

Корреляция между параметрами дисперсионных зависимостей показателей преломления и координационными числами катионов для кристаллов семейства лангасита

© Н.И. Сорокин

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 6 июля 2020 г.

В окончательной редакции 6 июля 2020 г.

Принята к публикации 8 июля 2020 г.

Для оптических кристаллов семейства лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (структурный тип $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, пр. гр. $P321$) обнаружена корреляция между параметрами дисперсионных кривых показателей преломления и координационными числами катионов в их структурах.

Ключевые слова: лангасит, оксиды, монокристаллы, показатель преломления, координационное число.

DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50068.142

1. Введение

Сложные оксиды семейства лангасита ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) относятся к структурному типу $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (пр. гр. $P321$). Их химическую формулу можно записать в виде $A_3BC_3D_2O_{14}$, где катионы A , B , C и D расположены в четырех типах позиций — правильных системах точек пр. гр. $P321$. Способность структуры лангасита к широкому изоморфным замещениям катионов приводит к усложнению химического состава и получению большого числа новых кристаллов.

Кристаллы семейства лангасита являются многофункциональными материалами, обладающими пьезоэлектрическими, оптическими, лазерными, люминесцентными, акустическими и магнитными свойствами. Их активные исследования включены в динамично развивающиеся направления в пьезотехнике, акустоэлектронике, фотонике и физике мультиферроиков (см. ссылки в [1]). Работы в области получения новых лангаситовых кристаллов и исследования их атомного строения и физических свойств продолжаются.

Оптические свойства кристаллов $A_3BC_3D_2O_{14}$ характеризуются отсутствием электронных и колебательных переходов в спектральной области $0.2\text{--}8\ \mu\text{m}$ (окно прозрачности). Фундаментальными характеристиками оптических кристаллов являются показатели преломления n и их дисперсионная зависимость $n(\lambda)$, лежащие в основе структурной рефрактометрии [2]. Знание показателей преломления $n(\lambda)$ необходимо при расчете эксплуатационных характеристик приборов и устройств с использованием оптических материалов, а также для применения рефрактометрических данных в структурной химии.

Одной из задач структурной рефрактометрии является нахождение корреляций между оптическими (показатели преломления) и кристаллохимическими характеристиками (химическая связь, координация атомов, тип струк-

туры) ионных кристаллов [2,3]. Несмотря на то, что семейство лангасита уже насчитывает более двух сотен соединений и твердых растворов, только для менее десятка из них известны экспериментальные значения показателей преломления [4–6]. Для измерений показателей преломления лангаситов требуется получать их в виде объемных монокристаллов высокого оптического качества. Рост таких кристаллов представляет сложную технологическую задачу и требует больших ресурсных затрат. Кроме измеренных в экспериментах показателей преломления, в работе [1] методом молекулярной рефракции проведен теоретический расчет показателей преломления для пятнадцати новых кристаллов. Этим ограничивается объем рефрактометрических данных для кристаллов семейства лангасита. Поскольку кристаллы $A_3BC_3D_2O_{14}$ имеют сходные особенности строения, представляет интерес поиск для них корреляций между показателями преломления и структурными характеристиками.

Целью настоящей работы является изучение взаимосвязи между параметрами дисперсионных кривых показателей преломления $n(\lambda)$ и координационными числами катионов N_{cat} для оптических кристаллов семейства лангасита.

2. Структурный тип $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$

Родоначальником структурного типа кристаллов, названных впоследствии семейством лангасита (лантангаллиевого силиката $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) является кальцийгаллиевый германат $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. Впервые соединение $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ было синтезировано в [7], его кристаллическая структура изучена в [8]. Структура $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ подобна структуре пьезоэлектрического кристалла кварца и относится к тригональной сингонии, тригонально-

трапецедрическому классу симметрии 32, пр.гр. $P321$ с одной формульной единицей в элементарной ячейке ($Z = 1$).

