

10,11

Комбинационное рассеяние света в монокристаллах $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ в интервале температур 20–2173 К

© Ю.К. Воронько¹, А.А. Соболев¹, В.Е. Шукшин¹, Я.В. Герасимов²

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

² Институт скантillationных материалов НАН Украины, Харьков, Украина

E-mail: shukshinve@lst.gpi.ru, sobol@lst.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 22 января 2015 г.)

Проведены детальные исследования поляризованных спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в монокристаллах пиросиликата лютеция в широком интервале температур 20–1500 К, что позволило впервые идентифицировать полный набор и симметрию как внутренних колебаний $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -аниона, так и колебаний кристаллической решетки этого соединения. Исследованы спектры КРС пиросиликата лютеция в областях температур, предшествующих плавлению, расплавленного состояния и перегретого расплава до 2173 К. Изучены спектры КРС в микрообластях монокристаллов пиросиликата лютеция с целью идентификации природы дефектных включений в их объеме. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-00707 а.

1. Введение

Монокристаллы пиросиликата лютеция $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, активированные редкоземельными ионами, являются перспективными средами для детекторов ионизирующих излучений, люминофоров и лазеров [1–3]. Кроме того, $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ является хорошим модельным объектом для исследования колебательных спектров пиреоаниона $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, построенного из двух сочлененных по вершине кремний-кислородных тетраэдров с сильной ковалентной связью. Ранее исследование структуры и внутренних колебаний $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -анионов проводили на основе спектров инфракрасного поглощения поликристаллических $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и модельных расчетов их колебательных спектров [4,5]. Известна публикация [6] по исследованию спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в кристаллах $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ при 300 К. Целью настоящей работы явилось детальное исследование спектров КРС монокристаллов $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ в широком температурном интервале 20–2173 К для точной интерпретации их колебательных спектров, включая спектр внутренних колебаний $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -пиреоанионов. Низкотемпературные исследования позволяют разделить близкорасположенные линии за счет уменьшения их ширины. Поскольку в ряде случаев частоты линий КРС имеют разную температурную зависимость, то этот фактор также позволяет разделить колебательные моды, имеющие при 300 К близкие частоты, как это было показано в работах [7,8]. Так как монокристаллы $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ синтезируют из расплава при температурах 2123–2173 К [6], то возникает проблема получения информации о поведении их строения при высоких температурах. Такая информация может быть получена с помощью исследований спектров КРС, поскольку они

связаны со структурой материала. Разработанная нами методика регистрации спектров КРС при температурах до 2200 К была ранее применена для исследования поведения структуры оксиортосиликатов редкоземельных элементов при их нагревании вплоть до плавления [9]. В настоящей работе эта же методика была применена для изучения процессов трансформации строения пиросиликата лютеция при высоких температурах. Поскольку выращенные монокристаллы $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ содержали видимые дефекты, то целью настоящей работы было также исследование природы этих дефектов на основе наших предыдущих работ по изучению спектров КРС ряда других силикатных структур [9,10].

2. Образцы и аппаратура для исследования

Для выращивания монокристаллов пиросиликата лютеция использовали исходные оксиды Lu_2O_3 , SiO_2 чистотой 4N. Компоненты смешивали в стехиометрической композиции и прокаливали при температуре порядка 1820° К для получения фазы пиросиликата [11]. Монокристаллы $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ выращивали из иридиевых тиглей в инертной атмосфере по методу Чохральского в установках индукционного нагрева „Оксид“. В результате были получены кристаллы диаметром 20 мм и длиной до 50 мм.

Рентгенофазовый анализ показал, что полученные монокристаллы соответствуют моноклинной структуре тортвейтита $C2/m$ (тип С согласно обозначению [12]). Выращенный монокристалл содержал прозрачные области, из которых были изготовлены образцы для исследований. Наиболее прозрачный образец имел вид параллелепипеда с размерами $5 \times 5 \times 3$ мм.

