

УДК 548.736

*На правах рукописи*

**Новикова Наталия Евгеньевна**

Структура и пирозлектрические свойства  
монокристаллов семейства титанил-фосфата калия

01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

**МОСКВА 2012**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук  
Сорокина Наталия Ивановна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор  
Клечковская Вера Всеволодовна

доктор физико-математических наук  
Новик Виталий Константинович

Ведущая организация: Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 г. в \_\_\_ ч \_\_\_ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИК РАН.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.114.01  
кандидат физико-математических наук

В.М. Каневский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Кристаллы семейства титанил-фосфата калия  $\text{KTiOPO}_4$  относятся к материалам особого типа: сегнетоэлектрикам-суперионным проводникам. Они обладают высокой нелинейной восприимчивостью в сочетании со стойкостью к внешним воздействиям в широком интервале температур. Титанил-фосфат калия характеризуется одним из наиболее высоких значений коэффициента нелинейной восприимчивости, а его легирование некоторыми примесями позволяет заметно улучшить нелинейно-оптические характеристики. Кристаллы  $\text{KTiOPO}_4$  широко используются в устройствах нелинейной оптики, в частности, для удвоения и перестройки частоты лазерного излучения.

Авторами большой серии работ по исследованию легированных кристаллов семейства титанил-фосфата калия и кристаллов беспримесного  $\text{KTiOPO}_4$  выявлено разупорядочение (дополнительные позиции и вакансии) в щелочной подрешетке и установлено, что именно наличие в структуре такой подрешетки щелочных катионов вносит определяющий вклад в проводящие, сегнетоэлектрические и релаксационные свойства кристаллов данного семейства. Степень разупорядочения калиевой подрешетки зависит от целого ряда причин, в частности, и от условий выращивания.

Установлено, что от степени разупорядочения калиевой подрешетки зависит температура фазового перехода  $T_c$  из сегнетоэлектрической (пр. гр.  $Pna2_1$ ) в параэлектрическую (пр. гр.  $Pnan$ ) фазу. Для  $\text{KTiOPO}_4$  значения  $T_c$  лежат в пределах от 928 до 965°C. Такой разброс связывают с реальной структурой кристаллов и рассматривают величину разброса  $\Delta T$  как меру дефектности соединений типа  $\text{KTiOPO}_4$ .

На сегодняшний день одной из основных задач выращивания монокристаллов семейства титанил-фосфата калия, пригодных для нелинейно-оптических применений, является получение высокоомных кристаллов с малой концентрацией дефектов. В связи с этим возникает необходимость развивать комплексный подход к исследованию дефектности этих кристаллов.

Современный прецизионный рентгеноструктурный анализ позволяет выйти на высокий качественный уровень анализа электронной плотности в кристалле. Он дает информацию о положении атомов легирующей примеси в структуре кристалла и ее концентрации, о позициях межузельных атомов, количестве вакансий, о наличии кластеров. Пирозэлектрический метод позволяет оценить концентрацию носителей, энергию активации ионного транспорта, характеристические температуры Дебая и Эйнштейна, частоты акустических и оптических колебаний. Каждый из методов в отдельности не может дать исчерпывающей информации о дефектах в том или ином кристалле. Сочетание этих методов позволяет более детально изучить степень дефектности нелинейных кристаллов.

Представляло также особый интерес, используя метод рентгеноструктурного анализа, изучить структурную обусловленность

нелинейно-оптических свойств соединений семейства титанил-фосфата калия, которые связывают с наличием в структуре  $\text{KTiOPO}_4$  цепочек из  $\text{TiO}_6$ -октаэдров с чередующимися длинными и короткими связями Ti-O, со строением  $\text{PO}_4$ -тетраэдров и со степенью разупорядочения подрешетки щелочных катионов.

**Цель работы** – изучение атомной структуры, пироэлектрических свойств, степени дефектности и структурной обусловленности нелинейно-оптических свойств монокристаллов семейства титанил-фосфата калия.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

1. Изучить методом прецизионного рентгеноструктурного анализа при разных температурах структуру монокристаллов  $\text{KTiOPO}_4$  и  $\text{KTiOAsO}_4$ , выращенных методом кристаллизации из раствора в расплаве на затравку.
2. Исследовать в широком температурном интервале пироэлектрические свойства и удельную теплоемкость кристаллов  $\text{KTiOPO}_4$ ,  $\text{KTiOAsO}_4$  и  $\text{RbTiOAsO}_4$ , выращенных методом кристаллизации из раствора в расплаве на затравку.
3. Уточнить методом прецизионного рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре структуру беспримесных кристаллов титанил-фосфата калия и кристаллов  $\text{KTiOPO}_4$ , легированных цирконием и гафнием, выращенных спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве.
4. Сопоставить структурные особенности и физические свойства кристаллов семейства титанил-фосфата калия с целью изучения степени их дефектности и выявления структурных причин нелинейно-оптических свойств.

**Научная новизна работы.**

1. Впервые использован комплексный подход к изучению степени дефектности нелинейно-оптических кристаллов семейства титанил-фосфата калия с привлечением нескольких методов исследования – метода рентгеноструктурного анализа, пироэлектрического и калориметрического методов.
2. Прецизионные рентгеноструктурные исследования при разных температурах с использованием четырехкружных автоматических дифрактометров с различным типом детектора, с максимальным учетом вклада высокоугловых отражений и эффекта Реннингера позволили выйти на новый качественный уровень анализа электронной плотности в кристаллах семейства титанил-фосфата калия.
3. Привлечение модифицированного квазистатического пироэлектрического метода исследования высокоомных кристаллов с использованием предварительной поляризации образцов в электрическом поле разной полярности впервые позволило получить количественные характеристики степени дефектности этих кристаллов - концентрации носителей и значения энергии активации ионного транспорта. В ходе аппроксимации температурной зависимости пироэлектрического коэффициента в рамках модели Дебая-Эйнштейна определены характеристические температуры Дебая и Эйнштейна, частоты акустических и оптических колебаний исследуемых кристаллов.

