

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 535.544, 535.56, 548.736

Посвящается памяти А.М. Балбашова

### ИЗМЕРЕНИЕ И РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА $Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$ , $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ , $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ И СВЯЗЬ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ С ОСОБЕННОСТЯМИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2022 г. А. Ф. Константинова<sup>1</sup>, Т. Г. Головина<sup>1,\*</sup>, А. П. Дудка<sup>1</sup>, И. О. Горячук<sup>2</sup>, В. И. Соколов<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> Институт фотонных технологий ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 14.06.2022 г.

После доработки 23.06.2022 г.

Принята к публикации 23.06.2022 г.

Исследованы оптические свойства монокристаллов  $Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$ ,  $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$  и  $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$  — перспективных мультиферроиков из семейства лангасита (пр. гр.  $P321$ ,  $Z = 1$ ). Кристаллы выращены методом бестигельной зонной плавки. Проведено сравнение измеренных и рассчитанных показателей преломления данных кристаллов. Выполнен расчет параметров оптической активности по структурным данным. Проведен сравнительный анализ атомных структур по данным прецизионного рентгеноструктурного анализа. Определена корреляция структурных особенностей и оптических свойств кристаллов.

DOI: 10.31857/S0023476122060145

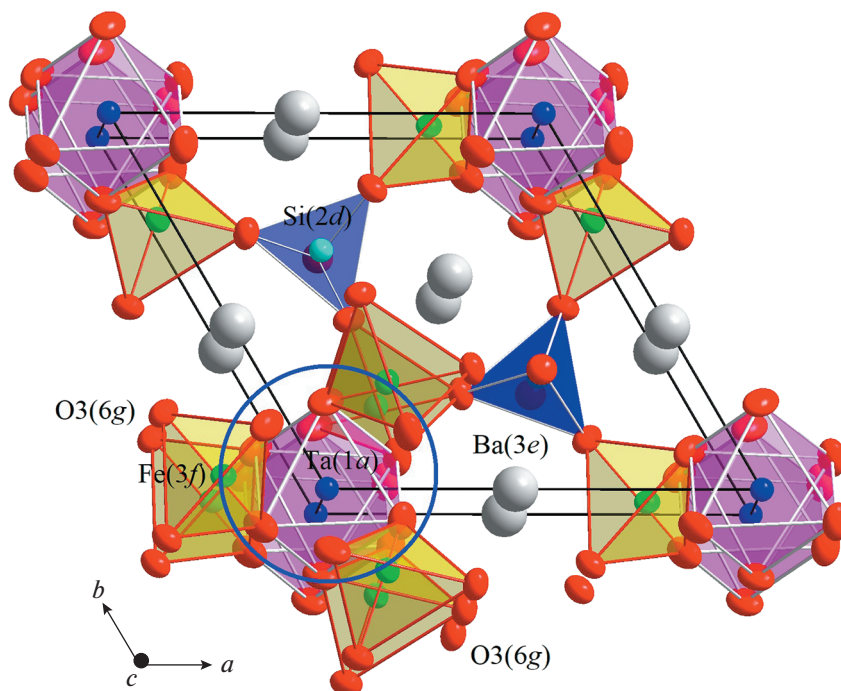
#### ВВЕДЕНИЕ

Семейство лангасита получило свое название по аббревиатуре кристалла  $La_3Ga_5SiO_{14}$ , который, в свою очередь, относится к структурному типу  $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$  (пр. гр.  $P321$ ,  $Z = 1$ ) [1, 2]. С учетом атомных позиций формулу лангаситов с катионами  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  можно записать в виде  $[A(3e)]_3[B(1a)][C(3f)]_3[D(2d)]_2[O1(2d)]_2[O2(6g)]_6[O3(6g)]_6$ . Лангаситы привлекли огромное внимание исследователей благодаря своим уникальным пьезоэлектрическим и нелинейным оптическим свойствам [3]. Возможность изоморфного замещения катионов в различных структурных позициях позволила синтезировать множество соединений этого семейства с разнообразными физическими свойствами [4].

В последние годы большой интерес привлекли соединения семейства лангасита, содержащие магнитные катионы [5–7]. В частности, было обнаружено, что в лангаситах, содержащих ионы железа в позициях  $3f$ , наблюдается антиферромагнитное упорядочение с температурой Нееля  $T_N \sim 30$  К [8, 9]. Кроме того, при определенных условиях эти кристаллы проявляют электрическую поляризацию [10]. Одновременное наличие

электрического и магнитного параметров порядка делает такие кристаллы перспективными мультиферроиками [7]. Магнитоэлектрические эффекты наблюдаются только при температурах ниже температуры магнитного упорядочения  $T_N$ . Повышение  $T_N$  является одной из задач, важных для практических применений.

