

## Оптические свойства кристаллов семейства лангасита: $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ , $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

© Е.В. Забелина<sup>1</sup>, Н.С. Козлова<sup>1</sup>, О.А. Бузанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, 119049 Москва, Россия

<sup>2</sup> АО „ФОМОС-МАТЕРИАЛЫ“, 107023 Москва, Россия

e-mail: zabelina.ev@misis.ru

Поступила в редакцию 23.01.2023 г.

В окончательной редакции 06.02.2023 г.

Принята к публикации 18.02.2023 г.

В ближнем ультрафиолетовом (УФ) и видимом диапазонах длин волн (200–800 nm) исследованы оптические свойства следующих кристаллов: лантан-галлиевый силикат ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ), лантан-галлиевый танталат ( $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ ), кальций-тантал-галлиевый силикат ( $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ). Для характеристики процессов поглощения в данных кристаллах впервые использовано построение спектральных зависимостей углов отклонения моментов дипольного перехода  $\theta(\lambda)$ . Показано, что построение подобных зависимостей позволяет выявить полосы поглощения, слабо заметные на спектральных зависимостях коэффициентов пропускания, и оценить степень отклонения дисперсионной зависимости  $\theta(\lambda)$  от значения  $\theta = 45^\circ$ , соответствующего идеальному упорядоченному кристаллу. Анализ зависимостей  $\theta(\lambda)$  показал, что в исследованном диапазоне наименьшее отклонение от  $\theta = 45^\circ$  наблюдается у  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , а наибольшее — у  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ . Спектрофотометрическим интерференционным методом в поляризованном свете получены коэффициенты удельного угла вращения плоскости поляризации  $\rho$ . Показано, что измеренные величины наилучшим образом аппроксимируются уравнением Вышина. Впервые для данных кристаллов построены зависимости модифицированной формулы Друде вида  $1/\rho = f(\lambda^2)$ , которые должны иметь линейный характер в случае идеального кристалла. Показано, что наибольшее отклонение от линейной зависимости наблюдается для кристаллов  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , а наименьшее — для  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ . Методом призмы коэффициенты преломления  $N_o$  и  $N_e$ . Наибольшими коэффициентами преломления обладают кристаллы  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ , наименьшими — кристаллы  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ . Полученные значения аппроксимированы уравнением Зельмейра.

**Ключевые слова:** лантан-галлиевый силикат, лантан-галлиевый танталат, кальций-тантал-галлиевый силикат, коэффициент преломления, спектральные зависимости коэффициентов пропускания, удельное вращение плоскости поляризации, дипольный момент перехода.

DOI: 10.21883/OS.2023.05.55715.67-22

### Введение

Кристаллы со структурой кальций-галлиевого германата (CGG,  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ ) известны с 80-х годов XX века, когда в СССР был открыт данный структурный тип и были синтезированы первые кристаллы [1–3]. Структурный тип CGG может быть представлен химической формулой  $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ , где А — позиция в виде томпсоновских скрученных кубов, В — октаэдрическая позиция, а С и D — тетраэдрические позиции разных размеров. Сложная трехподрешеточная [4,5] структура данного соединения дает возможность включать ионы разных элементов, что обуславливает большое количество синтезированных модификаций: уже к 2003 г. таких соединений было около 100 [6], а к 2018 г. — более 200 [7]. Среди кристаллов со структурой CGG можно выделить семейство или группу кристаллов лангасита, к которому исторически относят в первую очередь лангасит (LGS,  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) и лангатат (LGT,  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ ) — два наиболее исследованных и

используемых в настоящее время кристалла, а также катангасит (CTGS,  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ).

Заполнение позиций катионами в структурах LGS, LGT и CTGS представлено в табл. 1.

В соединении LGS тетраэдрические позиции D статистически заполняются ионами кремния и галлия [8,9], в CTGS ионы элементов занимают в структуре предназначенные им позиции [14]. Относительно заполняемости позиций в LGT сведения, представленные в литературе, разнятся: в работе [12] показано, что все ионы занимают свои позиции в структуре, а в работах [8,13] показано, что ионы галлия могут занимать не только тетраэдрические позиции, но и октаэдрические позиции В. В силу заполнения позиций соединения CTGS относят к упорядоченным кристаллам, а LGS и LGT — к разупорядоченным.

Известно [15–17], что атмосфера выращивания оказывает существенное влияние на оптические свойства данных кристаллов. В бескислородной атмосфере получают бесцветные кристаллы, а в кислородсодержа-

**Таблица 1.** Заполнение позиций катионами в структурах LGS, LGT и CTGS

Стехиометрическая формула	Параметр решетки, nm		А (додекаэдр)	В (октаэдр)	С (тетраэдр)	D (тетраэдр)	Источник
	<i>a</i>	<i>c</i>					
$La_3Ga_5SiO_{14}$	0.81652	0.50958	$La^{3+}$	$Ga^{3+}$	$Ga^{3+}$	$Si^{4+}$ $Ga^{3+}$	[5,8–11]
$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$	0.82260	0.51207	$La^{3+}$	$Ta^{5+}$	$Ga^{3+}$	$Ga^{3+}$	[5,10–12]
				$Ta^{5+}Ga^{3+}$			[5,8,10,11,13]
$Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$	0.81056	0.49800	$Ca^{2+}$	$Ta^{5+}$	$Ga^{3+}$	$Si^{4+}$	[5,10,13,14]

шей — окрашенные. Показано [18], что бесцветные кристаллы характеризуются большей однородностью, более высоким коэффициентом преломления. Однако такие кристаллы сложно получать. Установление природы дефектной структуры позволит управлять процессами дефектообразования и получать кристаллы с заданными свойствами, требуемого качества и высокой однородности. Одним из подходов при изучении природы дефектной структуры в кристаллах является исследование их оптических свойств.