При 300 и 20 К спектры КРС разрешением 0.5 cm^{-1} регистрировали на спектрометре „Спекс-Рамалог 1403“ (Spex-Ramalog 1403) с использованием аргонового лазера (линии 488.0 и 514.5 nm) в качестве источника возбуждения. Для исследования спектров КРС при температурах до 2173 К применяли специально разработанную аппаратуру [9,13]. Спектры регистрировали с разрешением 3 cm^{-1} . В этом случае в качестве источника возбуждения использовали лазер на парах меди с длиной волны 510.6 nm, работающий в импульсно-периодическом режиме с частотой 15 kHz и средней мощности 3 Вт. В области температур 300–1800 К нагревание образцов проводили в вертикальной трубчатой печи сопротивления из Pt-30 at.%Rh проволоки. Температуру измеряли Pt-6 at.%Rh–Pt-30 at.%Rh термпарой с точностью 5 К. В диапазоне 1500–2173 К нагревание образца вплоть до плавления проводили в инертной атмосфере. В качестве нагревателя использовали Ir-полосу толщиной 0.1 mm и размерами $8 \times 35 \text{ mm}$, через которую пропускали электрический ток. Температуру в этом случае измеряли оптическим пирометром с точностью 50 К. Образец весом 5–7 mg помещался непосредственно на Ir-полосу, концы которой крепились на водоохлаждаемых контактах. Для экранировки излучения нагревателя применяли цилиндр из вольфрамовой фольги с отверстием диаметром 5 mm для возбуждения и регистрации спектров КРС. При исследовании расплава регистрацию и возбуждение спектров КРС проводили через его верхнюю границу. Применяемая конструкция позволяла проводить быструю (свыше 400 K/s в диапазоне 2223–900 К) закалку расплава путем отключения источника нагрева иридиевой полосы. Спектры КРС при $T = 20 \text{ K}$ исследовали с использованием криостата фирмы „Leybold Hereus“. Для изучения структуры включений посторонних фаз с использованием спектров КРС при 300 К применяли спектрометр „U-1000 Jobin Ivon“ с микроприставкой при возбуждении линией аргонового лазера 514.5 nm.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Спектры КРС и идентификация симметрии колебаний $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ при 20 и 300 К. Кристаллы $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ соответствуют моноклинной структуре тортвейтита $C2/m$ (C_{2h}^3) с двумя формульными единицами [12,14]. В качестве модели „свободного“ $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -аниона рассматривают комплекс из двух $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров, сочлененных по одной вершине с симметрией D_{3d} [4,5]. Колебательный спектр такого комплекса соответствует

$$\Gamma = 3A_g + A_{2g} + 4E_g + A_{1u} + 4A_{2u} + 5E_u.$$

Понижение под влиянием локального кристаллического поля позиционной симметрии $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -аниона в кристаллической решетке тортвейтита до C_{2h} приведет к

изменению колебательного спектра. Поскольку в примитивной ячейке структуры тортвейтита (C_{2h}^3) содержится только одна молекулярная единица, а позиционная симметрия $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -комплекса такая же, как и у фактор-группы кристалла, то в этом случае невозможен эффект Давыдовского расщепления [4,5]. В табл. 1 приведена корреляция колебаний свободного $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -аниона и катионной позиции Lu^{3+} (C_2) с учетом влияния кристаллического и корреляционных полей. Из этой таблицы видно, что в кристаллической решетке тортвейтита происходит только дублетное расщепление вырожденных E_g - и E_u -мод свободного иона $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Кроме того, в спектре КРС должна наблюдаться линия, связанная с „молчащим“ колебанием A_{2g} свободного $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -аниона. Таким образом, колебательный спектр кристаллической решетки $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ можно представить как

$$\Gamma = (8A_g + 7B_g)^{(\text{KPR})} + (6A_u + 9B_u)^{(\text{IR})} + (A_u + 2B_u)^{(\text{Acoust})}.$$

Согласно правилу альтернативного запрета в спектрах КРС первого порядка должно наблюдаться 15 линий с симметрией $(8A_g + 7B_g)$, из них $(6A_g + 3B_g)$ являются внутренними колебаниями $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -анионов, а остальные связаны с движением этих комплексов как жестких единиц относительно катионов Lu^{3+} .

Особенностью моноклинных кристаллов является наличие единственной кристаллографической оси (b), которая совпадает с одной из осей индикатрисы, что создает трудности с выбором геометрии рассеяния, которая исключала бы эффект двулучепреломления как для возбуждающего, так и рассеянного света. В моноклинной структуре выделяют направления a , b и c с осью C_2 , параллельной b . Ось b ортогональна осям a и c , тогда как a и c составляют угол, отличный от 90° . В этой связи исследуемый образец был изготовлен в виде параллелепипеда с ребрами, параллельными направлениям a , b и c' , где c' — перпендикулярна грани ab .