4. Впервые измерены температурные зависимости параметров элементарной ячейки монокристаллов  $\text{KTiOPO}_4$  и  $\text{KTiOAsO}_4$  в интервале температур 293-20 К. Установлено, что в определенном интервале температур нарушается линейная температурная зависимость параметров элементарной ячейки  $a$  и  $b$ , которая согласуется с выявленными в работе аномалиями температурных зависимостей удельной теплоемкости монокристалла  $\text{KTiOPO}_4$  и пироккоэффициента монокристалла  $\text{KTiOAsO}_4$ . Изучена структура монокристаллов  $\text{KTiOAsO}_4$  при  $T = 30$  К.
5. В результате комплексных прецизионных рентгеноструктурных исследований монокристаллов семейства титанил-фосфата калия впервые экспериментально показано, что оптическая восприимчивость кристаллов семейства  $\text{KTiOPO}_4$  связана не только с наличием в структуре цепочек из  $\text{TiO}_6$ -октаэдров с чередующимися длинными и короткими связями Ti-O, но также со строением тетраэдров  $\text{PO}_4$  и способом размещения щелочных катионов в каналах структуры. Степень вклада каждого из трех указанных выше структурных фрагментов в оптическую нелинейную восприимчивость и пиросвойства зависит от состава кристалла.

**Практическая значимость работы.** Результаты работы в сочетании с литературными данными дают возможность усовершенствовать условия выращивания и послеростовой обработки монокристаллов семейства титанил-фосфата калия для реализации необходимого оптического и структурного качества.

Характеристики кристаллов, полученные в результате изучения их пирозлектрических свойств, будут использоваться как справочный материал в области неорганической химии и материаловедении при создании новых перспективных материалов.

Полученные в настоящей работе данные о строении беспримесных кристаллов титанил-фосфата калия и кристаллов  $\text{KTiOPO}_4$ , легированных цирконием или гафнием, важны для развития моделей, объясняющих связь кристаллической структуры с уникальными нелинейно-оптическими свойствами.

Кристаллографические характеристики пяти соединений  $\text{KTiOAsO}_4$ ,  $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$ ,  $\text{KTi}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{OPO}_4$ ,  $\text{KTi}_{0.97}\text{Hf}_{0.03}\text{OPO}_4$ ,  $\text{KTi}_{0.87}\text{Hf}_{0.13}\text{OPO}_4$  включены в международную базу данных неорганических структур ICSD. Методика проведения дифракционных экспериментов при разных температурах с использованием дифрактометров с различным типом детектора, обработки дифракционных данных и процедура уточнения структур могут быть использованы при разработке методического пособия для студентов и аспирантов, специализирующихся в области рентгеноструктурного анализа.

**На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:**

1. Результаты прецизионного исследования структуры монокристаллов  $\text{KTiOPO}_4$  (при 293 К) и  $\text{KTiOAsO}_4$  (при 293 и 30 К), выращенных методом кристаллизации из раствора в расплаве на затравку; результаты

исследования температурной зависимости параметров элементарных ячеек монокристаллов  $\text{KTiPO}_4$  и  $\text{KTiOAsO}_4$  в интервале температур 293-20 К.

2. Результаты исследования пирозлектрических свойств и удельной теплоемкости высокоомных монокристаллов  $\text{KTiPO}_4$ ,  $\text{KTiOAsO}_4$  и  $\text{RbTiOAsO}_4$  в интервале температур 4.2-300 К.
3. Результаты прецизионного рентгеноструктурного исследования при комнатной температуре атомных структур монокристаллов  $\text{KTiPO}_4$ ,  $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{PO}_4$ ,  $\text{KTi}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{PO}_4$ ,  $\text{KTi}_{0.97}\text{Hf}_{0.03}\text{PO}_4$ ,  $\text{KTi}_{0.87}\text{Hf}_{0.13}\text{PO}_4$ , выращенных спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве.
4. Результаты анализа полученных экспериментальных данных и оценка степени дефектности нелинейных кристаллов семейства титанил-фосфата калия.
5. Связь между особенностями строения и нелинейно-оптическими свойствами кристаллов семейства титанил-фосфата калия, влияние химического состава образца на перераспределение электронной плотности в кристалле в целом.

**Личный вклад автора.** Автором выполнен сбор и систематический анализ литературных данных по теме диссертационной работы, проведены все рентгеноструктурные исследования, включая дифракционные эксперименты, их обработку и уточнение моделей структур. Автор принимал активное участие в проведении экспериментов по исследованию пирозлектрических свойств и удельной теплоемкости (подготовка образцов, контроль хода эксперимента). Все результаты пирозлектрических исследований обработаны автором лично. Постановка исследовательских задач, анализ полученных результатов и их обобщение, формирование выводов проводились вместе с научным руководителем. План и результаты исследования пирозлектрических свойств обсуждались с ведущим научным сотрудником ИК РАН, к.ф.-м.н. Ю.В. Шалдиным. Объекты для исследований были любезно предоставлены д.ф.-м.н., профессором В.И. Воронковой (физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова), М. Цейтлиным (Самарийский университетский центр Ариель, Израиль) и М. Ротом (Иерусалимский Еврейский университет, Израиль).

