі особливостей кристалохімічної будови матеріалів типу Са-галогерманату, з врахуванням оптичних переходів у спектрах поглинання і люмінесценції, згідно з діаграмою розщеплень енергетичних рівнів активаторних іонів хрому. Особливістю структури $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ є статистичне заповнення катіонами тривалентного галію і чотиривалентного германію октаедричних іа і тетраедричних 3f позицій, що створює можливості для прояву різних механізмів входження домішкових іонів. Входження активаторних іонів хрому у досліджуваний матеріал можливе у різних зарядових станах. Найбільш поширеним є входження у тривалентному стані (конфігурація $3d^3$) і розміщення у октаедричних позиціях. Аналіз енергетичних рівнів $3d^3$ конфігурації від сили кристалічного поля показав, що смуги поглинання з максимумами 440 і 632 нм можна віднести до оптичних переходів з основного терму ${}^4A_2(t_2^3)$ на збуджені рівні ${}^4T_1(t_2^2, {}^3T_1, e)$ і ${}^4T_2(t_2^2, {}^3T_1, e)$ іонів Cr^{3+} у полі октаедричної симетрії при силі кристалічного поля $Dq \approx 1580 \text{ см}^{-1}$. Тоді за широкополосну люмінесценцію в області 650-1200 нм. відповідатиме електронно-коливний перехід ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Люмінесценція у вигляді вузької лінії з максимумом 694 нм. може бути пов'язана з переходом ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (R-лінія).

Смуги поглинання з максимумами 375 і 500 нм. не можна співставити з переходами у іонах Cr^{3+} , що знаходяться у октаедричному оточенні. Припускається, що окисна атмосфера при рості кристалів може спонукати входження у матрицю $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ іонів Cr у ступенях окислення вищих, порівняно з Cr^{3+} . З метою ідентифікації даних смуг оптичного поглинання кристалів $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}:Cr$ за допомогою напівемпіричного варіанту теорії кристалічного поля визначались положення смуг поглинання для іонів Cr з валентністю від чотирьох до шести у окта і тетраедричних позиціях і порівнювались зі смугами, які експериментально зареєстровані. Такий аналіз показав, що смуги з максимумами 375 і 500 нм. можна співставити з енергетичними

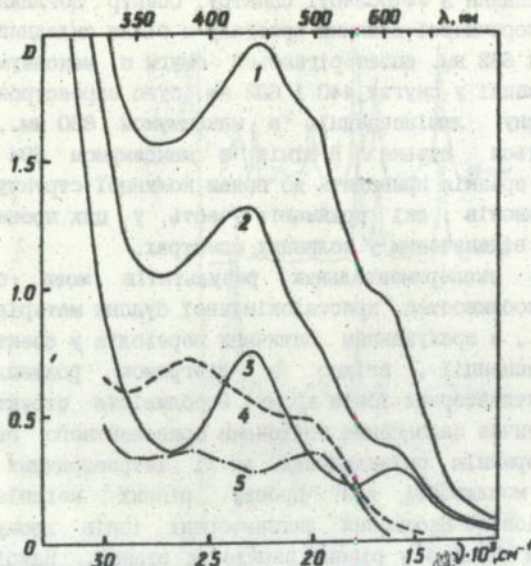


Рис.3. Спектри оптичного поглинання монокристалів $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}:Cr$
 1 - зріз $\perp c$; 2 - коричнева частина, зріз $\perp c$;
 3 - зелена частина, зріз $\perp c$; 4 - різницевий спектр 2-3;
 5 - спектр додаткового поглинання УФ - опромінених зразків при 300 К.

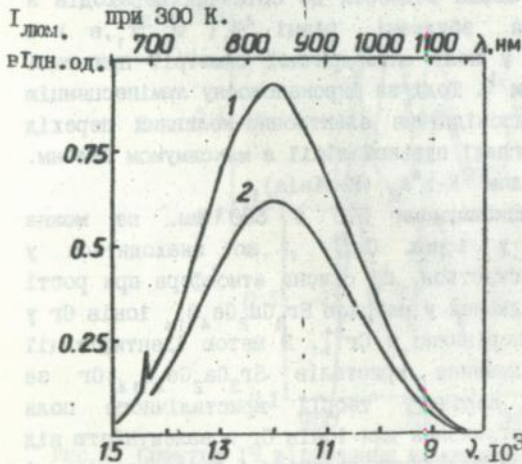


Рис.4. Спектри люмінесценції іонів хрому у монокристалах $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ при температурі 300 К.
 1 - зелена частина булі;
 2 - коричнева частина кристалу.