Структурный тип CGG морфологически описывается точечной группой симметрии 32 (ось третьего порядка и перпендикулярные ей три оси второго порядка). Таким образом, кристаллы относятся к тригональной сингонии, являются оптически анизотропными, одноосными, характеризуются двумя главными коэффициентами преломления  $N_o$  и  $N_e$  и наличием дихроизма — различием в поглощении электромагнитных волн в зависимости от их поляризации. В силу того что группа симметрии 32 является подгруппой предельной группы  $\infty m$ , такие кристаллы являются оптически активными (гиротропными), в частности, в них наблюдается вращение плоскости поляризации света: если на такой кристалл в определенном направлении падает линейно поляризованный свет, то на выходе плоскость его поляризации поворачивается на некоторый угол  $\alpha$  [19].

Результаты исследований оптических кристаллов семейства лангасита LGS, LGT, CTGS представлены в ряде работ [2,17,20–40]. Однако по большей части (кроме работ [20,22,18,39,40]) результаты исследований приводятся без учета оптической анизотропии данных кристаллов, в частности, без учета дихроизма, что может приводить к неправильной интерпретации экспериментальных данных. В части вращения плоскости поляризации в литературе представлены только значения удельного вращения и их дисперсионные зависимости, тогда как исследование оптической активности может давать информацию о структуре кристаллов.

Целью настоящей работы являлось исследование оптических свойств кристаллов семейства лангасита LGS, LGT, CTGS, выращенных в кислородсодержащей атмосфере, с учетом оптической анизотропии и применением

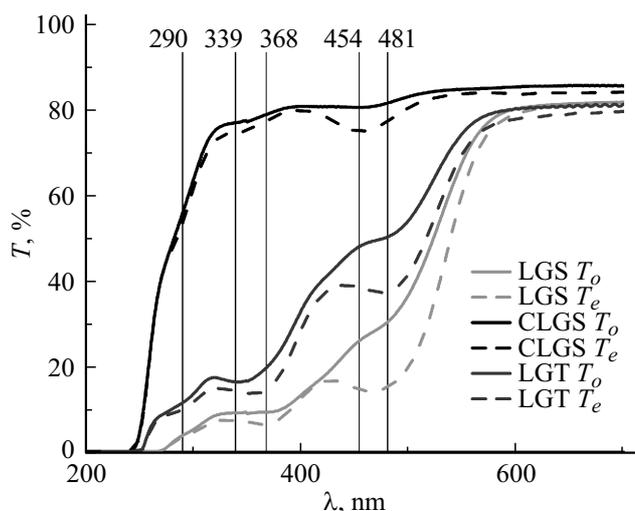
малоиспользуемых методов анализа полученных результатов.

### Образцы и методы исследования

Кристаллы LGS, LGT и CTGS были выращены в компании АО „ФОМОС-МАТЕРИАЛЫ“ методом Чохральского в Ir-тиглях в атмосфере аргона с добавлением кислорода. Все образцы были прозрачными, не содержали видимых включений, в лучах He-Ne-лазера рассеяние не наблюдалось. Из этих кристаллов были подготовлены образцы в виде призм с базовыми гранями, перпендикулярными оси 3-го порядка, в виде ориентированных кубиков с размером граней порядка  $15 \times 15 \times 15$  mm и в виде полированных пластин толщиной 1.5 mm, вырезанных перпендикулярно оси 2-го порядка.

Оптические свойства кристаллов исследовались в аккредитованной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков „Монокристаллы и заготовки на их основе“ НИТУ „МИСиС“ [41]. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания  $T(\lambda)$  были измерены на спектрофотометре Cary-5000 фирмы Agilent Technologies в поляризованном свете, поляризатор представляет собой призму Глана–Тейлора. Удельное вращение плоскости поляризации  $\rho$  измерялось при распространении света вдоль оси 3-го порядка прямым методом на испытательном комплексе ИК ЭОЭ-1 на длине волны He-Ne-лазера  $\lambda = 630$  nm и спектрофотометрическим интерференционным методом [38,42–44] по спектральным зависимостям коэффициентов пропускания в скрещенных поляризаторах.

При прямых измерениях  $\rho$  кристалл помещают в оптическую систему, основными компонентами которой являются источник света с известной длиной волны, два поляризатора и фотоприемник. При скрещенном положении поляризаторов в случае гиротропного кристалла полное погасание не наблюдается. Далее необходимо вращать поляризатор до тех пор, пока не будет наблюдаться полное погасание света  $\alpha$ . Удельное вращение плоскости поляризации  $\rho$  рассчитывают путем деления полученного угла полного погасания  $\alpha$  на толщину



**Рис. 1.** Спектральные зависимости коэффициентов пропускания образцов LGS, LGT и CTGS в поляризованном свете.

образца  $d$  [19]:

$$\rho = \alpha/d \quad (1)$$

При проведении таких измерений необходимы образцы разной толщины, так как плоскость поляризации может поворачиваться более, чем на  $180^\circ$ .

При использовании спектрофотометрического метода [38,42–44] гиротропный образец помещают между скрещенными или параллельными поляризаторами. Интенсивность света, прошедшего через такую систему, будет равна

$$I_{\perp} = I_0 d \sin^2 \rho, \quad I_{\parallel} = I_0 d \cos^2 \rho, \quad (2)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего света;  $I_{\parallel}$  — интенсивность света, прошедшего через систему при параллельных поляризаторах;  $I_{\perp}$  — интенсивность света, прошедшего через систему при скрещенных поляризаторах. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания  $T(\lambda)$ , полученные в условиях скрещенных или параллельных поляризаторов, имеют периодический характер, на которых минимумы  $I_{\parallel}$  и максимумы  $I_{\perp}$  соответствуют величине  $\rho d = \pi/2 + \pi k$ , а максимумы  $I_{\parallel}$  и минимумы  $I_{\perp}$  соответствуют величине  $\rho d = \pi + \pi k$ , где  $k$  — целое число. Коэффициенты преломления измерялись гониометрическим методом призмы на гониометроспектрометре ГС-2. Обработка полученных экспериментальных результатов проводилась в программном пакете Origin.