**Апробация результатов работы.** Результаты исследований были доложены на VI Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2007), XXI Конгрессе и Генеральной ассамблее Международного союза кристаллографов (Осака, 2008), XXVII научных чтениях имени академика Н.В. Белова (Нижний Новгород, 2008), 12-й Международной конференции по сегнетоэлектричеству и 18-м Международном симпозиуме по применению сегнетоэлектриков (Сиань, 2009), 1-й Всероссийской научной конференции "Методы исследования состава и структуры функциональных материалов" (Новосибирск, 2009), VII Национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-биоинфо-когнитивные технологии (РСНЭ-НБИК)» (Москва, 2009), V Национальной кристаллохимической конференции (Казань, 2009), на конкурсе

научных работ ИК РАН (2009, первая премия), XXX научных чтений имени академика Н.В. Белова (Нижний Новгород, 2011).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы семь статей в рецензируемых научных журналах и тезисы восьми докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, приложения, заключения и списка цитируемой литературы (136 наименований). Объем диссертации составляет 172 страницы, включая 48 рисунков и 30 таблиц.

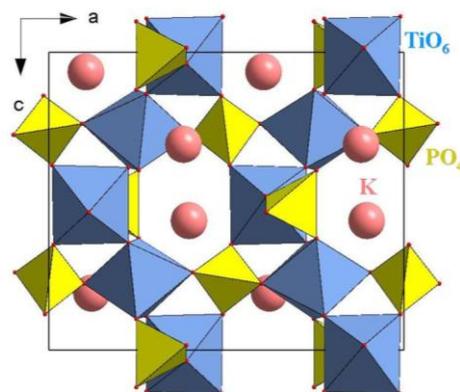
## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи работы, даны положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** представлен обзор литературы по теме работы. Проанализированы особенности строения и физические свойства монокристаллов семейства титанил-фосфата калия. Особое внимание уделено пьезоэлектрическим и нелинейно-оптическим свойствам.

К настоящему времени выполнено большое количество работ по синтезу соединений на основе титанил-фосфата калия и исследованию их физических свойств. Однако пьезоэлектрические свойства кристаллов изучены слабо, данные по пьезоэффекту ограничены. Основной причиной этого является возникновение в кристаллах семейства  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР) при температуре выше 100 К ионной проводимости, что наряду с высокими значениями коэрцитивных полей при температурах ниже 300 К затрудняет привлечение стандартных методов исследования.

На сегодняшний день выполнено значительное количество работ по исследованию атомного строения кристаллов семейства КТР. Уровень этих работ достаточно высок, однако не настолько, чтобы оценить степень дефектности монокристаллов и структурную обусловленность их физических свойств. Уникальные свойства кристаллов семейства КТР связаны с особенностями их структуры, которая представляет собой жесткий трехмерный каркас, состоящий из цепочек чередующихся титан-кислородных октаэдров  $\text{TiO}_6$ , связанных вершинами, и фосфор-кислородных тетраэдров  $\text{PO}_4$ . В каркасе структуры имеются широкие винтообразные каналы, вытянутые вдоль оси  $c$ , в которых размещаются одновалентные щелочные катионы (рис. 1). Сегнетоэлектрические, проводящие и релаксационные свойства монокристаллов КТР связывают с наличием в структуре подрешетки щелочных катионов. Нелинейную оптическую восприимчивость кристаллов



**Рис. 1.** Проекция структуры  $\text{KTiOPO}_4$  на плоскость (101).

КТР до недавнего времени связывали с наличием в структуре цепочек из  $\text{TiO}_6$ -октаэдров с чередующимися длинными и короткими связями Ti-O. В последнее время появились работы, авторы которых полагают, что сильное искажение  $\text{TiO}_6$ -октаэдров является необходимым, но не единственным условием существования высокой нелинейной поляризуемости кристаллов семейства КТР и что их оптическая восприимчивость может быть связана с  $\text{PO}_4$ -тетраэдрами и группами  $\text{KO}_8/\text{KO}_9$ . Однако прямые экспериментальные доказательства этих предположений, по литературным данным, отсутствуют.

Во **второй** главе описаны исследуемые кристаллические материалы, их характеристики и свойства, обсуждаются методика проведения прецизионных дифракционных экспериментов, методы обработки дифракционных данных и процедура уточнения структур. Описана методика измерения пироэффекта.

В работе методом рентгеноструктурного анализа исследовались специально подобранные монокристаллы, в которых нелинейная восприимчивость выше, чем в кристаллах КТР:  $\text{KTiOAsO}_4$  (КТА),  $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{PO}_4$  (КТР:Zr),  $\text{KTi}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{PO}_4$ ,  $\text{KTi}_{0.97}\text{Hf}_{0.03}\text{PO}_4$ ,  $\text{KTi}_{0.87}\text{Hf}_{0.13}\text{PO}_4$ , (КТР:Hf). Для калориметрических и пироэлектрических измерений были выбраны монокристаллы КТР, КТА и  $\text{RbTiOAsO}_4$  (РТА).

Исследуемые кристаллы выращены одним методом (кристаллизация из раствора в расплаве), но разными способами - спонтанное образование центров кристаллизации (КТР, КТР:Zr, КТР:Hf) либо рост на затравку при медленном охлаждении насыщенных растворов-расплавов (КТР, КТА и РТА).