переходами у іонах Cr^{4+} ($3d^2$ - конфігурація) у октаедричному оточенні. Тоді у спектрах поглинання кристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ смугі з максимумом 500 нм. відповідатиме перехід ${}^3T_1(t_2^2) \rightarrow {}^3T_2(t_2 e)$, а смугі з максимумом 375 нм. можна поставити у відповідність переходу ${}^3T_1(t_2^2) \rightarrow {}^3T_1(t_2 e)$. Інтенсивне поглинання у УФ-області спектру пов'язується з переходом ${}^3T_1(t_2^2) \rightarrow {}^3A_2(e^2)$, яке обективується з смугов поглинання іонів Cr^{3+} (перехід ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(t_2 e^2)$).

Опромінення кристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ УФ - світлом приводить до зміни забарвлення площин зеленого кольору на коричневий і появи у них смуг ДП з максимумами 375 і 500 нм. Присутність смуг 375 і 500 нм.у пластинах , вирізаних з коричневого шару дозволяє припустити входження іонів хрому в структуру $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ у трьох і чотиривалентному станах. Найбільш природнім є ізоморфне заміщення іонами Cr^{3+} катіонів Ga^{3+} , а іонами Cr^{4+} - катіонів Ge^{4+} у октаедричних позиціях I_a , які в структурі монокристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ є статистично заповнені Ga^{3+} і Ge^{4+} у співвідношенні 2:3.

У спектрах люмінесценції монокристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ півширина R-лінії становить 57 см^{-1} .Таке відносно велике значення півширини R-лінії пов'язується з статистичним заповненням частини катіонних структурних позицій у матеріалах з будовою типу Са-галогерманату. Найближчими сусідами домішкових іонів Cr^{3+} є зв'язані через спільні іони кисню шість катіонів у 3f-тетраедричній структурних позиціях і три іони у томсонівському кубі. Згідно зі структурними даними , 3f-позиція статистично заповнена іонами Ga^{3+} і Ge^{4+} .Така кристалохімічна особливість приводить до часткового розпорядкування структури кристалів, що в свою чергу викликає флукуацію кристалічного поля на іонах Cr^{3+} . Такі структурні варіації КП приводять до утворення багатьох активаторних центрів Cr^{3+} , які відрізняються по структурі і мають близьке штарківське розщеплення енергетичних станів 2E .

Отже, R-лінія у кристалах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ і ізоструктурних їм матеріалах не має розділеної тонкої структури , так як в суперпозицію $N = A_6^2 = 64$ переходів (де A_6^2 - число можливих розташувань іонів Ga^{3+} і Ge^{4+} у 3f позиціях , які є найближчими сусідами активаторних іонів Cr^{3+}) дещо зсунутих один відносно одного. Підтвердженням впливу заповнення катіонних позицій на спектроскопічні властивості кристалів з розпорядкованою структурою типу Са-галогерманату є результати люмінесцентних досліджень у твердих розчинах складу $\text{Ca}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$: Cr. Додаткове статистичне заповнення іонами Ca^{2+} і Sr^{2+} томсонівських кубів у 3-е позиціях приводить до додаткового розширення R-лінії. Зокрема, у кристалах

$\text{Ca}_2\text{Sr}_1\text{Ga}_3\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, активованих хромом півширина R - лінії становить порядку $\sim 67 \text{ см}^{-1}$.

У п'ятому розділі розглянута проблема радіаційної і термічної стійкості, а також дослідження мікродфектної структури у монокристалах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. УФ - край пропускання для неактивованих кристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ знаходиться в районі $\sim 40000 \text{ см}^{-1}$. У інфрачервоній області спектру дані матеріали є прозорими до $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ (при товщині зразка $d=1 \text{ мм}$). В області $1800-1000 \text{ см}^{-1}$ відмічено смуги поглинання, які мають складний характер і по величині поглинання ($20-50 \text{ см}^{-1}$) відповідають процесу, у якому при поглинанні одного фонона збуджуються два фундаментальних коливання атомів кристалу. Тонка структура спектру дозволила виділити групи $1750-1500$, $1500-1200$ та $1200-1000 \text{ см}^{-1}$ і провести співставлення смуг двофононного поглинання з відповідними комбінаціями однофононних частот.