## Результаты и их обсуждение

Образцы имели желто-оранжевую окраску, причем интенсивность окраски оказалась наиболее яркой для кристаллов LGS и наименее яркой — для кристаллов CTGS. При наблюдении в поляризованном свете на всех образцах в виде ориентированных кубиков окраска

была наименее выражена при распространении света вдоль оптической оси (оси 3-го порядка). Если поляризованный свет распространялся вдоль оси 2-го порядка, то интенсивность окраски менялась в зависимости от поворота образца вокруг направления луча света, что и является видимым проявлением дихроизма. Для кристаллов LGS, LGT, CTGS наиболее яркая окраска наблюдалась, когда колебания поляризованного света параллельны оптической оси, а наименее яркая, когда колебания поляризованного света перпендикулярны оптической оси. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания образцов измерялись в поляризованном свете при прохождении света через образцы в виде пластин, рабочие грани которых перпендикулярны оси 2-го порядка. Полученные спектральные зависимости пропускания обыкновенной ( $T_o$ ) и необыкновенной ( $T_e$ ) волн представлены на рис. 1.

Интенсивность поглощения необыкновенной волны сильнее для всех образцов в силу явления дихроизма и наиболее ярко проявляется в области полос поглощения в видимом диапазоне спектра. Следовательно, для правильной интерпретации экспериментальных данных измерение спектральных зависимостей пропускания и поглощения кристаллов группы лангсита необходимо проводить с учетом дихроизма. В ближней УФ и видимой областях спектра для всех кристаллов наблюдаются ярко выраженные полосы поглощения при  $\lambda_{\max} \sim 290$  nm, в области  $\lambda_{\max} \sim 360$ – $370$  nm и  $\lambda_{\max} \sim 460$ – $480$  nm. Полученные результаты согласуются с результатами, представленными в работах [22,25,32]. Природа двух первых полос не установлена, третья полоса в области  $\lambda_{\max} \sim 460$ – $480$  nm связана с наличием в кристаллах F-центров [18].

В рамках квантово-механического подхода поглощение электромагнитного излучения средой определяется взаимным расположением вектора напряженности электрического поля (электрического вектора)  $\mathbf{E}$  излучения и векторов дипольных моментов переходов  $\mathbf{M}$  элементов структуры в среде: свет наиболее эффективно поглощается в том случае, когда направление  $\mathbf{E}$  и направление  $\mathbf{M}$  совпадают [45]. Физически дипольный момент перехода отражает способность диполей к поглощению кванта света [46]. Дипольный момент перехода характеризуется величиной и ориентацией относительно выбранной системы координат, которая задается углом  $\theta$ . Практическое значение имеет ориентации векторов дипольного момента  $\theta$  [45].

В нашем случае образцы в виде пластин вырезаны перпендикулярно оси 2-го порядка, ось 3-го порядка лежит в плоскости образцов. Введем ортогональную систему координат, в которой ось  $Z$  параллельна оси 3-го порядка, а ось  $X$  параллельна оси 2-го порядка (рис. 2). Свет распространяется вдоль оси 2-го порядка (оси  $X$ ) перпендикулярно рабочим граням образца.

Для определения ориентации векторов дипольного момента перехода выбирают параметры линейного дихроизма, зависящие только от направления вектора  $\mathbf{M}$ ,

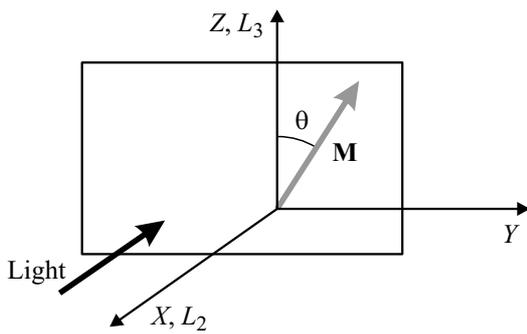


Рис. 2. Система координат в образце.

но не от его величины. В качестве таких параметров используют дихроичное отношение  $R$  и степень дихроизма  $P$  [45]:

$$R = T_e/T_o, \quad P = \frac{T_e - T_o}{T_e + T_o}. \quad (3)$$

Если электрический вектор  $\mathbf{E}$  падающей волны колеблется параллельно оси 3-го порядка (вдоль оси  $Z$ ), то для каждой молекулы вероятность поглощения света будет пропорциональна  $\cos^2 \theta$ , где  $\theta$  — угол между осью 3-го порядка и дипольным моментом перехода  $\mathbf{M}$ , а соотношения для  $R$  и  $P$  можно записать [45] в виде

$$R = \frac{T_e}{T_o} = \frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} = \text{ctg}^2 \theta, \quad (4)$$

$$P = \frac{\cos^2 \theta - \sin^2 \theta}{\cos^2 \theta + \sin^2 \theta} = \cos^2 \theta. \quad (5)$$

Используя соотношения (4), (5), угол  $\theta$  можно определить [45] по формуле

$$\theta = \text{arccctg} \sqrt{R} = \frac{1}{2} \arccos P. \quad (6)$$

Если вектор  $\mathbf{M}$  параллелен оси 3-го порядка (оси  $Z$ ), то  $\theta = 0^\circ$ ,  $T_e$  будет максимальным, а  $T_o = 0$ . Если вектор  $\mathbf{M}$  параллелен оси  $Y$ , то  $\theta = 90^\circ$ ,  $T_o$  будет максимальным, а  $T_e = 0$ . Если  $T_e = T_o$ , тогда  $\cos^2 \theta = \sin^2 \theta$ , т.е. при  $\theta = 45^\circ$  кристалл является идеально упорядоченным, при этом дихроизм не наблюдается [45].