Физические свойства монокристаллов, выращенных на затравку, исследовались в Самарийском университетском центре Ариель по стандартным методикам [1]. Температура Кюри определялась по температурной зависимости емкости образцов, измерения которой проводились на частоте 20 кГц. Физические свойства всех монокристаллов, выращенных спонтанной кристаллизацией, исследовались на физическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова совместно с НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Температура Кюри определялась по температурной зависимости диэлектрической проницаемости, измеряемой на частоте 1 МГц. Исследование концентрационной зависимости интенсивности сигнала генерации второй гармоники лазерного излучения YAG:Nd-лазера проводили на порошках из растертых монокристаллов по методу, близкому к методу Куртца-Перри [2], средний размер зерен составил около 3 мкм. Интенсивность сигнала сравнивалась с интенсивностью сигнала ГВГ образца-эталоны из кварца той же дисперсности.

Для рентгеноструктурного анализа отбирались наиболее совершенные мелкие монокристаллы, которым придавалась сферическая форма путем обкатки в специальной машинке (диаметр образцов составлял 0.17-0.23 мм). Для исследования пироэлектрических свойств монокристаллов КТР, КТА и РТА были приготовлены образцы z-среза в виде плоскопараллельных пластинок толщиной 1.51 мм, которые вырезались из сектора {201} нижней (затвердевающей в последнюю очередь) части выращенного монокристалла (для рентгеноструктурного анализа готовились образцы из того же сектора).

Ошибка в ориентации плоскостей образцов относительно [001] не превышала  $0.5^\circ$ . На предварительно очищенные ацетоном и спиртом полярные срезы пластинки наносились электроды - серебряная паста. Той же пастой к образцу прикреплялись медные токопроводы. Для исследования удельной теплоемкости использовался образец кристалла КТР с размерами  $1 \times 0.5 \times 4$  мм.

Рентгеноструктурные исследования проводились на четырехкружных автоматических дифрактометрах с различным типом детектора – точечным, измеряющим последовательно каждое отражение (CAD-4F Enraf-Nonius, Huber-5042), и координатным, дающим двумерную картину дифракции (Xcalibur S CCD Oxford Diffraction).

Во всех дифракционных экспериментах использовалось  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор). Во время сбора данных на приборах с точечным детектором применялось  $\theta/2\theta$ -сканирование (или  $\omega/2\theta$ -сканирование), при котором осуществлялся согласованный поворот кристалла и детектора на соответствующие углы  $\theta$  ( $\omega$ ) и  $2\theta$ . При съемке на приборе с координатным детектором использовалось  $\omega$ -сканирование с шагом  $1^\circ$ , при котором кристалл поворачивался по оси  $\omega$ , а детектор оставался неподвижным.

Измерение температурной зависимости параметров элементарных ячеек монокристаллов КТР и КТА в интервале 297-20 К и исследование строения монокристаллов КТА при 30 К проводилось на дифрактометре HUBER-5042, оснащенный криостатом DISPLEX DE-202 (APD Cryogenics inc.) с двойным замкнутым циклом, в котором гелий охлаждается до 10 К. В области температур 20-250 К стабильность температуры на образце  $\pm 0.05$  К. Точность установки угловых положений гониометра  $0.001^\circ$ .

Параметры элементарной ячейки монокристалла КТА определены при  $T = 297, 255, 250, 245, 240, 230, 225, 220, 210, 200, 180$  и 30 К по 32 дифракционным отражениям в интервале  $20^\circ < \theta < 22^\circ$ . Для сравнения полученной температурной зависимости параметров элементарной ячейки с соответствующей зависимостью для монокристаллов КТР был подготовлен монокристалл КТР и определены его параметры элементарной ячейки при  $T = 296, 180, 150, 145, 140, 135, 130, 125, 120, 115, 110, 105, 100, 60$  и 20 К по тому же набору дифракционных отражений. Погрешность в параметрах ячейки не превышала  $0.003 \text{ \AA}$ .

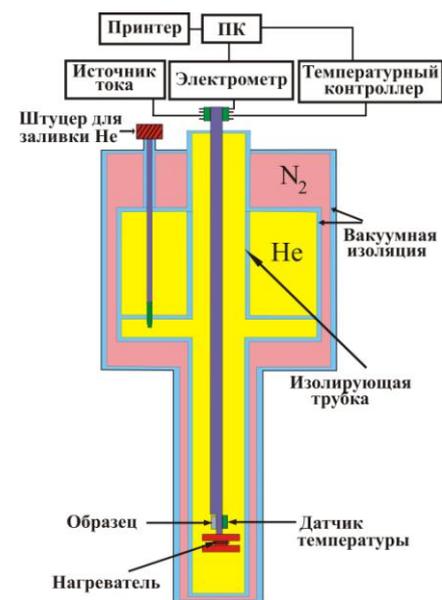
Предварительные исследования строения монокристаллов КТР:Hf проведены при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur S CCD Oxford Diffraction. Параметры съемки были выбраны по результатам пяти подготовительных экспериментов, проанализированным при помощи программы EWALD из пакета программ ASTRA [3]. Трехмерный массив интенсивностей был получен в полной сфере обратного пространства при максимальной величине  $\sin\theta/\lambda = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$ . Интегрирование пиков и LP-коррекция проводились по программе CrysAlis [4], входящей в пакет математического обеспечения дифрактометра. В ходе уточнения модели структуры было определено положение атомов примеси и ее концентрация. Однако это структурное исследование не позволило получить данные о

распределении ионов калия по позициям в каналах структуры. Поэтому были проведены дополнительные прецизионные рентгеноструктурные исследования на дифрактометре с точечным детектором. Таким образом, всего в работе было проведено 11 дифракционных экспериментов.