Вид тензоров рассеяния для моноклинной структуры согласно [15] при использовании декартовой системы координат должен иметь вид

$$\begin{array}{ccc|ccc} \alpha_{xx} & 0 & \alpha_{xz} & 0 & \alpha_{xy} & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 & \alpha_{yx} & 0 & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & 0 & \alpha_{zz} & 0 & \alpha_{zy} & 0 \\ A_g & & & B_g & & \end{array}$$

Здесь оси x , y и z декартовой системы координат соответствуют направлениям a , b и c' моноклинной решетки, а ось (C_2) соответствует оси y . Для разделения спектров КРС, соответствующих колебаниям симметрии A_g и B_g , использовали геометрии наблюдения $z(yu)\bar{z}$ и $z(yz)\bar{z}$ при наблюдении „под углом 180° “ и геометрии $x(yu)z$ и $x(yx)z$ при наблюдении „под 90° “. Это позволило минимально снизить влияние эффектов двулучепреломления при разделении спектров A_g - и B_g -колебаний. Следует отметить, что в работе [6]

Таблица 1. Частоты и симметрия колебательных мод структурных фрагментов в $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Структурный фрагмент	Симметрия свободного иона	Позиционная симметрия	Фактор-группа для решетки C_{2h}
$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	D_{3d}	C_{2h}	$3A_g$
	$3A_{1g}$	$3A_g$	$3(A_g + B_g)$
	$3E_g$	$3(A_g + B_g)$	$4A_u$
	$4A_{2u}$	$4(A_u + B_u)$	$4(A_u + B_u)$
	$4E_u$	$B_g + (A_g + B_g)$	$A_g + 2B_g$
Lu^{3+}	$(A_{2g} + E_g)_{\text{rot}}$	$B_u + (A_u + B_u)$	$A_u + 2B_u$
	$(A_{1u} + E_u)_{\text{tr}}$	C_2	
	—	$A + 2B$	$(A_g + 2B_g) + (A_u + 2B_u)$

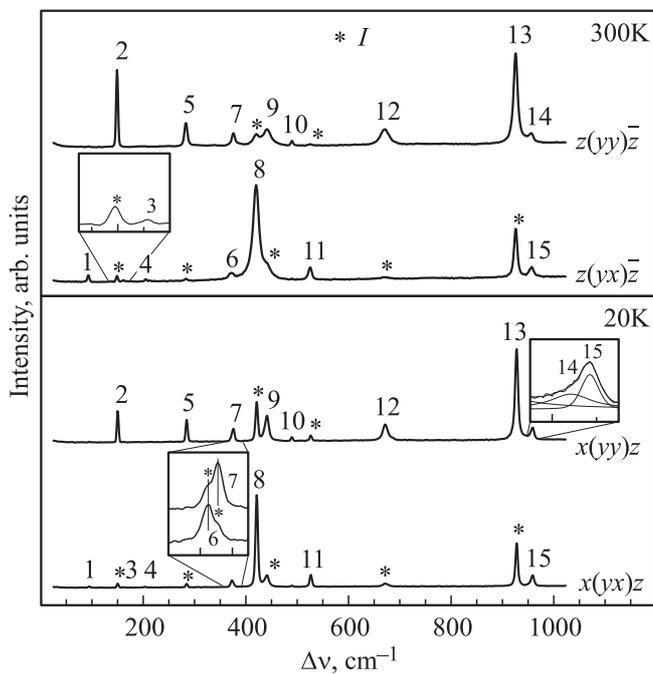


Рис. 1. Поляризованные спектры комбинационного рассеяния света монокристаллического пиросиликата лютеция при 20 и 300 К. I — линии, запрещенные в данной геометрии наблюдения. Цифрами обозначены линии, частоты и симметрия которых приведены в табл. 2.

ориентация образцов проводилась по осям индикатрицы. В этой связи вид поляризованных спектров КРС, использованных нами для идентификации симметрии колебаний в $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, существенно отличался от спектров, приведенных в [6].

На рис. 1 показаны поляризованные спектры КРС монокристалла $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ при 20 и 300 К. Как видно из рис. 1 в спектрах КРС не наблюдалась стопроцентная поляризация линий, соответствующих определенной геометрии рассеяния, что обусловлено несовершенством выращенных кристаллов. Тем не менее на основе анализа изменения интенсивности линий в различных геометриях наблюдения удалось надежно разделить полосы A_g -

и B_g -колебаний. Частоты этих колебаний при 20 и 300 К приведены в табл. 2, в которой цифрами обозначены линии в спектрах на рис. 1.