В элементарной ячейке кристаллов семейства лангасита $A_3BC_3D_2O_{14}$ находится 23 иона. Крупные катионы A находятся в позициях $3e$ на двойных осях симметрии. Они окружены восемью анионами кислорода, образуя координационный полиэдр (томсоновский куб) $[AO_8]$. Катионы B находятся в позициях $1a$ на пересечении двойной и тройной осей симметрии, в октаэдрах $[BO_6]$. Катионы C находятся в позициях $3f$ на двойных осях, в тетраэдрах $[CO_4]$. Катионы D находятся в позициях $2d$ на тройных осях, в тетраэдрах $[DO_4]$. Для позиций $3e$, $1a$ и $(3f, 2d)$ характерна восьмерная, шестерная и четверная координация по кислороду и координационное число (КЧ) катионов равно $N_{cat} = 8, 6$ и 4 соответственно.

Все позиции $3e$, $1a$, $3f$ и $2d$ допускают широкие изоморфные замещения катионов, при этом их координаты, полиэдры и КЧ остаются неизменными.

Четыре вида катионных полиэдров упакованы в два слоя, которые попеременно располагаются вдоль оптической оси (кристаллографической оси c) [8]. Первый слой состоит из тетраэдров $[CO_4]$ и $[DO_4]$, второй слой — из октаэдров $[BO_6]$ и томсоновских кубов $[AO_8]$.

Для стабильности структуры $A_3BC_3D_2O_{14}$ существенным фактором является то обстоятельство, что кристаллический каркас, состоящий из октаэдров $[BO_6]$ и тетраэдров $[CO_4]$ и $[DO_4]$, стабилизируется крупными катионами (например, La^{3+} , Pr^{3+} и Nd^{3+}) в восьмерной координации. Напротив, крупные катионы в октаэдрических и тетраэдрических позициях дестабилизируют структуру, поэтому позиции B , C и D занимают катионы меньшего радиуса. При этом размер тетраэдра $[DO_4]$ меньше, чем тетраэдра $[CO_4]$, в результате катионы меньшего размера будут размещаться в позиции D , а большего — в позиции C .

Несмотря на то, что кристаллы семейства лангасита обладают широким изоморфизмом атомов (разных сортов и ионных радиусов) в катионных позициях, они имеют в дифракционных исследованиях узкие интенсивные брэгговские пики, свидетельствующие об их регулярной и совершенной средней структуре [9].

3. Дисперсионные зависимости $n(\lambda)$ в ионных кристаллах

Для ионных кристаллов вдали от полосы поглощения применима модель эффективного осциллятора (уравнение Зельмейера)

$$n^2 - 1 = A_0 \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_0^2), \quad (1)$$

где A_0 — множитель, связанный с силовыми характеристиками осцилляторов и λ_0 — характеристическая длина волны для края УФ поглощения. Для определения параметров A_0 и λ_0 уравнение (1) преобразуют к

линейному виду

$$[n^2 - 1]^{-1} = -A/\lambda^2 + B, \quad (2)$$

где $A = \lambda_0^2/A_0$, $B = 1/A_0$ и $\lambda_0^2 = A/B$. Формула (1) для эффективного осциллятора может быть приведена к виду (уравнение Вемпла–Дидоминико) [10,11]:

$$n^2 - 1 = E_d E_0 / [E_0^2 - (h\nu)^2], \quad (3)$$

где $h\nu$ — энергия фотона, E_0 — энергия осциллятора, E_d — дисперсионная энергия. Параметры уравнений (1) и (3) связаны между собой выражениями

$$E_0 = h\nu_0 = hc/\lambda_0,$$

$$E_d = A_0 E_0. \quad (4)$$

В [10,11] было показано, что дисперсионная энергия E_d зависит от ряда кристаллохимических параметров

$$E_d = \beta N_{cat} Z_a N_e, \quad (5)$$

где N_{cat} — КЧ катиона, Z_a — валентность аниона, N_e — эффективное число валентных электронов аниона. Коэффициент пропорциональности равен $\beta = 0.26 \pm 0.04$ eV для ионных кристаллов и $\beta = 0.37 \pm 0.05$ eV для ковалентных кристаллов.

Тогда из уравнений (4) и (5) получаем связь между параметрами A_0 и λ_0 дисперсионных кривых $n(\lambda)$

$$A_0 = K \cdot \lambda_0, \quad (6)$$

где коэффициент пропорциональности $K = \beta N_{cat} Z_a N_e / hc$. Одним из множителей в коэффициенте пропорциональности между параметрами A_0 и λ_0 является КЧ катионов N_{cat} . Для оптических кристаллов семейства лангасита $A_3BC_3D_2O_{14}$ величина КЧ катионов изменяется в 2 раза: $N_{cat} = 4$ (катионы C и D), $N_{cat} = 6$ (катионы B) и $N_{cat} = 8$ (катионы A).