В цикле работ по исследованию структуры кристаллов семейства лангасита  $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$  [11] и  $Nd_3Ga_5SiO_{14}$  [12] выявлено, что структурной основой для возникновения хиральности кристаллов и проявления ими оптической активности является особое спиральное распределение (разупорядочение) электронной плотности. Широкое распределение локальных окружений атомов в соединении  $Nd_3Ga_5SiO_{14}$  подтверждено результатами исследования методом ядерного магнитного резонанса [13]. Далее гипотеза электронных спиралей использовалась для объяснения структурной причины проявления мультиферроидных свойств в случае трех кристаллов с магнитными ионами ( $Sr_3NbFe_3Si_2O_{14}$  (SNFS) [14],  $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$  (BNFS) [15] и  $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$  (BTFS) [16]) (рис. 1). Установлено, что магнитные моменты ионов железа в позициях  $3f$  формируют



**Рис. 1.** Хиральная структура железосодержащего лангасита  $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  при 95 К. Окружность указывает на расположение спирали электронной плотности.

спираль [7, 9]. Теоретическое описание спиральной магнитной структуры и условия существования мультиферроидных свойств в лангаситах представлены в [9]. В настоящее время железосодержащие кристаллы семейства лангасита активно исследуются [17–19].

В [20, 21] исследована связь оптических свойств кристаллов семейства лангасита со структурой, в том числе структурная основа хиральности и оптической активности этих кристаллов. При этом кристаллы, содержащие ионы Fe, в данных работах не исследовались.

Цель настоящей работы – исследование оптических свойств железосодержащих кристаллов семейства лангасита SNFS, BNFS, VTFS и нахождение связи этих свойств со структурой кристалла.

#### МЕТОДИКА ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Sr}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

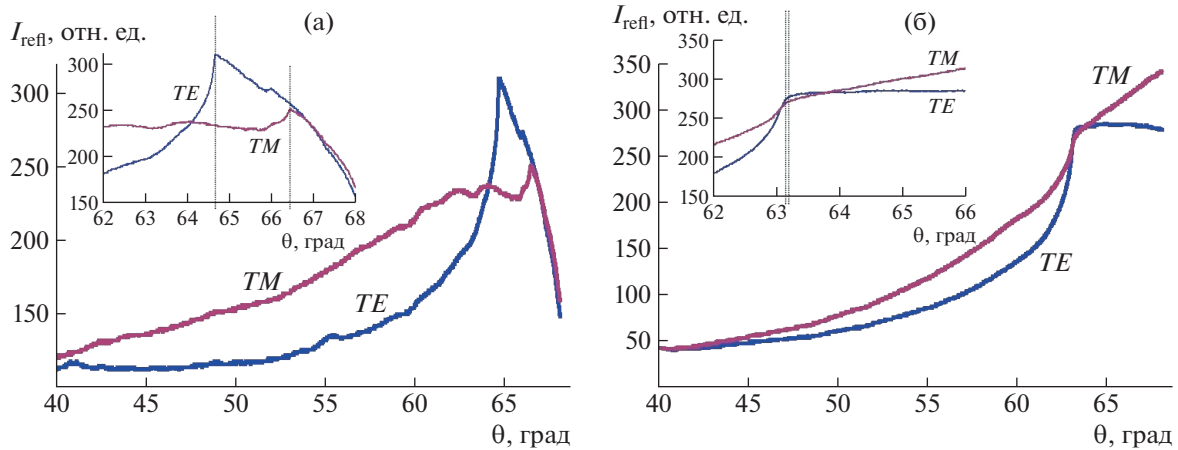
Выращивание монокристаллов лангаситов, содержащих сравнительно крупные ионы железа, является сложной задачей. Нет свидетельств, что это может быть сделано методом Чохральского, каким обычно выращивают кристаллы классических лангаситов без железа [22].

Исследуемые монокристаллы выращены А.М. Балбашовым из Национального исследова-

тельского университета “МЭИ” методом бестигельной зонной плавки на аппаратуре УРН-2-ЗП [23]. Рост осуществлялся на монокристаллическую затравку, вырезанную из монокристалла, выращенного на поликристаллическую затравку. Для обеспечения плавного расплавления поликристаллической заготовки она предварительно переплавлялась зонной плавкой на скорости 35 мм/ч в воздушной среде. Рост осуществлялся при давлении кислорода над расплавом 10 атм (SNFS), 15 атм (BNFS, VTFS). Отжиг кристалла проводился в процессе выращивания в течение 2 ч при температуре 1200°C (SNFS) и 1000°C (BNFS, VTFS), далее происходило плавное снижение температуры отжига в течение 5 ч. Скорость выращивания составляла 2–4 мм/ч для SNFS, 5–6 мм/ч для BNFS, 7–10 мм/ч для VTFS при вращении кристалла со скоростью 20 об./мин для SNFS, 40 об./мин для BNFS и VTFS, при вращении заготовки со скоростью 1 об./мин. Типичный размер полученных монокристаллов: диаметр – 5–6 мм для SNFS, 6–8 мм для BNFS и VTFS, длина – 40–50 мм для SNFS, 40–60 мм для BNFS и VTFS.

#### ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{Sr}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

Измерение показателей преломления кристаллов проведено рефрактометрическим мето-



**Рис. 2.** Графики зависимости интенсивности отраженного излучения  $I_{\text{refl}}$  от угла падения  $\theta$ , полученные на приборе призмного контакта для образцов  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$  (а) и  $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  (б) при двух ортогональных поляризациях зондирующего луча.

дом, который основан на явлении полного внутреннего отражения (ПВО) света [24]. Луч падает на границу раздела измерительной призмы и образца (показатели преломления  $N$  и  $n$  соответственно) со стороны призмы. Если угол падения  $\theta$  превышает критический угол  $\theta_{\text{cr}}$ , то наблюдается ПВО, т.е. прошедшая световая волна отсутствует. При этом показатель преломления образца определяется с учетом известного значения  $N$  согласно закону преломления Снеллиуса–Декарта:

$$n = N \sin(\theta_{\text{cr}}). \quad (1)$$

Величину  $\theta_{\text{cr}}$  определяли из графика зависимости интенсивности отраженного излучения  $I_{\text{refl}}$  от угла падения  $\theta$ : переход через критический угол ПВО сопровождается скачкообразным уменьшением  $I_{\text{refl}}$ .

Измерения  $I_{\text{refl}}(\theta)$  проводили на приборе призмного контакта Metricon 2010/М (Metricon Corporation) [25]. Основным элементом прибора является измерительная призма из материала с высоким показателем преломления ( $\text{ZrO}_2$ ,  $N = 2.147$  на длине волны  $\lambda = 632.8$  нм). Исследуемый образец приводится в оптический контакт с рабочей гранью измерительной призмы с помощью пневматического толкателя. Граница раздела призма–образец зондируется лазерным лучом со стороны призмы, величина  $I_{\text{refl}}$  измеряется кремниевым фотодетектором.

Прибор призмного контакта оснащен He–Ne-лазером 05-LHP-488 (Melles Griot) мощностью 0.9 мВт с диаметром пучка (по уровню  $1/e^2$ )  $d = 0.65$  мм ( $\pm 5\%$ ) и угловой расходимостью  $\delta = 1.24$  мрад. Падающий на рабочую грань призмы лазерный луч линейно поляризован либо перпендикулярно плоскости падения (TE), либо в плоскости падения (TM), что позволяет измерять по-

казатели преломления анизотропных образцов. Если исследуемая кристаллическая пластинка вырезана перпендикулярно своей оптической оси, то при TE- и TM-измерениях будут найдены соответственно  $n_o$  и  $n_e$  (главные показатели преломления кристалла).

Сначала были проведены измерения показателей преломления  $n_o$ ,  $n_e$  для образца лангата  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$  (LTG), вырезанного перпендикулярно оптической оси, и выполнено сравнение полученных результатов с данными [26–28]. После этого проведены измерения показателей преломления для трех образцов SNFS, BNFS, BTFS. На рис. 2 представлены типичные графики зависимости  $I_{\text{refl}}$  от угла падения  $\theta$ , полученные при изучении LTG (прозрачный кристалл) и BTFS (поглощающий кристалл). На вставках на данных рисунках показана область углов вблизи критического угла ПВО в увеличенном масштабе, а значения  $\theta_{\text{cr}}$ , найденные по графику, отмечены вертикальными чертами.

Отметим, что измерение показателя преломления образцов SNFS, BNFS, BTFS имеет ряд особенностей. Данные образцы непрозрачны для видимого излучения, что приводит к сглаживанию графика зависимости интенсивности отраженного излучения  $I_{\text{refl}}$  от угла падения вблизи критического угла и затрудняет определение значения данного угла (например, рис. 2б). Кроме того, все образцы имеют высокий показатель преломления. Измерения критического угла ПВО могут осуществляться для образцов-пластинок, только если их показатель преломления меньше, чем у измерительной призмы (т.е.  $n < N$ ). Так как показатель преломления измерительной призмы  $N = 2.147$  близок к показателям преломления кри-

**Таблица 1.** Экспериментальные и рассчитанные показатели преломления кристаллов  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ ,  $\text{Sr}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 

Образец	$\theta_{\text{cr}}(TE)$ , град	$\theta_{\text{cr}}(TM)$ , град	$n, TE$	$n, TM$	$n_{\text{ср}}$	$n_{\text{расч}}^{\text{и}}$	$n_{\text{расч}}^{\text{о}}$
LTG	64.639	66.417	1.9401 ( $n_o$ )	1.9677 ( $n_e$ )	1.9539	1.8217	1.9394
SNFS	62.508	62.56	1.9046	1.9055	1.9051	1.7286	1.9251
BNFS	64.74	64.66	1.9418	1.9404	1.9411	1.7426	1.9458
BTFS	63.164	63.185	1.9158	1.9162	1.9160	1.6450	1.9179

сталлов, выполненные измерения сделаны вблизи границы рабочего диапазона прибора (рис. 2).