После уточнения модели структуры в анизотропном приближении тепловых колебаний всех атомов строились разностные синтезы электронной плотности вблизи позиций всех катионов. Неучтенные в модели атомы проявлялись в виде пиков остаточной электронной плотности. Анализировались величины этих пиков, их расположение, а также соответствующие ошибки, возникающие при построении карт электронной плотности. В соответствии с этим анализом локализовывали атомы примеси и дополнительные позиции атомов калия. Следует отметить, что все разностные синтезы электронной плотности строились на этапе уточнения структур с достаточно низкими значениями фактора расходимости ( $\sim 2\%$  и менее).

Наряду с моделью расщепления позиций атомов калия апробировалась модель структуры в ангармоническом приближении тепловых колебаний атомов. Ангармонизм теплового движения катионов учитывался разложением функции плотности вероятности смещения атомов из равновесного положения в ряд Грама-Шарлье. Значимыми оказались члены разложения до четвертого порядка.

Одна из серьезных ошибок, возникающих при построении разностных синтезов электронной плотности, связана с эффектом одновременных отражений, или эффектом Реннингера [5], который наблюдается в кристаллах семейства КТР. В настоящей работе рефлексy, сильно искаженные эффектом одновременных отражений, отбраковывались. Тщательно анализировалась разница между вычисленными и экспериментальными значениями всех модулей структурных амплитуд. Слабые отражения, у которых экспериментальные значения существенно превышали расчетные, дополнительно проверялись на качество усреднения. Если группы эквивалентных по симметрии отражений отличались большим разбросом измеренных интенсивностей, то такие отражения отбраковывались. Основные характеристики, данные экспериментов и параметры уточнения структур представлены в табл. 1.



**Рис. 2.** Блок-схема установки для измерения пирозффекта

Экспериментальные исследования пирозлектрических свойств монокристаллов КТР, КТА и РТА в интервале температур 4.2-300К проводились модифицированным квазистатическим методом: измерялся суммарный электростатический заряд, возникающий на полярных гранях кристалла при непрерывном изменении температуры образца с заданной

**Таблица 1.** Основные характеристики, данные экспериментов и параметры уточнения структур (ромбическая сингония, пр. гр.  $Pna2_1$ ,  $Z = 8$ )

Химическая формула	KTiOPO <sub>4</sub> (спонт. крист.)	KTiOPO <sub>4</sub> (на заправку)	KTiOAsO <sub>4</sub> (на заправку)	KTiOAsO <sub>4</sub> (на заправку)	KTi <sub>0.96</sub> Zr <sub>0.04</sub> OPO <sub>4</sub> (спонт. крист.)	KTi <sub>0.99</sub> Hf <sub>0.01</sub> OPO <sub>4</sub> (спонт. крист.)	KTi <sub>0.97</sub> Hf <sub>0.03</sub> OPO <sub>4</sub> (спонт. крист.)	KTi <sub>0.87</sub> Hf <sub>0.13</sub> OPO <sub>4</sub> (спонт. крист.)
$T$ , К	293	293	293	30	293	293	293	293
$M$	197.9	197.9	241.89	241.89	199.7	199.3	201.87	213.6
$a$ , Å	12.816(1)	12.814(1)	13.1181(6)	13.1012(5)	12.843(1)	12.825 (1)	12.835(1)	12.885(1)
$b$ , Å	6.402(1)	6.402(1)	6.5696 (5)	6.5534(3)	6.412(1)	6.406(1)	6.409(1)	6.426(1)
$c$ , Å	10.588(1)	10.589(1)	10.7824(7)	10.7835(4)	10.604(1)	10.594(1)	10.601(1)	10.637(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	868.7(2)	868.7(2)	929.2 (2)	925.8(2)	873.2(2)	870.4(2)	872.1(2)	880.7(2)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	3.026	3.026	3.457	3.467	3.037	3.04	3.07	3.23
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	0.321	0.321	0.972	0.976	0.321	0.352	0.385	0.593
Размер образца, мм	0.20(1)	0.20(1)	0.22(1)	0.22(1)	0.21(1)	0.18(1)	0.17(1)	0.23(1)
Дифрактометр	Enraf-Nonius	Enraf-Nonius	Enraf-Nonius	Huber-5042	Enraf-Nonius	Enraf-Nonius	Enraf-Nonius	Enraf-Nonius
$\theta_{\max}$ , град	59.89	59.89	59.9	45.29	59.89	76.59	76.58	59.89
Область съемки	½ сферы о.п.	½ сферы о.п.	½ сферы о.п.	1/8 сферы о.п.	½ сферы о.п.	¼ сферы о.п.	¼ сферы о.п.	¼ сферы о.п.
$N$ измер./ $N$ независ.	25825/6255,	25415/6261,	27189/6018,	3626/3533	21584/6792,	18361/5722,	18150/7833,	13532/5950,
$R_{\text{вср}}/c I > 3\sigma(I)$	0.023/5881	0.0191/5776	0.024/5979	-	0.025/5694	0.042/5421	0.026/7264	0.017/5807
Коэф.экстинкции, тип I Lorentz, изотропн. (Becker & Coppens)	0.79(2)	1.26(3)	1.50(2)	1.04(3)	0.52(2)	0.875(8)	0.127(3)	0.338(8)
$R/R_W$ по $N_2$	0.0116/0.0142	0.0097/0.0115	0.0123/0.0129	0.0209/0.028	0.0145/0.0192	0.0237/0.0280	0.0186/0.0208	0.0176/0.0276
$S$	1.02	1.03	1.01	1.00	1.00	1.05	1.05	1.02
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ , э/Å <sup>3</sup>	-0.18/0.24	-0.16/0.17	-0.21/0.24	-0.40/0.45	-0.26/0.27	-0.35/0.24	-0.43/0.31	-0.69/0.73
Программы	JANA2000 [6]	JANA2000	JANA2006 [7]	JANA2006, ASTRA	JANA2000	JANA2006	JANA2000	JANA2000

скоростью, в условиях возникающей ионной проводимости.