При 20 К удалось разделить близко расположенные колебания симметрии A_g и B_g для полос, которые представляют собой дублеты 6, 7 и 14, 15 рис. 1. В высокочастотной области спектра при 300 К регистрировали две полосы (рис. 1). Этот интервал частот согласно [4,5] соответствует валентным симметричным $\nu_s(\text{SiO}_3)$ - и антисимметричным $\nu_{as}(\text{SiO}_3)$ -колебаниям концевых групп для $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -анионов. В модели свободного $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -аниона колебанию $\nu_s(\text{SiO}_3)$ должен соответствовать синглет A_{1g} , а $\nu_{as}(\text{SiO}_3)$ является двукратно вырожденным колебанием E_g . В кристаллической структуре тортвейтита E_g -колебание должно расщепляться кристаллическим полем и регистрироваться в

Таблица 2. Частоты (в cm^{-1}) и симметрия колебаний в спектре КРС $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

№*	Температура, К		Симметрия C_{2h}	Связь с колебаниями свободного иона симметрии D_{3d}^{**}
	20	300		
1	95	93	B_g	$\rho(\text{SiO}_3) + \delta_{as}(\text{SiO}_3) + \delta_s(\text{SiO}_3) + \nu_{\text{ext}}$
2	150	148	A_g	
3	163	161	B_g	
4	204	204	B_g	
5	285	283	A_g	
6	373	371	B_g	
7	376	376	A_g	
8	422	419	B_g	
9	441	442	A_g	
10	490	489	A_g	
11	527	525	B_g	
12	672	670	A_g	$\nu_s(\text{SiOSi}) \leftarrow (A_{1g})$
13	927	926	A_g	$\nu_s(\text{SiO}_3) \leftarrow (A_{1g})$
14	955		A_g	$\nu_{as}(\text{SiO}_3) \leftarrow (E_g)$
15	959	958	B_g	

Примечание. * В соответствии с рис. 1.