Измерения проводили при двух ортогональных поляризациях падающего луча и для образцов различной ориентации. Результаты, усредненные по всем выполненным измерениям, приведены в табл. 1. В качестве погрешности взято стандартное отклонение: для  $\theta_{\text{cr}}$  –  $0.005^\circ$ – $0.09^\circ$ , для  $n$  –  $0.00008$ – $0.0015$ . Для образца LTG, вырезанного перпендикулярно оптической оси, полученные показатели преломления для  $TE$ - и  $TM$ -поляризации соответствуют значениям  $n_o$ ,  $n_e$ . Полученные значения для LTG хорошо согласуются (с точностью до третьего знака) с известными экспериментальными данными  $n_o = 1.9389$ ,  $n_e = 1.9646$  [26, 27]. Остальные кристаллы вырезаны под косым углом к оптической оси, вероятно, поэтому существенного различия в результатах  $TE$ - и  $TM$ -измерений для них не наблюдается (табл. 1). В качестве результата принимаются средние значения показателей преломления по всем измерениям.

#### РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ПАРАМЕТРОВ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КРИСТАЛЛОВ $\text{Sr}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

*Расчет показателей преломления методом молекулярных рефракций.* В [20] проведен расчет показателей преломления для некоторых кристаллов семейства лангасита. Но при этом не исследовались кристаллы данного семейства, содержащие Fe.

Расчет показателей преломления  $n$  кристаллов семейства лангасита проводили с использованием метода молекулярных рефракций по формуле [29]:

$$R = \frac{(n^2 - 1) M}{(n^2 + 2) D}, \quad (2)$$

где  $R$  – молекулярная рефракция,  $n$  – средний показатель преломления кристалла,  $M$  – молярная масса,  $D$  – плотность кристалла.

Величины рефракции  $R$  можно определить разными способами. Во-первых, можно посчитать величину  $R$  как сумму рефракций ионов:

$$R_{\text{BNFS}} = 3R_{\text{Ba}^{2+}} + R_{\text{Nb}^{5+}} + 3R_{\text{Fe}^{3+}} + 2R_{\text{Si}^{4+}} + 14R_{\text{O}^{2-}}. \quad (3)$$

Для расчетов использовали значения кристаллических ионных рефракций, приведенные в [29]. Полученные величины  $n_{\text{расч}}^{\text{и}}$  приведены в табл. 1, где также даны экспериментальные показатели преломления. Видно, что полученные значения показателей преломления сильно занижены, особенно это касается кристаллов, содержащих Fe. Во-вторых, можно рассчитать рефракцию исследуемых кристаллов, разбивая формулу на простые “фрагменты”, например:

$$R_{\text{BNFS}} = 3R_{\text{BaO}} + \frac{1}{2}R_{\text{Nb}_2\text{O}_5} + \frac{3}{2}R_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 2R_{\text{SiO}_2}. \quad (4)$$

Рефракции “фрагментов”, представляющих собой простые оксиды, взяты из [29]. Результаты расчетов этим способом ( $n_{\text{расч}}^{\text{о}}$ ) гораздо лучше сходятся с экспериментом, чем при расчете через ионные рефракции (табл. 1).

*Расчет показателей преломления и вращения плоскости поляризации света по структурным данным.* Взаимосвязь между структурой и оптической активностью может быть выявлена расчетным путем. Для этого проведен расчет показателей преломления  $n_o$ ,  $n_e$  и вращения плоскости поляризации света  $\rho$  исследуемых кристаллов по программе WinOptAct [30]. Чтобы применить данную программу, нужно знать атомную структуру исследуемого кристалла (сорта атомов, их координаты и анизотропные параметры атомных смещений для соответствующей абсолютной конфигурации). Используя эти данные и варьируя поляризуемость ионов, можно приблизительно рассчитать величины  $n_o$ ,  $n_e$  и  $\rho$ . Так как решение, получаемое при расчете по WinOptAct, сильно зависит от поляризуемостей ионов, которые неизвестны, при расчете необходимо на что-то ориентироваться. В данном случае из известных данных есть только средний показатель преломления. В качестве основы для расчета параметров кристаллов SNFS, BNFS, BTFS взяты поляризуемости ионов, полученные в [21] при оценке показателей преломления и оптической активности для кристаллов  $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ba}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ . Поляризуемость ионов Fe подбиралась, а поляризуемости остальных ионов меня-