В эксперименте использовался заливной гелиевый криостат (рис. 2). Все измерения проводились в процессе повышения температуры образца, которое осуществлялось квазинепрерывно со скоростью  $\sim 0.7$  К/мин. Точность измерения температуры варьировалась от  $\pm 0.02$  К ( $T < 30$  К) и до  $\pm 0.1$  К ( $T > 100$  К).

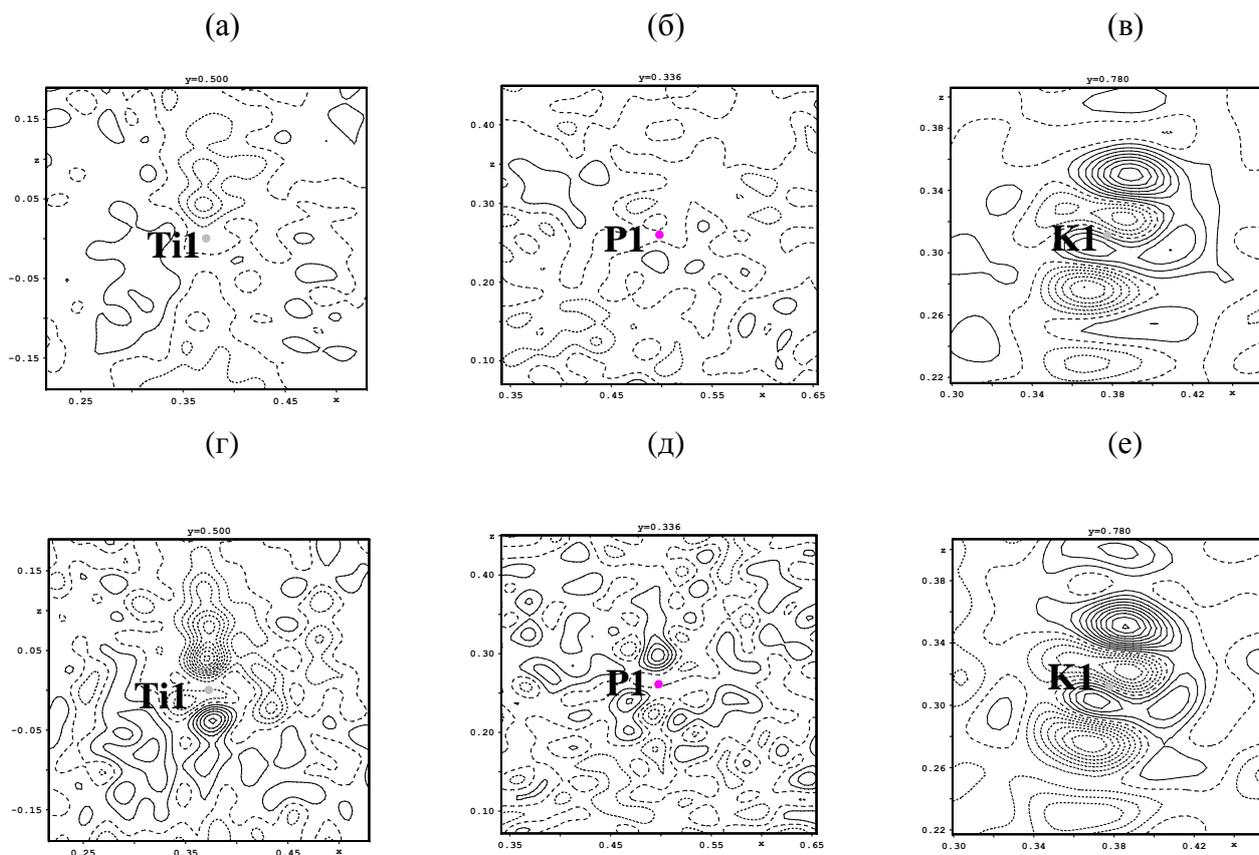
Ионная проводимость, возникающая в кристаллах семейства КТР при определенной температуре, может привести к систематической ошибке результатов измерений. Для учета этой ошибки к образцам прикладывалось электрическое поле разной полярности, которое снималось при достижении температуры жидкого гелия. Исследовались поляризованный ( $+E$  и  $-E$ ) и неполяризованный образцы. Длительность каждого эксперимента составляла около 8 ч для кристаллов КТР, 9 ч для кристаллов КТА и 7 ч для кристаллов РТА. Основная погрешность в расчете значений изменения спонтанной поляризации и пирокоэффициента, обусловленная ошибкой измерения площади электродов образцов и статистической ошибкой измерения заряда, не превышает 3%. Все приводимые в работе данные измерений соответствуют механически свободному состоянию образца.

Удельная теплоемкость кристалла КТР измерялась на установке Quantum Design PPMS, предназначенной для исследования физических свойств материалов в широком диапазоне температур и магнитных полей. Измерения проводились в интервале температур 4.2-300 К.