4. Корреляция между параметрами кривых $n(\lambda)$ и КЧ катионов для кристаллов семейства лангасита

Для ионных кристаллов семейства лангасита параметры $Z_a = 2$ (анион O^{2-}) и $N_e = 8$ (валентные электроны $2s^2 2p^6$ для аниона O^{2-}), поэтому величина коэффициента K определяется КЧ катионов. Рассчитанные значения коэффициента пропорциональности в уравнении (6) при $\beta = 0.26$ eV составляют (λ_0 измеряется в nm) $K = 1.336 \cdot 10^{-2}$, $2.004 \cdot 10^{-2}$ и $2.672 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ для $N_{cat} = 4, 6$ и 8 соответственно.

Тригональные (одноосные) кристаллы со структурой типа лангасита обладают двумя (обыкновенным n_o и необыкновенным n_e) показателями преломления. Они являются оптически положительными кристаллами, для них выполняется условие $n_e > n_o$. В дальнейшем, все расчеты будут проведены для обыкновенного показателя

Таблица 1. Параметры дисперсионных кривых показателей преломления $n(\lambda)$ для кристаллов $A_3BC_3D_2O_{14}$ семейства лангасита

Кристалл	Множитель A_0	Длина волны λ_0 , nm	Источник
$La_3Ga_5SiO_{14}$	2.503	128.0	эксперимент [4,6,12,13]
$La_3Ga_5GeO_{14}$	2.563	135.2	
$La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$	2.657	141.6	
$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$	2.631	135.1	
	2.643	135.1	
	2.635	136.0	
$Ca_2Ga_2Ge_4O_{14}$	2.133	127.8	
$Sr_2Ga_2Ge_4O_{14}$	2.129	127.7	
$Pb_3Ga_2Ge_4O_{14}$	2.904	168.0	
$La_3Ga_5ZrO_{14}$	2.535	132.9	расчет [1]
$La_3Ga_5TiO_{14}$	2.682	145.3	
$La_3Ga_5SnO_{14}$	2.538	134.1	
$La_3Zr_{0.5}Ga_5Si_{0.5}O_{14}$	2.529	129.3	
$La_3Ta_{0.25}Ga_{5.25}Si_{0.5}O_{14}$	2.585	131.8	
$La_3Ta_{0.25}Zr_{0.5}Ga_{5.25}O_{14}$	2.606	134.1	
$La_3SnGa_{3.1}Al_{1.9}O_{14}$	2.558	133.6	
$La_{2.88}Sr_{0.12}Ta_{0.56}Ga_{5.44}O_{14}$	2.647	135.1	
$Nd_3Ga_5SiO_{14}$	2.513	130.4	
$Ba_3Ga_2Ge_4O_{14}$	2.232	120.5	
$Ba_3TaGa_3Si_2O_{14}$	2.306	119.8	
$Sr_3TaGa_3Si_2O_{14}$	2.138	124.5	
$Sr_3NbGa_3Si_2O_{14}$	2.106	134.8	
$Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$	2.116	124.5	
$Ca_3NbGa_3Si_2O_{14}$	2.137	132.6	