По измеренным зависимостям  $T_e$  и  $T_o$  был рассчитан угол  $\theta$ ; спектральные зависимости  $\theta$  представлены на рис. 3. Пики на спектральных зависимостях  $\theta$  идентичны максимумам полос поглощения на зависимостях  $T(\lambda)$ , однако разрешаются лучше и одновременно учитывают поглощение как обыкновенной, так и необыкновенной волн. Для всех кристаллов проявилась полоса с максимумом при  $\lambda_{\text{max}} \sim 315 \text{ nm}$ , а для катангасита дополнительно проявились две полосы с максимумами при  $\lambda_{\text{max}} \sim 607$  и  $\lambda_{\text{max}} \sim 651 \text{ nm}$ . Анализ данных, представленных на рис. 3, свидетельствует, что наименьшее отклонение зависимости  $\theta(\lambda)$  от  $\theta = 45^\circ$  наблюдается для кристаллов CTGS: наибольшее отклонение соответствует  $\theta(\lambda) = 46^\circ 1' 48''$  в максимуме полосы поглощения

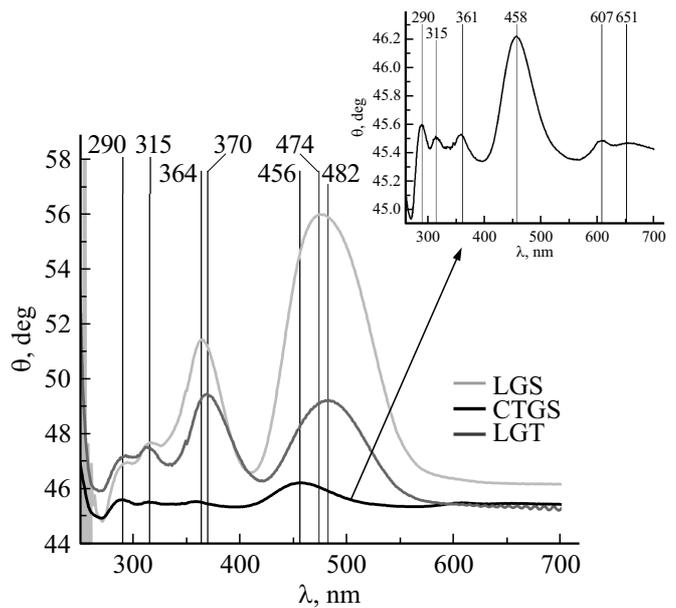


Рис. 3. Спектральные зависимости углов дипольного момента перехода кристаллов LGS, LGT, CTGS.

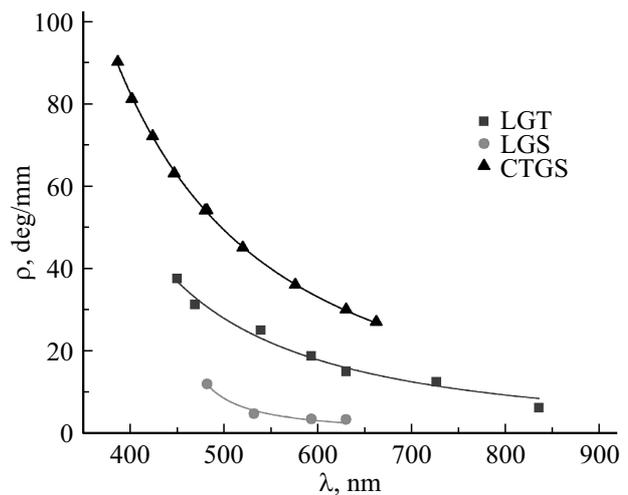


Рис. 4. Дисперсионные зависимости углов вращения плоскости поляризации кристаллов LGS (кружки), LGT (квадраты) и CTGS (треугольники). Сплошными кривыми изображены аппроксимационные зависимости, вычисленные по уравнению Вышина.

при  $\sim 458 \text{ nm}$ . Наибольшее отклонение  $\theta(\lambda)$  от  $\theta = 45^\circ$  наблюдается в случае кристаллов LGS: значения  $\theta$  в исследованном диапазоне длин волн превышают  $46^\circ$ , а в максимуме наиболее выраженной полосы поглощения в области  $460\text{--}480 \text{ nm}$  угол  $\theta$  составляет  $55^\circ 59' 11''$ . Следовательно, в исследованном диапазоне длин волн наибольшая разупорядоченность векторов  $\mathbf{M}$  наблюдается в кристаллах LGS, а наименьшая — в кристаллах CTGS.

Удельный угол вращения плоскости поляризации измерялся двумя методами на образцах в виде кубов

**Таблица 2.** Константы аппроксимационного уравнения Вышина для удельного вращения плоскости поляризации  $\rho$

Кристалл	$K_{V1}$ , degree·nm	$K_{V2}$ , degree·nm	$\lambda_{V1}$ , nm	$\lambda_{V2}$ , nm
LGS	1	533516.364	1	432.91261
LGT	1	$5.44021 \cdot 10^6$	1	234.56992
CTGS	1	$1.10263 \cdot 10^7$	1	162.57495

при распространении света вдоль оси 3-го порядка. Результаты представлены на рис. 4. Полученные значения удельного вращения плоскости поляризации кристаллов LGS, LGT и CTGS хорошо согласуются с представленными в работах [38,42,43,47,48]. Оптические эффекты в кристаллах обуславливаются как симметрией или структурой кристаллов, так и структурой комплексов, формирующих кристалл [49,50]. В зависимости от того, чем преимущественно определяется вращательная способность кристалла (структурой формирующих его комплексов или структурой самого кристалла), дисперсия оптической активности описывается [49] соответственно формулами Друде (7) или Чандрасекара (8):

$$\rho = \frac{K_D}{(\lambda^2 - \lambda_D^2)}, \quad (7)$$

$$\rho = \frac{K_C \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_C^2)^2}, \quad (8)$$

где  $K_D$ ,  $K_C$  — константы;  $\lambda_D$ ,  $\lambda_C$  — характеристические длины волн полос.