**Третья глава** посвящена прецизионному рентгеноструктурному исследованию при комнатной температуре двух монокристаллов беспримесного титанил-фосфата калия, выращенных методом кристаллизации из раствора в расплаве на затравку и спонтанно. Целью этой работы было получение при комнатной температуре наиболее полных и точных данных о структуре для того, чтобы, во-первых, оценить, как условия выращивания влияют на структуру и дефектность кристаллов КТР и, во-вторых, использовать эти данные в дальнейшем для корректного анализа всех изменений, происходящих в кристаллах КТР при легировании изо- и гетеровалентными примесями.

Анализ результатов уточнения структуры монокристаллов КТР, выращенных одним методом, но разными способами, позволил выявить подобие и различия в их строении. Установлена близость значений параметров элементарной ячейки кристаллов (табл. 1), величин средних межатомных расстояний в структурах, количества кислородных вакансий, а также подобие в разупорядочении калиевой подрешетки. Характер разностного распределения электронной плотности вблизи позиций всех катионов свидетельствует о том, что по сравнению с кристаллами, выращенными на затравку, в кристаллах, выращенных спонтанно, присутствует большее количество дефектов. Это проявляется в больших величинах пиков остаточной электронной плотности вблизи позиций катионов Ti1, P1, K1 (рис. 3), в присутствии для этих кристаллов на картах разностной электронной плотности в целом большего

количества неинтерпретируемых остаточных пиков. Аналогичная картина наблюдается и вблизи позиций атомов Ti2, P2 и K2.

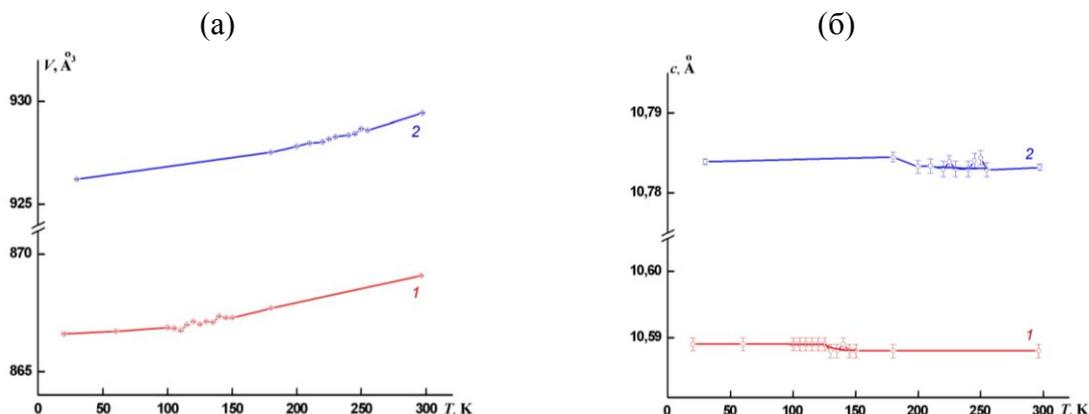


**Рис. 3.** Карты разностного распределения электронной плотности вблизи позиции атомов Ti1, P1, K1 для модели структуры, уточненной в анизотропном приближении тепловых колебаний всех атомов структуры: в случае выращивания на затравку (а, б, в); в случае спонтанной кристаллизации (г, д, е). Здесь и далее шаг изолиний –  $0.1 \text{ \AA}^{-3}$ , кружками обозначены атомы.

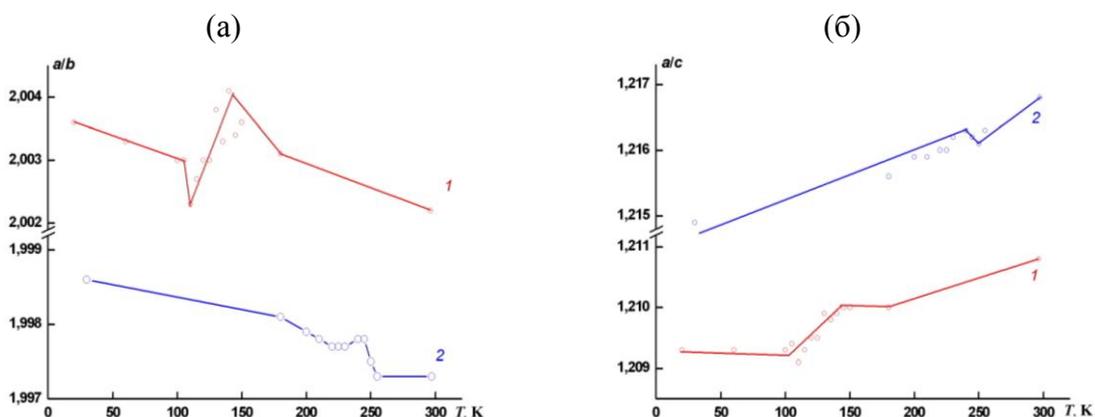
Таким образом, в результате прецизионных рентгеноструктурных исследований монокристаллов КТР, выращенных одним методом (раствор в расплаве), но с использованием разных способов (спонтанно и на затравку) установлено, что электронная структура кристаллов различна, и это связано с разной степенью дефектности кристаллов.

В **четвертой главе** представлены результаты прецизионного рентгеноструктурного анализа при температурах 293 и 30 К монокристалла  $\text{KTiOAsO}_4$ . Исследована температурная зависимость параметров элементарной ячейки кристалла  $\text{KTiOAsO}_4$  в сравнении с кристаллом  $\text{KTiOPO}_4$  в широком интервале температур. В процессе измерения параметров элементарной ячейки монокристаллов КТА и КТР установлено, что изменение объема элементарной ячейки монокристаллов при понижении температуры происходит без скачков (рис. 4а). Практически не изменяется с понижением температуры параметр элементарной ячейки  $c$  (рис. 4б), что обусловлено наличием в структуре монокристаллов КТР и КТА каналов, вытянутых вдоль оси  $c$ . Следует отметить

нарушение линейной температурной зависимости параметров  $a$  и  $b$  в интервале температур 130 - 230 К. Наиболее четко это нарушение проявляется на кривых зависимости значений  $a/b$  и  $a/c$  от температуры (рис. 5).