** В соответствии со ссылкой [5].

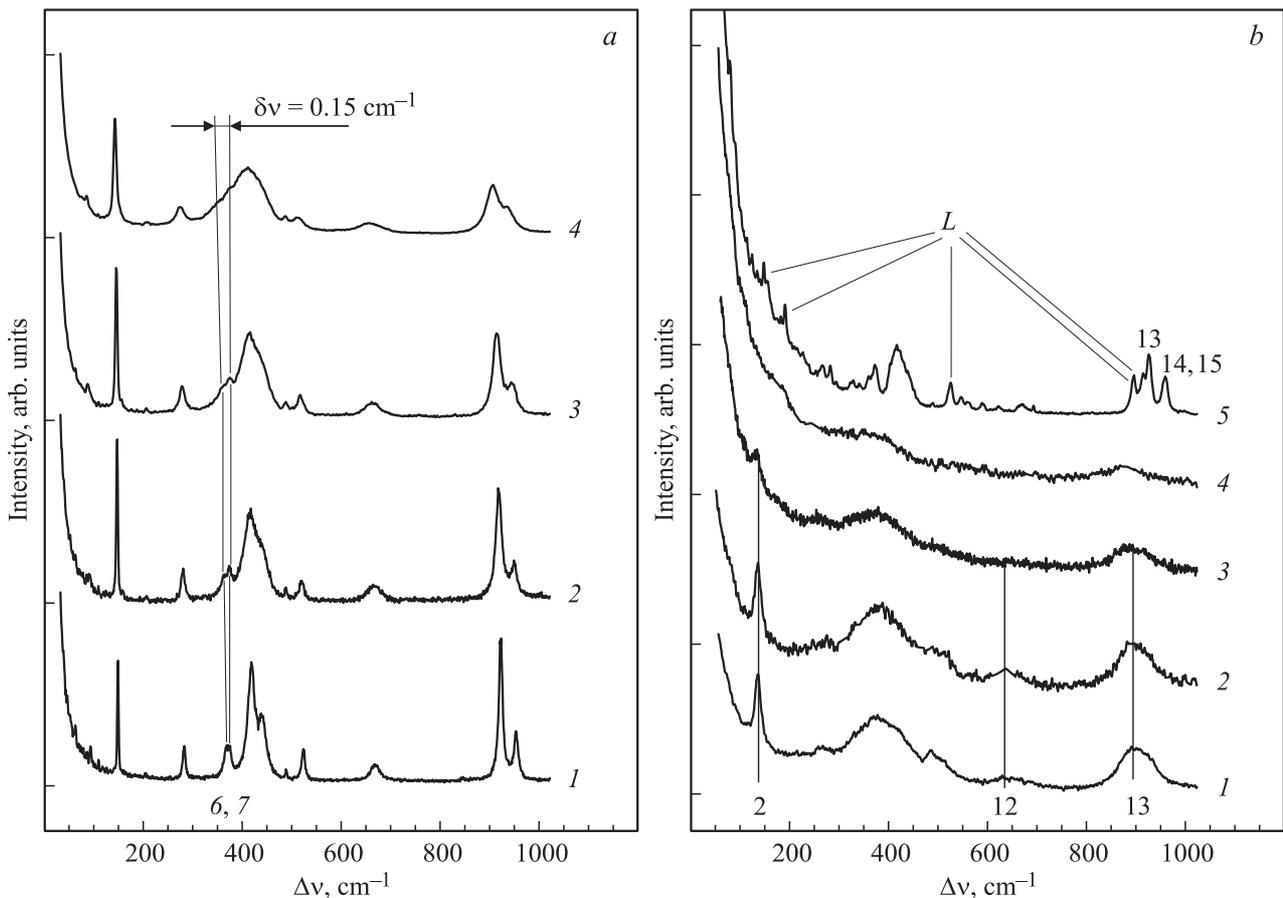


Рис. 2. Эволюция спектров КРС пиросиликата лутеция при увеличении температуры. а) интервал 300–1173 К: 1 — 300, 2 — 573, 3 — 773, 4 — 1173 К; б) интервал 1973–2173 К: 1 — 1973, 2 — 2073, 3 — 2123, 4 — 2173, 5 — 300 К, закаленный расплав; 2, 12, 6, 7, 13, 14, 15 — обозначение линий согласно рис. 1. *L*-линии КРС оксиортосиликата лутеция.

виде дублета $A_g + B_g$. Тот факт, что в спектре КРС в высокочастотной области при 300 К регистрируются две линии, вместо трех, свидетельствует о слабой величине кристаллического поля в пиросиликате лутеция, и одна из этих полос является суперпозицией двух линий ($A_g + B_g$). Действительно, поляризованные спектры КРС при 20 К позволяют сделать вывод, что таким дублетом является более высокочастотная полоса, в которой прослеживается наличие плеча с низкочастотной стороны (линии 14, 15 на рис. 1). Соответственно этот дублет можно приписать $\nu_{as}(\text{SiO}_3)$ -колебанию SiO_3 -групп, а синглет 14 — колебанию $\nu_s(\text{SiO}_3)$. Таким образом, мы идентифицировали полный набор колебаний $8A_g + 7B_g$, который следует из теоретико-группового анализа колебаний примитивной ячейки тортвейгита. Характерной особенностью колебательных спектров пиросиликатных анионов помимо $\nu_s(\text{SiO}_3)$ и $\nu_{as}(\text{SiO}_3)$ вибраций, также является симметричное колебание мостиковой связи $\nu_s(\text{SiOSi})$ в точке сочленения $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров. Линия КРС такого колебания в структуре тортвейгита должна регистрироваться в виде синглета A_g в области частот $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, в которой отсутствуют другие полосы [4,5]. Такая особенность соответствует линии 12 в

спектрах КРС $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (рис. 1 и табл. 2). Предложенная идентификация колебаний в структуре $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ в табл. 2 на основе наших экспериментальных результатов отличается от данных работы [6]. Прежде всего, надежно идентифицирована полоса 3 с симметрией B_g , которая не была зарегистрирована в [6]. В отличие от этой работы нами также представлена другая идентификация колебаний в высокочастотной области спектра КРС, соответствующей внутренним валентным колебаниям $\nu_s(\text{SiO}_3)$ и $\nu_{as}(\text{SiO}_3)$ SiO_3 -групп.

3.2. Исследование спектров КРС в процессах нагревания пиросиликата лутеция в интервале 300–2173 К. Исследование поведения спектров КРС монокристалла $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ при нагревании обнаружило две интересные закономерности их изменения в области температур 300–1173 К (рис. 2, а) и 1973–2173 К (рис. 2, б).

В области температур 300–1173 К линий КРС уширялись и испытывали сдвиг в низкочастотную область из-за эффектов ангармонизма. При этом обращает на себя внимание поведение дублета из двух линий № 6 (B_g) и № 7 (A_g) в области 370 cm^{-1} , которые при 20 К можно разделить только при регистрации в поляри-