В нашем случае для аппроксимации полученных значений  $\rho$  наилучшим образом подошло уравнение Вышина [49,51]:

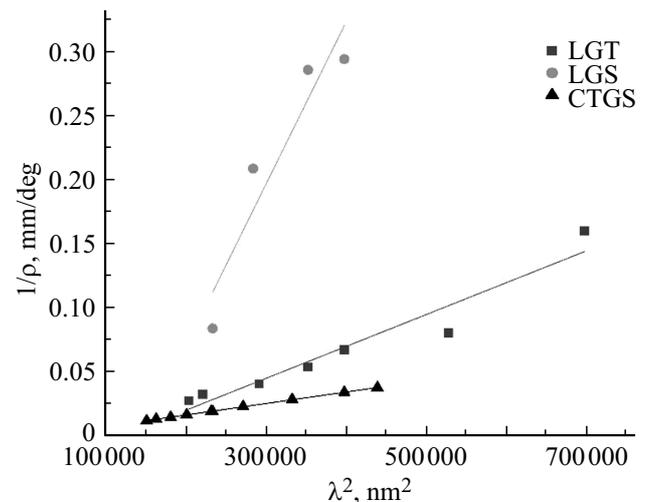
$$\rho = \frac{K_{V1} \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_{V1}^2)^2} + \frac{K_{V2}}{(\lambda^2 - \lambda_{V2}^2)^2}, \quad (9)$$

где  $K_{V1}$ ,  $K_{V2}$  — константы;  $\lambda_{V1}$ ,  $\lambda_{V2}$  — характеристические длины волн. Первый член уравнения (9) характеризует оптическую активность, возникающую за счет структуры кристалла, а второй — за счет структуры комплексов, формирующих кристалл. Следовательно, в случае кристаллов семейства лангасита вклад во вращение плоскости поляризации вносят как структура самого кристалла, так и структура комплексов. Вычисленные значения параметров по уравнению (9) представлены в табл. 2.

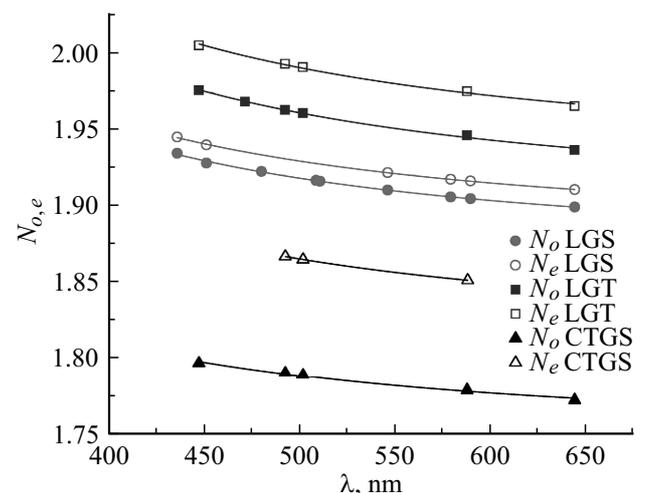
Исследование удельного вращения плоскости поляризации позволяет оценить структурное совершенство кристаллов [50,52]. В соответствии с теорией Кизеля [50,52] зависимость, описанная модифицированной формулой Друде

$$1/\rho = A\lambda^2 + \lambda_0, \quad (10)$$

где  $A$  — константа,  $\lambda_0$  — характеристическая длина волны, должна иметь линейный характер в случае иде-



**Рис. 5.** Зависимости обратного удельного вращения плоскости поляризации от квадрата длины волны кристаллов LGS (кружки), LGT (квадраты) и CTGS (треугольники). Сплошными кривыми изображены линейные аппроксимации.



**Рис. 6.** Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления кристаллов LGS (кружки), LGT (квадраты) и CTGS (треугольники). Сплошными кривыми изображены аппроксимационные зависимости, вычисленные по уравнению Зельмейера.

ального кристалла. Отклонения от линейности свидетельствуют о разупорядоченности и наличии дефектов кристаллической структуры. Зависимости, построенные в соответствии с формулой (10), и их линейные аппроксимации представлены на рис. 5.

Остаточная сумма квадратов  $\sigma$ , mm/degree, характеризующая несоответствие между экспериментальными данными и линейной зависимостью, составляет для LGS  $\sigma = 3.1 \cdot 10^{-3}$ , для LGT  $\sigma = 8.4 \cdot 10^{-4}$ , для CTGS  $\sigma = 1.5 \cdot 10^{-7}$ . Следовательно, наибольшее отклонение от линейной зависимости наблюдается для кристаллов LGS, а наименьшее — для CTGS.

**Таблица 3.** Константы аппроксимационного уравнения Зельмейера для коэффициентов преломления  $N_o$  и  $N_e$

Параметры	LGS		LGT		CTGS	
	$N_o$	$N_e$	$N_o$	$N_e$	$N_o$	$N_e$
$M_{o,e}$	2.505	2.550	2.629	2.736	2.071	2.299
$\lambda_{o,e}$	127.2	125.6	137.5	137.5	119.6	133.9

Для полного описания оптических свойств образцов LGS, LGT, CTGS нами измерялись их коэффициенты преломления [53] методом призмы на гониометроспектрометре ГС-2. Результаты представлены на рис. 6. Полученные коэффициенты преломления кристаллов LGS, LGT и CTGS хорошо согласуются с представленными в работах [2,54–56]. Наибольшие коэффициенты преломления отвечают кристаллам LGT, наименьшие — кристаллам CTGS.