**Таблица 2.** Расчет показателей преломления и оптической активности кристаллов  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ ,  $\text{Sr}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  по программе WinOptAct при длине волны  $\lambda = 632.8$  нм

Состав	Поляризуемости ионов		Эксп. $n_{\text{cp}}$	Расчет $n_o, n_e$ , WinOptAct	Расчет $\rho$ , град/мм
LTG	$\alpha(\text{La}, 3e) = 2.25$ $\alpha(\text{Ga}1, 2d) = 1.35$ $\alpha(\text{Ga}2, 3f) = 0.84$ $\alpha(\text{Ga}3, 1a) = 0.88$	$\alpha(\text{O}1, 2d) = 1.19$ $\alpha(\text{O}2, 6g) = 1.6$ $\alpha(\text{O}3, 6g) = 1.18$ $\alpha(\text{Ta}, 1a) = 0.3$	$n_o = 1.9401$ $n_e = 1.9677$	$n_o = 1.9385$ $n_e = 1.9643$	$\rho_{\parallel} = -14.6$ $\rho_{\perp} = 26.3$ (эксп. $\rho_{\parallel} = -14.6$ [32])
SNFS	$\alpha(\text{Sr}, 3e) = 3.1$ $\alpha(\text{Fe}, 3f) = 2.58$ $\alpha(\text{O}1, 2d) = 1.1$ $\alpha(\text{O}2, 6g) = 0.85$	$\alpha(\text{O}3, 6g) = 0.75$ $\alpha(\text{Si}, 2d) = 0.07$ $\alpha(\text{Nb}, 1a) = 0.2$	$n_{\text{cp}} = 1.9051$	$n_o = 1.8886$ $n_e = 1.9226$	$\rho_{\parallel} = -40.6$ $\rho_{\perp} = 26.1$
BNFS	$\alpha(\text{Ba}, 3e) = 3.6$ $\alpha(\text{Fe}, 3f) = 2.91$ $\alpha(\text{O}1, 2d) = 1.1$ $\alpha(\text{O}2, 6g) = 0.85$	$\alpha(\text{O}3, 6g) = 0.75$ $\alpha(\text{Si}, 2d) = 0.07$ $\alpha(\text{Nb}, 1a) = 0.19$	$n_{\text{cp}} = 1.9411$	$n_o = 1.9080$ $n_e = 1.9740$	$\rho_{\parallel} = -37.1$ $\rho_{\perp} = 33.2$
BTFS	$\alpha(\text{Ba}, 3e) = 3.4$ $\alpha(\text{Fe}, 3f) = 2.9$ $\alpha(\text{O}1, 2d) = 1.1$ $\alpha(\text{O}2, 6g) = 0.85$	$\alpha(\text{O}3, 6g) = 0.75$ $\alpha(\text{Si}, 2d) = 0.07$ $\alpha(\text{Ta}, 1a) = 0.23$	$n_{\text{cp}} = 1.9160$	$n_o = 1.8811$ $n_e = 1.9490$	$\rho_{\parallel} = -24.3$ $\rho_{\perp} = 23.7$

лись по возможности немного. Результат проверяли по среднему показателю преломления. Полученные величины приведены в табл. 2, где  $\rho_{\parallel}$  – вращение плоскости поляризации света при его распространении в направлении оптической оси, а  $\rho_{\perp}$  – соответствующая величина для направления, перпендикулярного к оптической оси (это было бы вращением плоскости поляризации света при отсутствии двупреломления) [31]. Также в табл. 2 приведены результаты расчета для кристалла LTG, для которого получено хорошее соответствие (с точностью до третьего знака) с известными величинами  $n_o, n_e$  и  $\rho_{\parallel}$  [27, 32].

Можно предположить, что кристаллы SNFS, BNFS, BTFS будут иметь большую оптическую активность, так как кристаллы такого же типа без Fe ( $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ) имеют большую оптическую активность [33, 34]. Это предположение подтверждается при расчете. Например, для  $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$   $\rho = -41$  град/мм [33], и для SNFS получается примерно столько же (табл. 2). Кроме того, видно, что величины  $\rho_{\parallel}$  и  $\rho_{\perp}$  имеют разные знаки: вдоль оптической оси имеет место правое вращение, перпендикулярно оптической оси – левое. Это наблюдается и в других кристаллах семейства лангасита, как показано в [21].

### СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ $\text{Sr}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

Для дифракционного исследования образцы кристаллов были обкатаны в эллипсоиды, форма

которых близка к сферической с диаметром 0.3–0.4 мм. Дифракционные эксперименты проведены при температурах 90 и 295 К на дифрактометре Xcalibur S с двумерным CCD-детектором (Rigaku Oxford Diffraction). Расчет интегральных интенсивностей из дифракционных картин проведен по программе CrysAlisPro вместо CrysAlis [35], для обработки данных и уточнения модели структуры использована программа ASTRA [36], для построения разностных синтезов Фурье – программа Jana2006 [37].

Хиральность, проявление оптической активности и мультиферроидных свойств кристаллами SNFS, BNFS и BTFS являются следствием общей структурной особенности, присущей всем лангаситам, а именно наличия спиралей электронной плотности, элементы которых относятся к атомам разных химических сортов и не связаны винтовой осью симметрии. Электронная плотность в кристаллах, “размазанная” около катионной позиции 3f и анионной позиции O3(6g), только имитирует тройную винтовую ось симметрии и формирует трехзаходную спираль вдоль оси c кристалла (рис. 3). Виток спирали завершается в пределах трех элементарных ячеек, ось спирали проходит через атом Nb(1a) или Ta(1a) в начале координат.

Степень распределения электронной плотности (“размазывание”) вдоль линии спирали (различие спиралей) зависит от химического состава кристаллов. Атомная геометрия железосодержащих лангаситов определяется каркасом из жестких Si(2d)-тетраэдров и менее жестких Fe(3f)-тетраэдров. При “постоянном” каркасе “размазы-

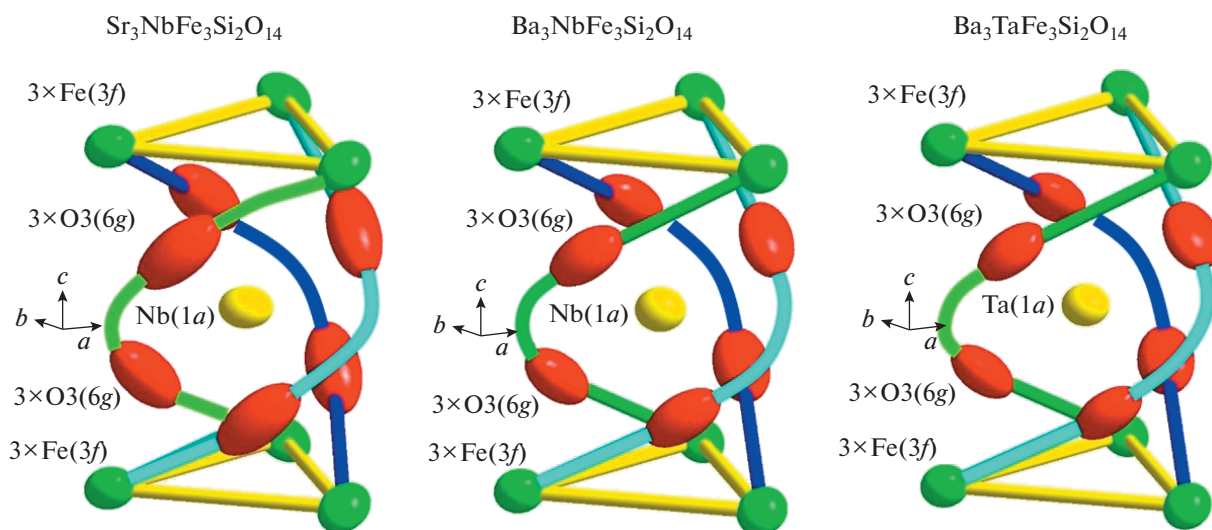


Рис. 3. Спирали электронной плотности железосодержащих лангаситов при 295 К.

вание” электронной плотности определяется плотностью упаковки атомов, которая возрастает в ряду SNFS–BNFS–BTFS при переходе к более крупным катионам. Большой объем пустот в SNFS допускает большой размах смещения атомов кислорода O3. Рисунок 3 показывает, что направление преимущественных смещений O3 ориентировано по линии спирали и уменьшается в ряду SNFS–BNFS–BTFS. Следствием изотермических изоморфных замещений центрального атома спирали (Nb(1a) → Ta(1a), переход BNFS → BTFS) является подвижка атома Fe(3f) в тетраэдре на 18 с.и. вдоль оси *a* ячейки [15], характеристики ближайших кислородных атомов спирали меняются в меньшей степени, изменение геометрии, в целом, умеренное (рис. 3). При переходе от SNFS к BNFS или BTFS геометрия структуры изменяется весьма сильно. Таблица 3 показывает близость размеров элементарных ячеек и объемов полиэдров в кристаллах BNFS и BTFS, а также их значительное отличие от случая SNFS.