Внаслідок дії УФ-опромінення монокристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ у спектрах поглинання при 300 К відмічено складну смугу додаткового поглинання (ДП) з максимумом в області 320 нм. Кінетика накопичення Ц.З., які викликають додаткове поглинання в області 290-320 нм. показала можливість їх експоненційної апроксимації. Аналіз зміни оптичної густини зразка при $\lambda=290 \text{ нм}$. дозволив виділити дві стадії:

- швидке наростання протягом п'яти перших хвилин;
- сповільнення, і при тривалості опромінення більше години - вихід на насичення.

Поява смуги додаткового поглинання пов'язується з власними дефектами у кисневій підґратці, чим пояснюється вихід кінетичної кривої на насичення. Енергії УФ-опромінювання недостатньо для утворення нових дефектів, а відбувається лише їх перезарядка, з можливим утворенням діркових O^- центрів в околі дефектів заміщення у катіонній підґратці з частковою компенсацією заряду домішковими іонами, що дає спостережувану смугу ДП. Відпал при 500 К приводить до розпаду даних центрів, після чого відбувається відновлення вихідних спектрів поглинання.

При УФ-опроміненні $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14} : \text{Cr}^{3+}$ їх забарвлення підсилюється порівняно з неопроміненими кристалами. Поряд зі смугами 440 нм. і 633 нм. що характеризують входження Cr^{3+} у октаедричну позицію і 320 нм, яка відповідає дірковим O^- центрам, з'являються смуги ДП з максимумами 375 і 500 нм. Такі смуги спостерігались у $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14} : \text{Cr}$ вирізаних з коричневої частини булі (смугастого зразка) і пов'язувались з входженням іонів Cr^{4+} у октаедричні

позиції. Отже, валентний стан Cr^{3+} у монокристалах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ не є стійкий і може змінюватись від Cr^{3+} до Cr^{4+} . Відпал опромінених зразків при 500 К приводить до розпаду ІЗ, з якими пов'язується смуга ДІ з макс. 320 нм., що спричиняє більш чітке виділення смуг ДІ з макс. 375 і 500 нм. Прогрів до 800 К відновлює вихідні спектри поглинання.

Досліджувались зразки з різною концентрацією іонів Cr^{3+} . Збільшення концентрації Cr у $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ приводить до зростання інтенсивності смуг поглинання з максимумами 375, 440, 500, 633 нм. і зсуву краю поглинання у короткохвильову область. У номінально чистих кристалах під дією рентгенівського випромінювання виникали ІЗ з максимумом поглинання при 320 нм., а у кристалах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}$ крім цього спостерігались слабо виражені смуги ДІ при 375 і 500 нм. Смуги, які виникали внаслідок рентгенівського опромінювання значно менш інтенсивні ніж при УФ-опромінюванні.

Дослідження мікроефектної структури монокристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ було здійснене по методу експериментального вивчення нелінійних аналогів процесів пружного розсіяння світла, що супроводжується подвоєнням частоти збуджуючого випромінювання. Вивчались кутові і температурні залежності нелінійного розсіяння світла. Характер кутового розподілу інтенсивності генерації другої гармоніки (рис.5) свідчить про наявність у досліджуваних монокристалах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ мікроефектів, які регулярно розміщені вздовж осей X і Y. Спостерігається симетричний характер дифракційної картини при збудженні зразка вздовж осі OX. По кутовому положенню максимумів нелінійної дифракції була здійснена оцінка середнього періоду у розташуванні мікронеоднорідностей і ростових дефектів, який становив $d \approx 5 \cdot 10^{-6}$ м. Дослідження температурних залежностей інтенсивності (рис.6) малокутового ($\varphi \approx 5^\circ$) гіперрозсіяння, яке відповідає максимуму інтенсивності кутового розподілу дозволили помітити характерні осциляції Мейкера, які обумовлені температурною залежністю величини $\Delta n = n_2(2\omega) - n_1(\omega)$ (n_1 і n_2 - показники заломлення на частоті збуджуючого випромінювання і другої гармоніки відповідно). При цьому була помічена відмінність прямого і зворотнього ходу по температурі. Осциляції носили квазірегулярний характер, ступінь контрастності суттєво залежала від напрямку збудження і від вибраної ділянки кристалу. Спостережувані осциляції дозволили оцінити величину $\Delta n/\Delta T$, де ΔT - температурний період осциляції. Вказана величина становить:

$$\Delta n/\Delta T = \lambda_1/2L \Delta T \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Зміна характеру (періоду і контрастності) осциляцій при зміні