Известно много уравнений для аппроксимации измеренных коэффициентов преломления [57]. Однако, как правило [18,42], для аппроксимации коэффициентов преломления кристаллов семейства лангасита используется модифицированное уравнение Зельмейера, которое и было использовано в данной работе,

$$N_{o,e}^2 - 1 = \frac{M_{o,e}\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{o,e}^2}, \quad (11)$$

где  $M_{o,e}$  — константа,  $\lambda_{o,e}$  — характеристическая длина волны. Построенные дисперсионные зависимости представлены на рис. 6, а параметры уравнения Зельмейера — в табл. 3.

Значение двулучепреломления  $\Delta = |N_o - N_e|$  оценивалось на стандартной длине волны желтой спектральной линии натрия  $\lambda_{Na} = 589.3 \text{ nm}$  и составило  $\Delta_{LGS} = 0.0112$ ,  $\Delta_{LGT} = 0.0295$ ,  $\Delta_{CTGS} = 0.0772$ . Полученные результаты свидетельствуют, что кристаллы CTGS обладают наибольшим двулучепреломлением, а кристаллы LGS — наименьшим.

## Заключение

Кристаллы  $La_3Ga_5SiO_{14}$ ,  $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ ,  $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$  выращены в атмосфере аргона с кислородом. Оптические свойства кристаллов исследованы в ближней УФ и видимой областях спектра 200–800 nm.

Методом спектrophотометрии получены спектральные зависимости коэффициентов пропускания в поляризованном свете для обыкновенной и необыкновенной волн —  $T_o$  и  $T_e$  соответственно. В ближней УФ и видимой областях спектра для всех кристаллов наблюдается ярко выраженные полосы поглощения при  $\lambda_{max} \sim 290 \text{ nm}$ , в области  $\lambda_{max} \sim 360\text{--}370 \text{ nm}$  и  $\lambda_{max} \sim 460\text{--}480 \text{ nm}$ . Показано, что в максимумах полос

поглощения интенсивность поглощения необыкновенной волны больше, чем обыкновенной.

На основании измеренных спектральных зависимостей  $T_o$  и  $T_e$  впервые для данных кристаллов рассчитаны и построены дисперсионные зависимости углов отклонения моментов дипольного перехода  $\theta(\lambda)$ . Показано, что построение подобных зависимостей позволяет выявить полосы поглощения, слабо заметные на спектральных зависимостях коэффициентов пропускания и поглощения, и оценить степень упорядоченности кристалла по отклонению значения  $\theta(\lambda)$  от  $\theta = 45^\circ$ , соответствующему идеальному упорядоченному кристаллу. Анализ построенных зависимостей  $\theta(\lambda)$  показал, что в исследованном диапазоне спектра наименьшим отклонением от  $\theta = 45^\circ$  характеризуется  $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ , а наибольшим —  $La_3Ga_5SiO_{14}$ .

Спектрофотометрическим интерференционным методом в поляризованном свете получены коэффициенты удельного вращения плоскости поляризации  $\rho$ . Наибольшей величиной  $\rho$  характеризуется кристалл  $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ , а наименьшей —  $La_3Ga_5SiO_{14}$ . Полученные значения наилучшим образом аппроксимируются уравнением Вышина. Это свидетельствует о том, что во вращательную способность данных кристаллов вносят вклад как симметрия самого кристалла, так и симметрия формирующих их комплексов. Построены зависимости по модифицированной формуле Друде вида  $1/\rho = f(\lambda^2)$ , которые должны иметь линейный характер в случае идеального кристалла. Показано, что наименьшее отклонение этой зависимости от линейной наблюдается в случае  $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ , а наибольшее — в случае  $La_3Ga_5SiO_{14}$ .

Методом призмы измерены величины коэффициентов преломления  $N_o$  и  $N_e$ . Все исследованные кристаллы являются оптически положительными. Наибольшими коэффициентами преломления обладают кристаллы  $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ , наименьшими — кристаллы  $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ . Полученные значения аппроксимированы уравнением Зельмейера. Значение двулучепреломления оценивалось на стандартной длине волны желтой спектральной линии натрия  $\lambda_{Na} = 589.3 \text{ nm}$  и составило  $\Delta_{LGS} = 0.0112$ ,  $\Delta_{LGT} = 0.0295$ ,  $\Delta_{CTGS} = 0.0772$ . Наибольшим двулучепреломлением характеризуются кристаллы  $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ , а наименьшим — кристаллы  $La_3Ga_5SiO_{14}$ .

## Благодарности

Авторы благодарны компании ОА „ФОМОС-МАТЕРИАЛЫ“ за образцы кристаллов, предоставленные для исследований.