Присутствие обменного магнитного взаимодействия ионов железа усиливает “размазывание” электронной плотности по сравнению со случаем немагнитных кристаллов [14]. При охлаждении атомы структуры перестраиваются глав-

ным образом за счет уменьшения большой полости, центрированной катионом в позиции 3e (Sr или Ba), и изменения тетраэдра вокруг атома Fe(3f) [14, 15]. В магнитных лангаситах при понижении температуры дополнительно происходит увеличенное сжатие элементарной ячейки вдоль оси *c*, что приводит к большему сжатию спирали.

Проявление кристаллами оптической активности также зависит от характеристик спиралей, поэтому можно ожидать высокой оптической активности железосодержащих лангаситов, что в целом подтверждается (табл. 2). Корреляция оптической активности и атомной структуры кристаллов наблюдается в ряду SNFS–BNFS–BTFS. Именно в такой последовательности возрастают объем элементарной ячейки и плотность упаковки атомов (табл. 3), уменьшается свобода смещений атомов кислорода O3(6g) (рис. 3), с одной стороны, и уменьшается величина вращения плоскости поляризации света, проходящего параллельно оптической оси (табл. 2), с другой. Аналогичная “обратная” зависимость имеет место в ряду лангаситов Ca<sub>3</sub>TaGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub>–Sr<sub>3</sub>TaGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub>–Ba<sub>3</sub>TaGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> [20]. На основании этих двух наблюдений можно предположить, что величина оптической активности в направлении оптической оси возрастает по мере увеличе-

Таблица 3. Структурные параметры исследованных образцов при 293 К

Образец	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	Объем 3e-полиэдра, Å <sup>3</sup>	Объем 1a-октаэдра, Å <sup>3</sup>
SNFS	8.26069(7)	5.13148(5)	303.254(5)	31.08(1)	10.058(6)
BNFS	8.52421(8)	5.23372(5)	329.343(8)	35.40(2)	10.311(8)
BTFS	8.53532(3)	5.23329(2)	330.18(6)	35.50(3)	10.31(1)

ния “размазывания” электронной плотности атомов кислорода, передающих взаимодействие между катионами в позиции  $3f$ , которые вместе формируют спирали электронной плотности в кристаллах семейства лангасита.

Переход BNFS  $\rightarrow$  BTFS (замена Nb  $\rightarrow$  Ta) имеет некоторые особенности из-за определенного “насыщения” упаковки атомов и влияния разнонаправленных факторов. Объем элементарной ячейки при таком переходе немного возрастает (табл. 3), несмотря на сохранение размера замещающего иона при “удвоении” его массы ( $r(\text{Nb}_{\text{VI}}^{+5}, \text{Ta}_{\text{VI}}^{+5}) = 0.64 \text{ \AA}$ ). Свойства, задаваемые спиралями электронной плотности, в этом случае еще соответствуют описанной выше тенденции, но другие свойства, определяемые атомами во всем массиве кристалла, уже не подчиняются этой зависимости. В частности, значения показателей преломления при переходе от BNFS к BTFS демонстрируют некоторый “регресс” (табл. 1).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом бестигельной зонной плавки выращены монокристаллы  $\text{Sr}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  и  $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  – перспективные мультиферроики из семейства лангасита. Проведено сравнение измеренных и рассчитанных оптических свойств кристаллов. Показатели преломления данных кристаллов измерены рефрактометрическим методом, а также рассчитаны методом молекулярной рефракции: они возрастают в ряду SNFS–BTFS–BNFS. Выполнен расчет параметров оптической активности по структурным данным: определено, что величина вращения плоскости поляризации света в направлении оптической оси уменьшается в ряду SNFS–BNFS–BTFS.

Проведен сравнительный анализ атомных структур по данным прецизионного рентгеноструктурного анализа, на основании чего определена корреляция структурных особенностей и оптических свойств кристаллов. Предложено связать величину оптической активности в направлении оптической оси со степенью “размазывания” электронной плотности атомов кислорода, передающих взаимодействие между катионами в позиции  $3f$  вдоль линии спирали электронной плотности в кристаллах семейства лангасита (ряд SNFS–BNFS–BTFS).