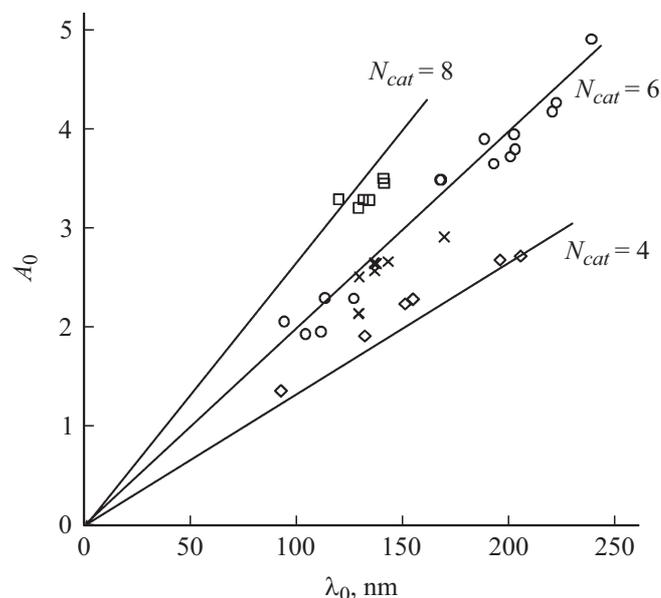


Рис. 1. Корреляция между параметрами экспериментальных кривых $n(\lambda)$ для кристаллов семейства лангасита: наклонные кресты — эксперимент [4,6,12,13], прямые линии — расчет по (6) при $N_{cat} = 4, 6$ и 8. Ромбы, кружки и квадраты — экспериментальные данные для оксидных кристаллов с $N_{cat} = 4, 6$ и 8 (табл. 2).

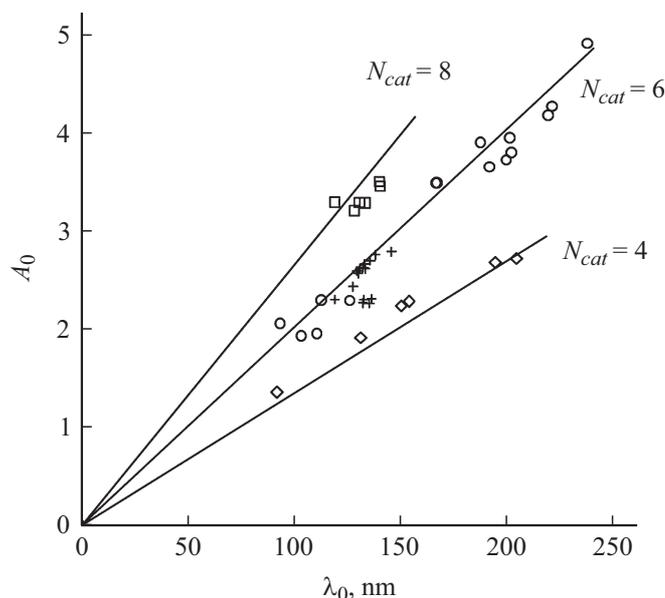


Рис. 2. Корреляция между параметрами рассчитанных кривых $n(\lambda)$ для кристаллов семейства лангасита: прямые кресты — расчет методом молекулярной рефракции [1], прямые линии — расчет по (6) при $N_{cat} = 4, 6$ и 8. Ромбы, кружки и квадраты — экспериментальные данные для оксидных кристаллов с $N_{cat} = 4, 6$ и 8 (табл. 2).

Таблица 2. Параметры дисперсионных кривых экспериментальных показателей преломления $n(\lambda)$ для оксидных кристаллов

Кристалл	Множитель A_0	Длина волны λ_0 , nm	Источник
Оксидные кристаллы с $N_{cat} = 4$			
ZnO ₂	2.672	194.1	[5,11]
	2.711	204.0	
SiO ₂	1.346	91.4	
LiGaO ₂	1.905	130.8	
Ga ₂ (MoO ₄) ₃	2.229	149.7	
Tb ₂ (MoO ₄) ₃	2.272	153.4	
Оксидные кристаллы с $N_{cat} = 6$			
MgO	1.947	109.9	[11]
CaO	2.283	125.5	
Al ₂ O ₃	2.052	92.7	
TeO ₂	3.718	199.2	
TiO ₂	4.905	237.1	
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	2.288	111.9	
SrTiO ₃	4.173	218.7	
BaTiO ₃	4.263	220.7	
LiTaO ₃	3.485	165.9	
LiNbO ₃	3.895	186.8	
KTaO ₃	3.646	191.1	
KTa _{0.65} Nb _{0.35} O ₃	3.793	201.4	
MgAl ₂ O ₄	1.926	102.7	
ZnWO ₄	3.485	166.5	
Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅	3.942	200.7	
Оксидные кристаллы с $N_{cat} = 8$			
ThO ₂	3.276	132.6	[5]
	3.285	118.4	
Zr _{0.869} Y _{0.131} O _{1.934}	3.447	139.7	
Zr _{0.894} Hf _{0.11} Y _{0.095} O _{1.95}	3.495	139.4	
Hf _{0.904} Y _{0.096} O _{1.952}	3.282	130.0	
Hf _{0.85} Y _{0.15} O _{1.925}	3.197	127.6	

преломления, поскольку показатели преломления n_e и n_o различаются незначительно ($\Delta n = 0.01-0.03$ [4]).