## Финансирование работы

Исследования проводились при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам FSME-2023-0003.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Б.В. Милль, А.В. Буташи, Г.Г. Ходжабаган, Е.А. Белоконева, Н.В. Белов. ДАН СССР, **264** (6), 1385 (1982).
- [2] A.A. Kaminskii, B.V. Mill, G.G. Khodzhabyan, A.F. Konstantinova, A.I. Okorochkov, I.M. Silvestrova. Phys. Stat. Sol. (a), **80**, 387 (1983). DOI: 10.1002/pssa.2210800142
- [3] *Физика и спектроскопия лазерных кристаллов* (Наука, Москва, 1986).
- [4] С.А. Пикин, И.С. Любути, А.П. Дудка. Кристаллография, **60** (5), 794 (2015). DOI: 10.7868/S0023476115050070 [S.A. Pikin, I.S. Lyubutin, A.P. Dudka. Crystallography Reports, **60** (5), 729 (2015). DOI: 10.1134/S1063774515050077].
- [5] А.П. Дудка. Кристаллография, **61**(2), 209 (2016). DOI: 10.7868/S0023476116020077 [A.P. Dudka. Crystallography Reports, **61** (2), 187 (2016), DOI: 10.1134/S1063774516020073].
- [6] J. Schreuer, C. Thybaut, M. Prestat, J. Stade, E. Haussuhl. IEEE Symposium on Ultrasonics, (1), 196 (2003). DOI: 10.1109/ULTSYM.2003.1293387
- [7] Б.В. Милль, З.А. Казей, Д.М. Цымбаренко. Журн. неорг. химии, **63** (10), 1266 (2018). DOI: 10.1134/S0044457X18100136 [B.V. Mill', Z.A. Kazei, D.M. Tsybarenko. Russ. J. Inorg. Chem., **63** (10), 1283 (2018). DOI: 10.1134/S0036023618100133].
- [8] В.А. Дороговин, С.Ю. Степанов, Г.В. Семенович, А.В. Дубовский, И.М. Филиппов, Ю.П. Буглов, Г.К. Данилова. 2000 IEEE/EIA Int. Freq. Cont. Symp. Exhib., **195** (2000). DOI: 10.1109/FREQ.2000.887353
- [9] B.V. Mill', Yu.V. Pisarevsky, E.L. Belokoneva. 1999 Joint meeting EFTF–IEEE IFCS, 829 (1999). DOI: 10.1109/FREQ.1999.841433
- [10] А.П. Дудка. Кристаллография, **62** (2), 202 (2017). DOI: 10.7868/S0023476117020102 [A.P. Dudka. Crystallography Reports, **62** (2), 195 (2017). DOI: 10.1134/S1063774517020109].
- [11] А.П. Дудка, В.П. Милль, Ю.В. Писаревский. Кристаллография, **54** (4), 599 (2009) [A.P. Dudka, B.V. Mill, Y.V. Pisarevsky. Crystallography Reports, **54** (4), 558 (2009). DOI: 10.1134/S106377450904004X].
- [12] H. Takeda, K. Sugiyama, K. Inaba, K. Shimamura, T. Fukuda. Jpn. J. Appl. Phys., **36** (7B), 919 (1997). DOI: 10.1143/jjap.36.L919
- [13] M. Alani, N. Batis, T. Laroche, A. Nehari, H. Cabane, K. Lebbou, J.J. Boy. Opt. Mater., **65**, 99 (2017). DOI: 10.1016/j.optmat.2016.09.072
- [14] Z.-M. Wang, W.-T. Yu, D.-R. Yuan, X.-Q. Wang, G. Xue, X.-Z. Shi, D. Xu, M.-K. Lu. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, **389** (2003). DOI: 10.1524/ncrs.2003.218.jg.421
- [15] О.А. Бузанов, Е.В. Забелина, Н.С. Козлова. Кристаллография, **52** (4), 690 (2007). [O.A. Buzanov, E.V. Zabelina, N.S. Kozlova. Crystallography Reports, **52** (4), 691 (2007). DOI: 10.1134/S1063774507040177].
- [16] О.А. Бузанов, Н.С. Козлова, Е.В. Забелина, А.П. Козлова, Н.А. Симинел. Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники, (1), 14 (2010).
- [17] H. Kawanaka, H. Takeda, K. Shimamura, T. Fukuda. J. Crystal Growth., **183**, 274 (1998). DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00481-8
- [18] Е.В. Забелина. Неоднородности в кристаллах лантангаллиевого танталата и их влияние на оптические свойства. Автореф. канд. дис. (НИТУ „МИСиС“, М., 2018). URL: <https://misis.ru/science/dissertations/2018/3392/>
- [19] А.В. Шубников. Основы оптической кристаллографии (Изд-во АН СССР, М., 1959).
- [20] А.А. Каминский. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов (Наука, М., 1986).
- [21] Б.В. Гринев, М.Ф. Дубовик, А.В. Толмачев. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений (Институт монокристаллов, Харьков, 2002).
- [22] E. Boursier, P. Segonds, B. Boulanger, C. Félix, J. Debray, D. Jegouso, B. Ménaert, D. Roshchupkin, I. Shoji. Opt. Lett., **39** (13), 4033 (2014). DOI: 10.1364/OL.39.004033
- [23] Y. Futami, T. Yanagida, Y. Fujimoto, V. Jary, J. Pejchal, Y. Yokota, M. Kikuchi, M. Nikl, A. Yoshikawa. Opt. Mater., **34**, 1513 (2012). DOI: 10.1016/j.optmat.2012.02.046
- [24] Е.Н. Доморошина, Г.М. Кузьмичева, В.Б. Рыбаков, А.Б. Дубовский, Е.В. Тюнина, С.Ю. Степанов. Перспективные материалы. Материалы квантовой электроники и фотоники, **4**, 17 (2004).
- [25] B. Boutahraoui, A. Nehari, J. Boy, X. Vacheret, M. Allani, H. Cabane, M. Dumortier, M. Derbal, K. Lebbou. Opt. Mater., **65**, 103 (2017). DOI: 10.1016/j.optmat.2016.09.018
- [26] T. Taishi, T. Hayashi, N. Bamba, Y. Ohno, I. Yonenaga, W. Hoshikawa. Physica B: Cond. Matt., **401–402**, 437 (2007). DOI: 10.1016/j.physb.2007.08.206
- [27] Y. Yokota, M. Sato, Y. Futami, K. Tota, T. Yanagida, K. Onodera, A. Yoshikawa. J. Crystal Growth., **352**, 147 (2012). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.01.012
- [28] M.F. Dubovik, R.A. Katrunov, T.I. Korshikova. IEEE Int. Frequency Control Symposium, **95**, 638 (1995). DOI: 10.1109/FREQ.1995.484065
- [29] А.В. Буташи, В.А. Федоров, В.Ф. Мещеряков, В.С. Мионов, Л.Г. Шилин, О.А. Бузанов, А.Н. Забелин, С.А. Сахаров. Тез. докл. XIII НКРК (М., 2008), 532 с.
- [30] L. Gheorghe, S. Georgescu. 2002 IEEE Ultrasonics symposium, **1**, 965 (2002). DOI: 10.1109/ULTSYM.2002.1193556
- [31] H. Kong, J. Wang, H. Zhang, X. Yin, S. Zhang, Y. Liu, X. Cheng, L. Gao, X. Hu, M. Jiang. J. Crystal Growth, **254**, 360 (2003). DOI: 10.1016/S0022-0248(03)01106-0
- [32] J. Wang, X. Yin, S. Zhang, Y. Kong, Y. Zhang, X. Hu, M. Jiang. Opt. Mater., **23**, 393 (2003). DOI: 10.1016/S0925-3467(02)00325-7
- [33] Z. Wang, D. Yuan, L. Pan, P. Zhang, X. Cheng, M. Zhao, Z. Li, X. Duan, Z. Chen, S. Guo, D. Xu, M. Lu. Opt. Mater., **23**, 471 (2003). DOI: 10.1016/S0925-3467(02)00341-5
- [34] B. Law, J.R.G. Appleby, K. Shimamura, H. Takeda, T. Kohno, T. Fukuda. J. Crystal Growth, **163**, 388 (1996). DOI: 10.1016/0022-0248(95)01002-5
- [35] X. Fu, E.G. Villora, Y. Matsushita, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Shimamura, N. Ohashi. J. Ceramic Society Japan, **124** (5), 523 (2016). DOI: 10.2109/jcersj.2.15293
- [36] F. Chen, F. Yu, S. Hou, Y. Liu, Y. Zhou, X. Shi, H. Wang, Z. Wang, X. Zhao. Cryst. Eng. Comm., **16**, 10286 (2014). DOI: 10.1039/C4CE01740D
- [37] X. Shi, D. Yuan, A. Wei, Z. Wang, B. Wang. Mater. Res. Bull., **41** (6), 1052 (2006). DOI: 10.1016/j.materresbull.2005.11.019

