

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. Забелина¹, Н.С. Козлова¹, О.А. Бузанов²

¹ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, 119049 Москва, Россия

² 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 ρ . 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

использующихся 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 ∞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 α [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 ρ 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 ρ 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 α . Удельное вращение плоскости поляризации ρ рассчитывают путем деления полученного угла полного погасания α на толщину

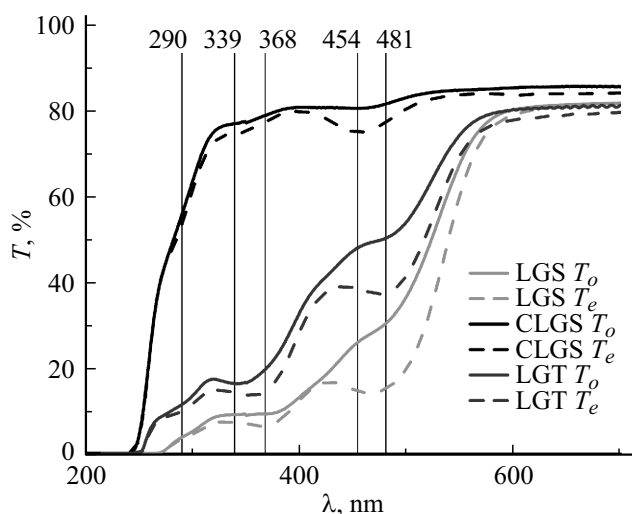


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания образцов LGS, LGT и CTGS в поляризованном свете.

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° .

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 $\lambda_{\max} \sim 360\text{--}370$ nm и $\lambda_{\max} \sim 460\text{--}480$ nm. Полученные результаты согласуются с результатами, представленными в работах [22,25,32]. Природа двух первых полос не установлена, третья полоса в области $\lambda_{\max} \sim 460\text{--}480$ 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 θ . Практическое значение имеет ориентации векторов дипольного момента θ [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} ,

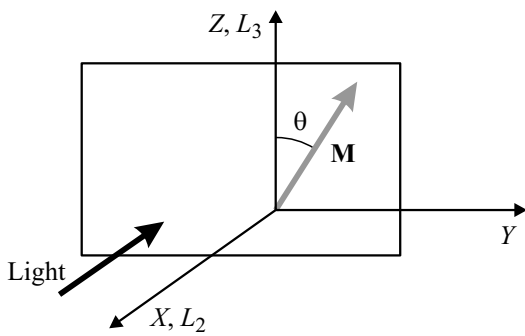


Рис. 2. Система координат в образце.

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 θ — 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 θ 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 θ ; спектральные зависимости θ представлены на рис. 3. Пики на спектральных зависимостях θ 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

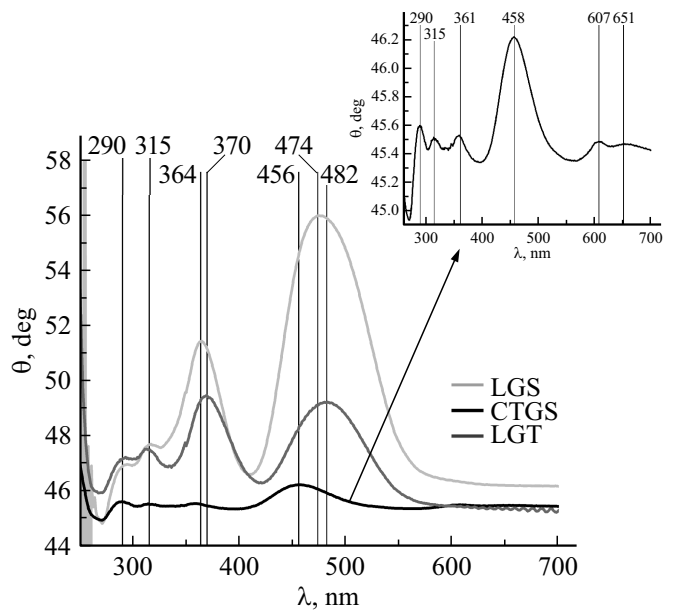


Рис. 3. Спектральные зависимости углов дипольного момента перехода кристаллов LGS, LGT, CTGS.