В [4,6,12,13] имеются экспериментальные данные по дисперсии показателей преломления для семи кристаллов семейства лангасита, в [1] для пятнадцати кристаллов они рассчитаны методом молекулярной рефракции. Все кристаллы обладают слабой дисперсионной зависимостью показателей преломления $n(\lambda)$. Их значения параметров A_0 и λ_0 для обыкновенного показателя n_o приведены в табл. 1.

На рис. 1 показаны зависимость экспериментальных параметров A_0 от λ_0 для кристаллов со структурой лангасита и теоретические зависимости $A_0 = K\lambda_0$ при КЧ катионов $N_{cat} = 4$ (позиции $3f$ и $2d$), $N_{cat} = 6$ (позиции $1a$) и $N_{cat} = 8$ (позиции $3e$). На рис. 2 показаны аналогичные зависимости для рассчитанных методом молекулярной рефракции параметров A_0 от λ_0 кристаллов со структурой лангасита. Для сравнения на рис. 1 и 2 также приведены экспериментальные данные

для трех групп оксидных кристаллов с известными КЧ катионов $N_{cat} = 4, 6$ и 8 [5,11], для которых значения A_0 и λ_0 нами были рассчитаны по приведенным в [5,11] значениям энергий E_0 и E_d (табл. 2). Можно видеть, что как экспериментальные (рис. 1), так и рассчитанные рефрактометрические данные (рис. 2) кристаллов семейства лангасита сильно отклоняются от теоретических зависимостей $A_0 = f(\lambda_0)$ при $N_{cat} = 4$ и 8 , и близки к теоретической зависимости при $N_{cat} = 6$.

На рис. 3 приведены общая зависимость экспериментальных и рассчитанных параметров A_0 от λ_0 для кристаллов со структурой лангасита и теоретическая зависимость $A_0 = K\lambda_0$ при КЧ катионов $N_{cat} = 6$ в границах изменения параметра $\beta = 0.26 \pm 0.04$ eV. Видно, что для некоторых лангаситовых кристаллов наблюдается отклонение вниз параметров A_0 , λ_0 от теоретической зависимости $N_{cat} = 6$.

Это может быть связано со следующими причинами. Во-первых, наиболее вероятно, что корреляционная

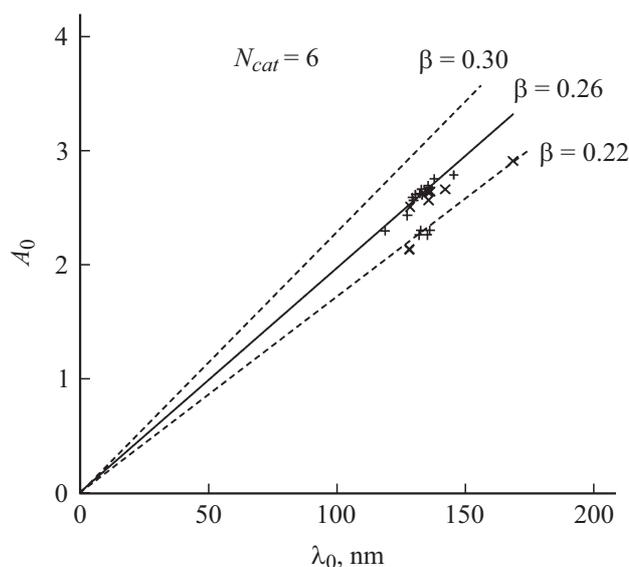


Рис. 3. Корреляция между параметрами экспериментальных (наклонные кресты) и расчетных (прямые кресты) кривых $n(\lambda)$ для кристаллов семейства лангасита: прямая линия — расчет по (6) при $N_{cat} = 6$ и $\beta = 0.26$ eV, штриховые линии границы расчета при $\beta = 0.26 \pm 0.04$ eV.