- [38] A. Wei, B. Wang, H. Qi, D. Yuan. *Cryst. Res. Technol.*, **41** (4), 371 (2006). DOI: 10.1002/crat.200510589
- [39] О.А. Бузанов, Н.С. Козлова, Д.А. Спасский, Е.В. Забелина, А.П. Козлова, Н.А. Симинел. В сб. *Сборник научных статей II Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур»* (Курск, 2015), с. 82–87.
- [40] Н.С. Козлова, О.А. Бузанов, Е.В. Забелина, А.П. Козлова, М.Б. Быкова. *Кристаллография*, **61** (2), 284 (2016). [N.S. Kozlova, O.A. Buzanov, E.V. Zabelina, A.P. Kozlova, M.B. Bykova. *Crystallography Reports*, **61** (2), 275 (2016). DOI: 10.1134/S1063774516020103].
- [41] N.S. Kozlova, Zh.A. Goreeva, E.V. Zabelina. 2nd Int. Ural Conf. on Measurements, UralCon, (15) 2017. DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120681
- [42] К.А. Калдыбаев, А.Ф. Константинова, З.Б. Перекалина. *Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов* (Институт социально-экономических и производственно-экологических проблем инвестирования, М., 2000).
- [43] R.V. Heimann, M. Hengst, M. Rossberg, J. Bohm. *Phys. St. Sol. (a), Appl. Res.*, **195** (2), 468 (2003). DOI: 10.1002/pssa.200305950
- [44] Z. Wang, D. Yuan, A. Wei, H. Qi, X. Shi, D. Xu, M. Lu. *J. Crystal Growth*, **263** (1–4), 389 (2004). DOI 10.1016/j.jcrysgro.2003.11.098
- [45] *Молекулярная спектроскопия: основы теории и практика* (Инфра-М, М., 2018).
- [46] Д. Мецлер. *Биохимия. Химические реакции в живой клетке* (Мир, М., 1980).
- [47] J. Bohm, R.V. Heimann, M. Hengst, R. Roewer, J. Schindler. *J. Crystal Growth*, **204** (1–2), 128 (1999). DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00186-4
- [48] А.Ф. Константинова, К.А. Калдыбаев, З.Б. Перекалина, В.П. Орехова. *Кристаллография*, **47** (3), 527 (2002).
- [49] А.Ф. Константинова, Б.Н. Гречушников, Б.В. Бокуть, Е.Г. Валяшко. *Оптические свойства кристаллов* (Навука і тэхніка, Минск, 1995).
- [50] В.А. Кизель, В.И. Бурков. *Гиротропия кристаллов* (Наука, М., 1980).
- [51] V. Vyšín, V. Janků. *Opt. Commun.*, **3** (5), 305 (1971).
- [52] T. Dimov, Zh. Bunzarov, I. Iliev, P. Petkova, Y. Tzoukrovski. *J. Physics: Conf. Ser.*, **253**, 012080 (2010). DOI: 10.1088/1742-6596/253/1/012080
- [53] Е.В. Забелина, Н.С. Козлова, Ж.А. Гореева, В.М. Касимова. *Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники*, **22** (3), 168 (2019). DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-168-178 [E.V. Zabelina, N.S. Kozlova, Zh.A. Goreeva, V.M. Kasimova. *Russian Microelectronics*, **48** (8), 617 (2020). DOI: 10.1134/S1063739720080120].
- [54] R. Komatsu, T. Sugawara, S. Uda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (9S), 6159 (1997). DOI 10.1143/JJAP.36.6159
- [55] J. Stade, L. Bohaty, M. Hengst, R.V. Heimann. *Cryst. Res. Technol.*, **10** (37), 1113 (2002). DOI: 10.1002/1521-4079(200210)37:10<1113::AID-CRAT1113>3.0.CO;2-E
- [56] F. Chen, F. Yu, S. Hou, Y. Liu, Y. Zhou, X. Shi, H. Wang, Zh. Wang, X. Zhao. *Cryst. Eng. Comm.*, **16**, 10286 (2014). DOI: 10.1039/c4ce01740d
- [57] D. Stephenson. *Modeling variation in the refractive index of optical glasses*. Thesis (Rochester Institute of Technology, Rochester, 1990). URL: <https://scholarworks.rit.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=3805&context=theses>