зованном свете. При росте температуры линия № 7 практически не меняет частоту и остается узкой, тогда как линия № 6 сильно уширяется и сдвигается в область низких частот почти на 15 cm^{-1} в интервале температур 300–1173 К (рис. 2, *a*). Проследить поведения вышеуказанного дублета при дальнейшем повышении температуры не представилось возможным из-за сильного уширения с температурой соседней интенсивной полосы в области 440 cm^{-1} . На основе расчетов раб. [4,5] линии № 6 и 7 в области частот 370 cm^{-1} можно рассматривать как результат расщепления кристаллическим полем деформационного колебания $\delta_{as}(\text{SiO}_3)$ симметрии E_g свободного $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -аниона. В этой связи, рост величины такого расщепления от 3 cm^{-1} при 20 К до 15 cm^{-1} при 1173 К можно приписать изменению локальной симметрии пироаниона с увеличением температуры, которое в свою очередь влияет на силовые постоянные компонент A_g и B_g вырожденного колебания $\delta_{as}(\text{SiO}_3)$ $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -аниона в структуре тортвейтита.

На рис. 2, *b* представлен характер изменения спектров КРС монокристалла $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ в интервале температур 1973–2173 К, который соответствует областям предплавления кристалла, плавления (рис. 2, *b*, спектры 2 и 3 соответственно) и перегретого расплава 2173 К (рис. 2, *b*, спектр 4). Спектр КРС при температурах на 50 К ниже точки плавления демонстрировал несколько континуальных полос, а также узкую линию с частотой 136 cm^{-1} , которая соответствовала колебанию № 2 в спектре $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ при 300 К на рис. 1. Эта линия являлась хорошим индикатором существования кристаллического пиросиликата при последующем нагревании образца до температуры 2123 К (рис. 2, *b*, спектр 3). При этой температуре визуально наблюдали плавление, и факт регистрации линии № 2 в спектре КРС этого образца после свидетельствовал о сохранении фрагментов кристаллического $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на начальной стадии его плавления по крайней мере во временном интервале до 40 min. Ранее такое же явление сохранения частиц кристаллической фазы при начальной температуре плавления было обнаружено с использованием метода КРС в метасиликате кальция в [16].

В спектре КРС, зарегистрированном после 30 min выдержки пиросиликата лютеция при температуре на 50 К выше точки плавления, отсутствовала линия № 2, что подтвердило факт полного плавления исходного образца (рис. 2, *b*, спектр 4). Однако спектр КРС на этом рисунке нельзя приписать расплаву с составом $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ который должен был бы соответствовать пиросиликату лютеция. В этом спектре практически отсутствовала линия № 12, соответствующая мостиковому колебанию $\nu_s(\text{SiOSi})$, которая является индикатором существованием сочлененных $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров. Отсутствие этой линии указывает на наличие деполимеризации анионного мотива. В этом случае после закалки такого расплава в его спектре КРС при 300 К должны появиться линии структуры с изолированными $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдрами. Спектр КРС при 300 К закаленного расплава (рис. 2, *b*,

спектр 5) действительно содержал линии не только кристаллического $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, но также и дополнительные линии, которые обозначены на этом рисунке как *L*-линии. Эти *L*-линии на основе результатов предыдущих исследований в [9] можно однозначно приписать кристаллическому Lu_2SiO_5 . В этом кристалле, структурными элементами являются изолированные $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдры и для него соотношение $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$, равно 1 : 1, тогда как для $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ эта величина равна 1 : 2. Если учесть, что $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ плавится конгруэнтно, то обнаруженное нами присутствие двух кристаллических фаз, Lu_2SiO_5 и $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, в закаленном расплаве свидетельствует о заметном испарении из него при 2173 К оксида кремния. Для более детального исследования этого явления нами варьировалось время выдержки расплава перед его закалкой. В этих экспериментах образец быстро (5–10 s) нагревался до температуры 2223 К, расплав выдерживался при этой температуре, закалялся и далее регистрировали его спектр КРС при 300 К. Были выбраны следующие времена экспозиции: 0,3, 1, 20, 60 и 90 min. Температура расплава 2223 на 100 К превышала точку плавления $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и соответствовала температуре плавления Lu_2SiO_5 . Такая высокая температура была выбрана для гарантии получения гомогенного расплава и ускорения процессов испарения из него оксида кремния. Спектры КРС при 300 К закаленных от температуры 2223 К расплавов с перечисленными выше временами экспозиции показаны на рис. 3. Из этого рисунка видно, что уже после выдержки расплава в течение 0,5 min, испарение из него SiO_2 приводит к появлению в продукте закалки помимо кристаллов $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ также и незначительных включений Lu_2SiO_5 (рис. 3, спектр 1). С увеличением времени экспозиции