При этом показатели преломления, определяемые не только атомами спиралей, но и атомами во всем массиве кристалла, чувствительны к большому числу факторов. В частности, при замене на более тяжелые ионы при переходе BNFS  $\rightarrow$  BTFS наблюдается не совсем понятное увеличение объема элементарной ячейки и объема  $\text{Ba}(3e)$ -полиэдра. Вероятно, из-за такого несколько необычного изменения плотности упа-

ковки атомов ряд кристаллов по возрастанию показателей преломления несколько перестраивается: SNFS–BTFS–BNFS.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милль Б.В., Буташин А.В., Эллерн А.М., Майер А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 9. С. 1648.
2. Белоконова Е.Л., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 6. С. 1363.
3. Каминский А.А., Милль Б.В., Саркисов С.Э. // Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. С. 197.
4. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V. // Proc. IEEE/EIA Int. Frequency Control Symp., Kansas City, Missouri, USA, 2000. P. 133.
5. Ivanov V.Yu., Mukhin A.A., Prokorov A.S., Mill B.V. // Solid State Phenom. 2009. V. 152–153. P. 299. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.152-153.299>
6. Zhou H.D., Lumata L.L., Kuhns P.L. et al. // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 156. <https://doi.org/10.1021/cm8018082>
7. Marty K., Bordet P., Simonet V. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 054416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.054416>
8. Lyubutin I.S., Naumov P.G., Mill' B.V. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 214425. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.214425>
9. Pikin S.A., Lyubutin I.S. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 064414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.064414>
10. Narita H., Tokunaga Y., Kikkawa A. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 094433. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.094433>
11. Дудка А.П., Милль Б.В. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 593. <https://doi.org/10.7868/S0023476113040085>
12. Дудка А.П., Милль Б.В. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 759. <https://doi.org/10.7868/S0023476114050038>
13. Zorko A., Bert F., Bordet P. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 145. P. 012006. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/145/1/012006>
14. Дудка А.П., Балбашов А.М. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 43. <https://doi.org/10.7868/S002347611801006X>
15. Dudka A.P., Balbashov A.M., Lyubutin I.S. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 4943. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00505>
16. Дудка А.П., Балбашов А.М., Любутин И.С. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 31. <https://doi.org/10.7868/S0023476116010057>
17. Toulouse C., Cazayous M., de Brion S. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 104302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.104302>

18. *Ramakrishnan M., Joly Y., Windsor Y.W. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 95. P. 205145.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.205145>
19. *Rathore S.S., Nathawat R., Vitta S.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. P. 554.  
<https://doi.org/10.1039/d0cp04965d>
20. *Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Набатов Б.В. и др.* // *Кристаллография.* 2015. Т. 60. № 6. С. 950.  
<https://doi.org/10.7868/S0023476115060144>
21. *Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Дудка А.П.* // *Кристаллография.* 2018. Т. 63. № 2. С. 218.  
<https://doi.org/10.7868/S0023476118020091>
22. *Uda S., Wang S.Q., Konishi N. et al.* // *J. Cryst. Growth.* 2002. V. 237–239. P. 707.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02007-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02007-3)
23. *Balbashov A.M., Egorov S.K.* // *J. Cryst. Growth.* 1981. V. 52. P. 498.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90328-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90328-6)
24. *Ландсберг Г.С.* *Оптика: учебное пособие для вузов.* 6-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 848 с.
25. <https://www.metricon.com/>
26. *Батурина О.А., Гречушников Б.Н., Каминский А.А. и др.* // *Кристаллография.* 1987. Т. 32. Вып. 2. С. 406.
27. *Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б.* *Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов.* М.: Изд-во “Институт социально-экономических и производственно-экологических проблем инвестирования”, 2000. 294 с.
28. *Stade J., Bohaty L., Hengst M., Heimann R.B.* // *Cryst. Res. Technol.* 2002. V. 37. № 10. P. 1113.  
[https://doi.org/10.1002/1521-4079\(200210\)37:10<1113::AID-CRAT1113>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-4079(200210)37:10<1113::AID-CRAT1113>3.0.CO;2-E)
29. *Бацанов С.С.* *Структурная рефрактометрия.* М.: Высшая школа, 1976. 304 с.
30. *Glazer A.M.* // *J. Appl. Cryst.* 2002. V. 35. P. 652.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889802013997>
31. *Шубников А.В.* *Основы оптической кристаллографии.* М.: Изд-во АН СССР, 1958. 207 с.
32. *Гераськин В.В., Козлова Н.С., Забелина Е.В., Исаев И.М.* // *Материалы электронной техники.* 2009. № 3. С. 33.
33. *Heimann R.B., Hengst M., Rossberg M., Bohm J.* // *Phys. Status Solidi. A.* 2003. V. 198. № 2. P. 415.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.200306627>
34. *Wei A., Wang B., Qi H., Yuan D.* // *Cryst. Res. Technol.* 2006. V. 41. № 4. P. 371.  
<https://doi.org/10.1002/crat.200510589>
35. Agilent Technologies. 2011. Agilent Technologies UK Ltd., Oxford, UK, Xcalibur CCD system, CrysAlisPro Software system, Version 1.171.35.21.
36. *Dudka A.* // *J. Appl. Cryst.* 2007. V. 40. P. 602.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889807010618>
37. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* *Jana2006. The crystallographic computing system.* 2006. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.