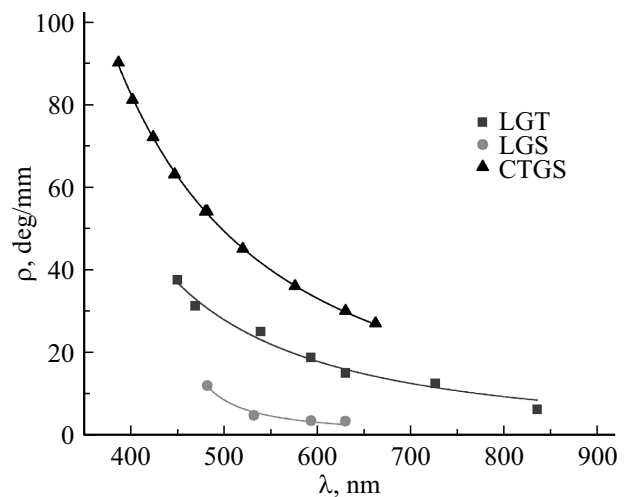


Рис. 4. Дисперсионные зависимости углов вращения плоскости поляризации кристаллов LGS (кружки), LGT (квадраты) и CTGS (треугольники). Сплошными кривыми изображены аппроксимационные зависимости, вычисленные по уравнению Вышина.

при $\sim 458 \text{ nm}$. Наибольшее отклонение $\theta(\lambda)$ от $\theta = 45^\circ$ наблюдается в случае кристаллов LGS: значения θ в исследованном диапазоне длин волн превышают 46° , а в максимуме наиболее выраженной полосы поглощения в области $460\text{--}480 \text{ nm}$ угол θ 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 ρ

Кристалл	K_{V1} , degree·nm	K_{V2} , degree·nm	λ_{V1} , nm	λ_{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; λ_D , λ_C — характеристические длины волн полос.

В нашем случае для аппроксимации полученных значений ρ 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; λ_{V1} , λ_{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, λ_0 — характеристическая длина волны, должна иметь линейный характер в случае иде-

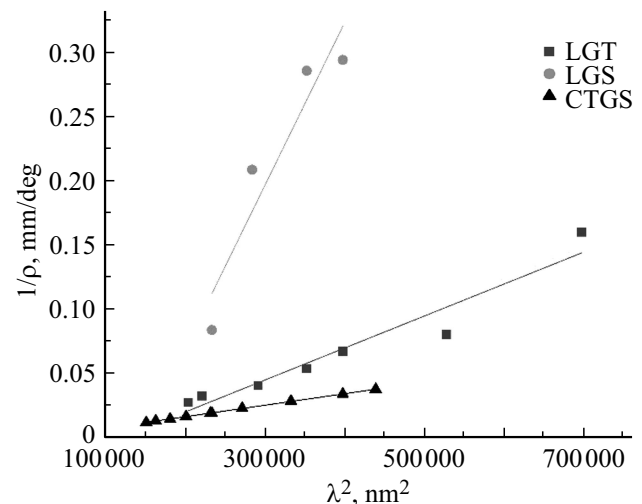


Рис. 5. Зависимости обратного удельного вращения плоскости поляризации от квадрата длины волны кристаллов LGS (кружки), LGT (квадраты) и CTGS (треугольники). Сплошными кривыми изображены линейные аппроксимации.

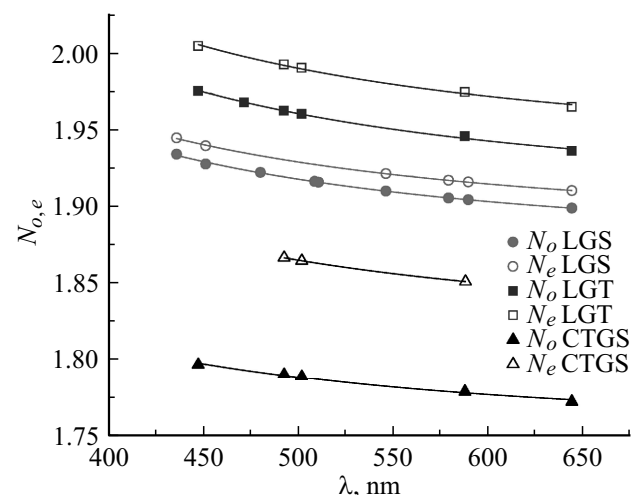


Рис. 6. Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления кристаллов LGS (кружки), LGT (квадраты) и CTGS (треугольники). Сплошными кривыми изображены аппроксимационные зависимости, вычисленные по уравнению Зельмейера.

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 σ , 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,

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

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 ρ . Наибольшей величиной ρ 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] А.А. 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. Tymbarenko. Russ. J. Inorg. Chem., **63** (10), 1283 (2018). DOI: 10.1134/S0036023618100133].
- [8] В.А. Dorogovin, S.Yu. Stepanov, G.V. Semenkovich, A.B. Doubovski, I.M. Philippov, Yu.P. Buglov, G.K. Danilova. 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>