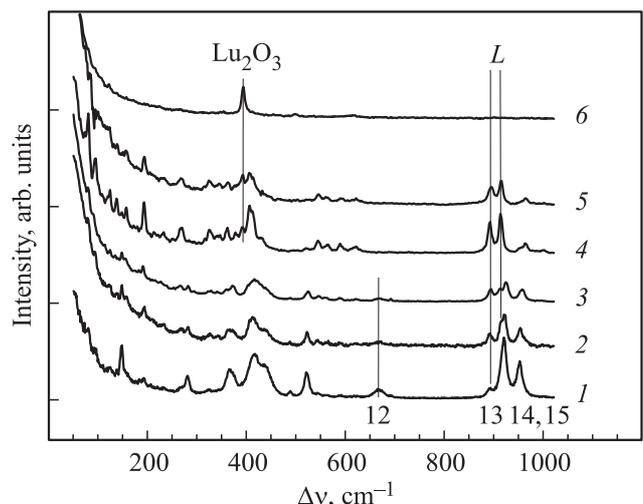


Рис. 3. Спектры КРС при 300 К закаленного после нагрева до 2223 К расплава с первоначальным составом пиросиликата лютеция при следующих временах выдержки (min): 1 — 0,3, 2 — 1, 3 — 20, 4 — 60 и 5 — 90. Спектр 6 соответствует поликристаллическому Lu_2O_3 , *L*-линии КРС оксиортосиликата лютеция.

до 20 min закаленный образец является двухфазным ($\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{Lu}_2\text{SiO}_5$), причем доля Lu_2SiO_5 растет с увеличением времени экспозиции (рис. 3, спектры 2 и 3). После времени экспозиции 60 min в спектре КРС закаленного образца полностью отсутствуют линии пирросиликата лютетия, и этот спектр практически соответствует спектру КРС оксиортосиликата Lu_2SiO_5 (рис. 3, спектр 4). В этом случае испарение SiO_2 из расплава достигает 50%. В спектрах КРС закаленного расплава, который выдерживался со временем экспозиции более 90 min, помимо линий кристаллического Lu_2SiO_5 регистрировали также и характерную линию кристаллов оксида лютетия (рис. 3, спектр 5). Таким образом, приведенные выше результаты свидетельствуют о существенном испарении оксида кремния из перегретого расплава исходного пирросиликата лютетия, величины которого при длительной экспозиции могут значительно превышать 50%. Здесь следует учесть, что указанный эффект относится к нашим условиям эксперимента: вес образца 5 mg, инертная атмосфера и температура на 100 К выше температуры плавления пирросиликата лютетия.

3.3. Изучение строения дефектных включений в монокристаллы Lu_2SiO_5 с помощью КРС спектроскопии. Испарение оксида кремния из расплава в процессе роста монокристаллов пирросиликата лютетия может быть причиной появления дефектных включений в объеме синтезированных монокристаллов. На рис. 4 приведена фотография области монокристалла с такими дефектами. Изображенная плоскость является

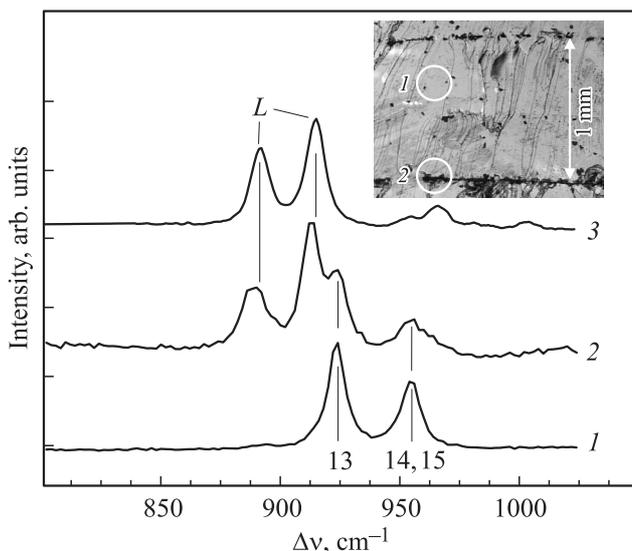


Рис. 4. Спектры КРС при 300 К монокристалла пирросиликата лютетия. Спектры 1 и 2 соответствуют микрообластям с таким же обозначением на фотографии. 3 — спектр КРС при 300 К монокристалла оксиортосиликата лютетия. L — линии КРС оксиортосиликата лютетия. На вставке изображена фотография участка кристалла, с областями 1 и 2, спектры которых приведены на рисунке.