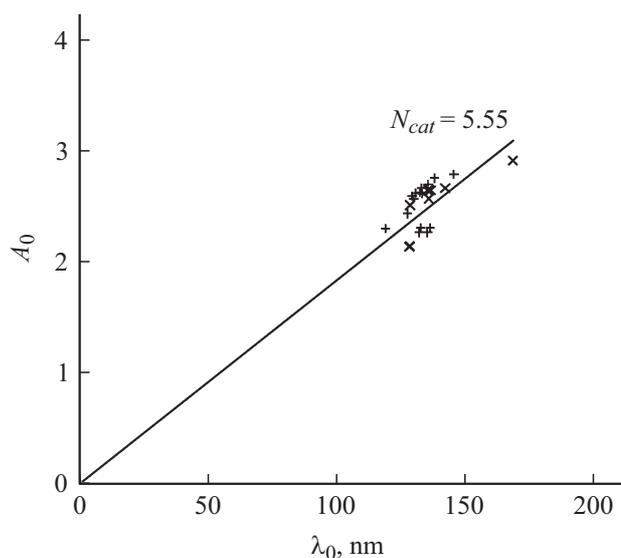


Рис. 4. Корреляция между параметрами экспериментальных (наклонные кресты) и расчетных (прямые кресты) дисперсионных кривых $n(\lambda)$ для кристаллов семейства лангасита: прямая линия — расчет по (6) при $N_{cat} = 5.55$ и $\beta = 0.26$ eV.

зависимость соответствует среднему значению для КЧ катионов с учетом их весовых множителей в структуре лангасита $A_3BC_3D_2O_{14}$ (рис. 4)

$$N_{cat} = (3N_A + N_B + 3N_C + 2N_D)/9 = 5.55.$$

Во-вторых, возможно необходимо учитывать ковалентный вклад в химическую связь в лангаситах, для которых наблюдается отклонение от теоретической зависимости $N_{cat} = 6$.

5. Заключение

Оксиды семейства лангасита $A_3BC_3D_2O_{14}$ отличаются высокой степенью ионности химической связи и высокой „чувствительностью“ их оптических свойств к КЧ катионов. Показано, что для оптических кристаллов семейства лангасита взаимосвязь коэффициентов A_0 и λ_0 из дисперсионных зависимостей $n(\lambda)$ определяется средним значением КЧ катионов $N_{cat} = 5.55$. Полученная корреляция подтверждает применимость метода молекулярной рефракции (ионных рефракций оксидов) для расчета показателей преломления лангаситовых кристаллов.

Благодарности

Автор выражает благодарность А.Ф. Константиновой и Т.Г. Головиной за просмотр статьи и сделанные замечания.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

Список литературы

- [1] А.Ф. Константинова, Т.Г. Головина, Б.В. Набагов, А.П. Дудка, Б.В. Милль. Кристаллография **60**, 1950 (2015).
- [2] С.С. Бацанов. Структурная рефрактометрия. Высш. шк., М. (1976). 304 с.
- [3] Н.И. Сорокин. Неорган. материалы **55**, 80 (2019).
- [4] О.А. Батурина, Б.Н. Гречушников, А.А. Каминский, А.Ф. Константинова, А.А. Маркосян, Б.В. Милль, Г.Г. Ходжабабян. Кристаллография **32**, 406 (1987).
- [5] R.D. Shannon, R.C. Shannon, O. Medenlach, R.X. Fischer. J. Phys. Chem. Ref. Data. **31**, 931 (2002).
- [6] А.В. Бугаши, Л.Е. Ли, А.Ф. Константинова, И.А. Гудим. Кристаллография **49**, 524 (2004).
- [7] Б.В. Милль, А.В. Бугаши, А.М. Эллерн, А.А. Майер. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **17**, 1648 (1981).
- [8] Е.Л. Белоконева, Н.В. Белов. ДАН СССР **260**, 1363 (1981).
- [9] А.П. Дудка. Кристаллография **62**, 374 (2017).
- [10] S.H. Wemple, M. Di Domenico. Phys. Rev. Lett. **23**, 1156 (1969).
- [11] S.H. Wemple, M. Di Domenico. Phys. Rev. B. **3**, 1338 (1971).
- [12] О.А. Бузанов, Е.В. Забелина, Н.С. Козлова. Кристаллография **52**, 690 (2007).
- [13] J. Stadel, L. Bohate, M. Hengst. Cryst. Res. Technol. **10**, 1113 (2002).

Редактор Ю.Э. Кутаев