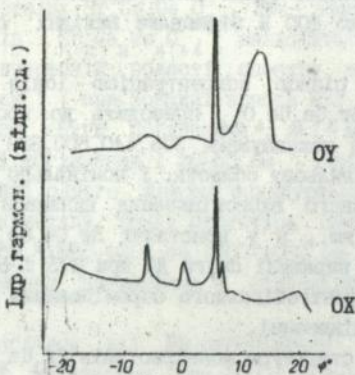


Рис.5. Кутювий розподіл гіперрелеевського розсіяння світла на монокристалі $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ при збудженні зразка вздовж осей Y і X.

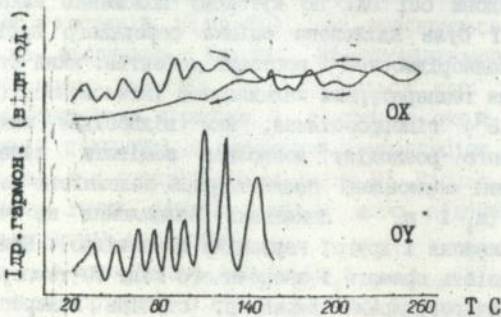


Рис.6. Температурні залежності малокутового гіперрозсіяння. Осциляції Мейкера.

температури, а також неспівпадіння прямого і зворотнього ходу свідчать про нестабільність відмічених мікродефектів у досліджуваному температурному діапазоні (0-260 С).

У заклученні сформульовані висновки і основні результати, одержані у роботі.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І РЕЗУЛЬТАТИ

- Одержано монокристали $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ як номінально чисті, так і активовані іонами хрому, високої оптичної якості.
- Досліджено динаміку кристалічної ґратки кристалів $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$. Застосування теорії УВСН, у концепції теорії змішаних каркасів дозволило виділити наступні локальні вібратори, пов'язані з ними частоти коливного спектру: коливання зв'язку Sr-0 (з ними пов'язується низькоенергетична частина спектру 50-250 cm^{-1}); тетраедричні комплекси GeO_4 , що займають 2d структурні позиції і октаедричні 1a позиції, які статистично заповнені Ga^{3+} і Ge^{4+} формують область ґраткових коливань 250 - 450 cm^{-1} ; область внутрішніх коливань 450-900 cm^{-1} відповідає частотам локальних вібраторів-містковим коливанням $Ge(2d)-O-Ge(3f)$ і $Ge(1a)-O-Ge(3f)$. Прояв структурного розпорядкування кристалів $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ у спектрах КРС і ІЧ-відбивання відбувається у розщепленні коливань, неоднорідному уширенні смуг, що формуються на основі катіонів, що заповнюють 1a і 3f структурні позиції, та у відсутності повного загасання коливань, які заборонені для відповідних геометрій розсіяння.
- Досліджено спектри оптичного поглинання і лімніесценції монокристалів $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$, активованих іонами хрому. Показано, що домішкові атоми хрому можуть входити в структуру $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ у валентних станах Cr^{3+} і Cr^{4+} , займаючи 1b октаедричні позиції, які статистично заповнені атомами Ga^{3+} і Ge^{4+} .
- Прованалізовано вплив структурного розпорядкування на розширення ліній лімніесценції переходу ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. Встановлено, що визначальну роль у розширенні ліній в спектрах лімніесценції відіграють іони Ga^{3+} і Ge^{4+} , які статистично заповнюють 3f тетраедричні позиції.
- Показано, що під дією радіаційного опромінення у кристалах $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ утворюються ІЗ - пов'язані з власними структурними дефектами. Експоненціальна форма кривої накопичення ІЗ свідчать про їх зв'язок зі структурними дефектами, утвореними в процесі росту

монокристалів. Встановлено, що радіаційне забарвлення приводить до перезарядки домішкових центрів $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+} + e$.