плоскостью спайности, которая в структуре тортвейтита согласно работе [17] соответствует оси [110]. Рост кристалла осуществлялся вдоль этой оси. На фотографии рис. 4 дефекты хорошо декорируют пластины с шириной около 1 mm, которые перпендикулярны плоскости спайности. Размеры точечных включений оцениваются как 10–15 μm . С помощью локальной приставки были зарегистрированы спектры КРС в области треков и в бездефектной области. Для удобства на рис. 4 показаны высокочастотные интервалы этих спектров. Спектр КРС бездефектной области соответствует монокристаллу пирросиликата лютетия. В тоже время спектр КРС, зарегистрированный в области дефекта, однозначно идентифицирует эту микрообласть как состоящую из включений оксиортосиликата лютетия. Поскольку в образцах природного тортвейтита $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ было зарегистрировано явление двойникования [17], то этот же эффект можно рассматривать как причину пластинчатого строения выращенных монокристаллов $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, причем плоскости двойникования декорируются микровключениями из оксиортосиликата лютетия.

4. Заключение

Исследования поляризованных спектров КРС монокристаллов пирросиликата лютетия в широкой температурной области 20–1173 К позволили идентифицировать весь набор ($8A_g + 7B_g$) колебаний, которые должны наблюдаться в спектре КРС первого порядка в структуре тортвейтита.

На основе исследования спектров КРС пирросиликата лютетия в областях температур, предшествующих плавлению, расплавленного состояния и перегретого расплава обнаружен эффект сильного испарения оксида кремния из расплавленного пирросиликата лютетия.

Обнаружено, что объем монокристалла $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ перпендикулярно плоскости спайности разделен на пластины шириной около 1 mm, появление которых связано с явлением двойникования. Границы между двойниками декорируются включениями из микрокристаллитов со структурой оксиортосиликата лютетия.

Авторы благодарят Н.Н. Мельника за проведение экспериментов по регистрации спектров КРС в микрообластях кристаллов.

Список литературы

- [1] L. Pícol, A. Kahn-Harari, B. Viana, B. Ferrand, P. Dorenbos, J.T.M. de Haas, C.W.E. van Eijk, E. Virey. *Phys. Cond. Matter* **15**, 2091 (2003).
- [2] C. Pedrini, F. Rogemond, D.S. McClure. *J. Appl. Phys.* **59**, 1196 (1986).
- [3] W.M. Yen, M. Raukas, S.A. Basun, W. van Schaik, U. Happek, *J. Lumin.* **69**, 287 (1996).
- [4] А.Н. Лазарев. Колебательные спектры и строение силикатов. Наука, Л. (1968). 347 с.

- [5] А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, И.С. Игнатъев. Колебательные спектры сложных окислов. Наука, Л. (1975). 296 с.
- [6] F. Brethau-Raynal, J.P. Dalbiez, M. Drifford, B. Blanzat. *J. Raman Spect.* **8**, 39 (1979).
- [7] А.Ф. Банишев, Ю.К. Воронько, А.Б. Кудрявцев, В.В. Осико, А.А. Соболев. *Кристаллография* **27**, 618 (1982).
- [8] Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, В.Е. Шукшин. *ФТТ* **49**, 1871 (2007).
- [9] Y.K. Voron'ko, A.A. Sobol', V.E. Shukshin, A.I. Zagumennyi, Y.D. Zavartsev, S.A. Koutovoi. *Opt. Mater.* **33**, 1331 (2011).
- [10] Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, В.Е. Шукшин, А.И. Загуменный, Ю.Д. Заварцев, С.А. Кутовой. *ФТТ* **54**, 1533 (2012).
- [11] H.S. Tripathi, V.K. Sarin. *Mater. Res. Bull.* **42** 2, 197 (2007).
- [12] J. Felsche. In: *Structure and bonding* / Ed. Dunitz. Springer, Berlin. (1973). **13**. P. 99.
- [13] Ю.К. Воронько, А.Б. Кудрявцев, В.В. Осико, А.А. Соболев. В сб.: *Рост кристаллов* / Под ред. Х.С. Багдасарова Э.Л. Лубэ. Наука, М. (1988). **16**. С. 178.
- [14] Ю.И. Смолин, Ю.Ф. Шепелев, И.К. Бутикова. *ЖСХ* **12**, 272 (1971).
- [15] M. Ishigame, T. Sacurai. *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 307 (1977).
- [16] Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков, Джианг-Гуочанг, Ю-Джинглин. *Неорган. материалы.* **38**, 984 (2002).
- [17] J. Schetelig. *Norsk Geologisk Tidsskrift.* **6**, 233 (1922).