6. Вперше відмічено існування мікродфектів структури в монокристалах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, вирощених за методом Чохральського, які регулярно розташовані у матеріалі вздовж осей X і Y. По характеру кутового розподілу інтенсивності нелінійного розсіяння світла встановлено період у розміщенні неоднорідних областей, який становить $d \approx 5 \cdot 10^{-6}$ м.
7. Показано, що мікродфекти структури монокристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ не є стабільними при зміні температури у діапазоні 0-260 С, про що свідчить зміна періоду, контрастності, а також неспівпадіння прямого і зворотнього ходу осциляцій Мейкера. Здійснено оцінку величини $\Delta n / \Delta T \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

СПИСОК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Билый А.И., Гречух Т.З., Кравчишин В.В., Носенко А.Е. Исследование фазообразования в системе $\text{CaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ методом КРС // Тез. докл. III-ей Всесоюзной конф. по спектроскопии комбинационного рассеяния света, Душанбе. 30 сентября - 2 октября 1986 г.: Красноярск.-1986. -С.348-349.
2. Гречух Т.З., Лещук Р.Е. Двухфонное поглощение в монокристаллах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ // Материалы 4-ой республ. конф. мол. ученых Львов, 17-18 апреля 1990 г. Львов.-1990.-С.76-79. Деп. в УкрНИИТИ 30.09.1991, № 763-УК 91.
3. Носенко А.Е., Гречух Т.З., Лещук Р.Е. Исследование двухфонного поглощения в монокристаллах $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ // Ред. Журн. прикл. спектр.-1991. Депонировано в ВИНИТИ 27.02.91, № 891-В 91. Аннотация в ЖПС т.54, №6.-1991.-С.1029.
4. Лещук Р.Е., Гречух Т.З., Кравчишин В.В. Спектроскопічні дослідження монокристалів $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ // Вісник Львів.ун-ту. Фізика конденс. систем.-Вип.24.-1991.-С.76-79.
5. Носенко А.Е., Билый О.И., Гречух Т.З. Колебательные спектры кристаллов $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$ и $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$. // УХЖ.-1992.-Вип.58, №2.-С.127-131.
6. Nosenko A.Y., Leshchuk R.Y., Grechukh T.Z., Kravchishin V.V. Growth and spectroscopic properties of non-central symmetrical laser crystals with $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ structure // Second Soviet-Indian Symposium on crystal growth and characterization (laser and

- nonlinear crystals) Moscow. October 14-19. -1991. P.23.
7. Nosenko A.E., Grechukh T.Z., Leshchukh R.Y. Defects in disordered oxide single crystals with Ca-gallogermanate structure // Abstracts International Conference on Defects in Insulating Materials.-Nordkirchen.-August 16th-22nd.-1992.-P.174.
 8. Носенко А.Е., Лещук Р.Е., Кравчишин В.В., Гречух Т.З. Синтез, вирощування та спектроскопічні властивості ряду сполук зі структурою тригонального Са-галогерманату // Тези доповідей XIII-ої Української конференції з неорганічної хімії 21-25 вересня 1992 р.-Ужгород 1992.-С.62.
 9. Гречух Т.З. Динаміка ґратки монокристалів зі структурою Са-галогерманатів // Тези доповідей Ювілейної наукової конференції, присвяченої 40-річчю фізичного факультету.-Львів.-1993.-С.41.
 10. Носенко А.Е., Гречух Т.З., Лещук Р.Е., Кравчишин В.В. Центри окраски в монокристалах $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ // Тез. докл. 8-ої конференції по радиационной физике и химии РФХ-8 (10-12 ноября 1993 г.г.Томск) -1993.-С.65.
 11. Гречух Т.З., Носенко А.Е., Моїсеєнко В.М. Коливні спектри монокристалів $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ // УФЖ. -1994. -Т.39, №6. -С.706-708.
 12. Nosenko A.E., Grechukh T.Z., Moiseenko V.N. Investigation of the microdefects structure in $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ crystals. Abstracts of Seventh Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials.-Lyon.-France.-July 5th-8th.-1994.-P.49.

Т. Гречух

Безплатно

AB 30.771