**Рис. 4.** Зависимость объема элементарной ячейки  $V$  (а) и параметра элементарной ячейки  $c$  (б) монокристаллов  $\text{KTiOPO}_4$  (1) и  $\text{KTiOAsO}_4$  (2) от температуры.



**Рис. 5.** Зависимость отношения параметров  $a/b$  элементарной ячейки (а) и  $a/c$  (б) монокристаллов  $\text{KTiOPO}_4$  (1) и  $\text{KTiOAsO}_4$  (2) от температуры.

По данным [8, 9], в этой же области температур меняются и диэлектрические свойства кристаллов КТР, энергия активации, на кривых ДТА наблюдается пик тепловой абсорбции.

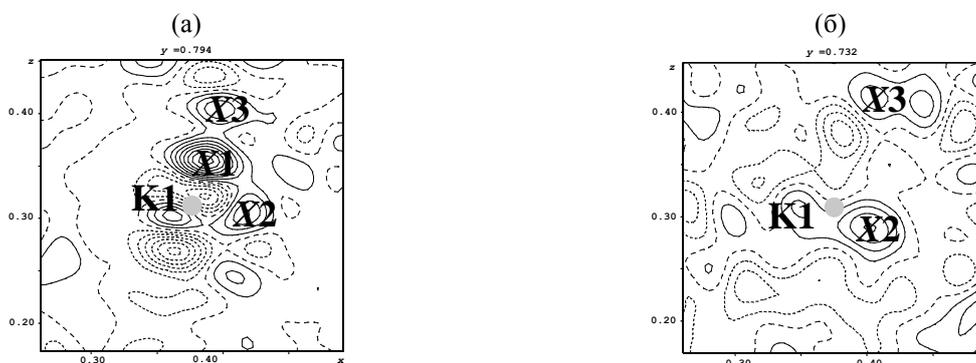
В результате проведенного рентгеноструктурного исследования строения монокристаллов КТА и КТР при комнатной температуре (табл. 1) проанализированы разностные синтезы электронной плотности вблизи позиций атомов калия. Выявлено уменьшение заселенности основных позиций  $K1$  и  $K2$  и увеличение заселенности дополнительных позиций  $K1'$ ,  $K1''$ ,  $K2'$  и  $K2''$  в структуре КТА по сравнению с кристаллами КТР (табл. 2).

В результате рентгеноструктурного исследования строения монокристаллов КТА при  $T = 30$  К (табл. 1) каких-либо существенных изменений в каркасе структуры по сравнению с комнатной температурой не выявлено. При понижении температуры наиболее сильные изменения

происходят в каналах структуры. На рис. 6 представлены карты разностного распределения электронной плотности в окрестности позиции атома K1 в структуре КТА при температуре 293 и 30 К. Вблизи основной калиевой позиции наблюдаются примерно на равном расстоянии 0.45 Å пики остаточной электронной плотности – пик 1 (дополнительная позиция K1') и 2 (дополнительная позиция K1'') и на расстоянии порядка 1 Å – пик 3 (рис. 6а). Аналогичная картина наблюдается и вблизи позиции атома K2. При 30 К исчезает самый сильный пик 1, связанный с тепловым движением атомов калия. Пики 2 и 3 практически остаются на своих местах (рис. 6б).

**Таблица 2.** Заселенность позиций атомов калия и расстояния между этими позициями в структурах монокристаллов  $\text{KTiOPO}_4$  и  $\text{KTiOAsO}_4$  при 293 К

Заселенность позиций атомов калия						
Позиция	K1	K1'	K1''	K2	K2'	K2''
КТР	0.925(2)	0.050(2)	0.032(2)	0.846(2)	0.071(2)	0.080(2)
КТА	0.865(7)	0.087(5)	0.043(8)	0.820(10)	0.089(8)	0.088(8)
Расстояния, Å						
Позиции	K1-K1'	K1-K1''	K2-K2'	K2-K2''	K1'-K1''	K2'-K2''
КТР	0.300(4)	0.371(8)	0.295(3)	0.235(4)	0.295(9)	0.390(4)
КТА	0.295(5)	0.372(7)	0.303(5)	0.218(6)	0.262(7)	0.408(9)



**Рис. 6.** Карты разностного распределения электронной плотности вблизи позиции атома K1 для модели структуры  $\text{KTiOAsO}_4$ , уточненной в анизотропном приближении тепловых колебаний всех атомов структуры: при комнатной температуре (а); при  $T = 30$  К (б).

Таким образом, при 30 К в структуре КТА наблюдается статическое разупорядочение атомов калия в канале. При комнатной температуре – одновременно и динамическое, и статическое. Статическая разупорядоченность атомов калия в структуре, ангармонизм их тепловых колебаний при комнатной температуре приводят к неравномерному распределению электронной плотности в окрестности атомов калия.

В кристалле КТА интенсивность генерации второй гармоники увеличивается в 1.6 раза по сравнению с кристаллом КТР [10]. С целью выявления структурной обусловленности нелинейно-оптических свойств этих кристаллов была проанализирована разница между длинными и короткими

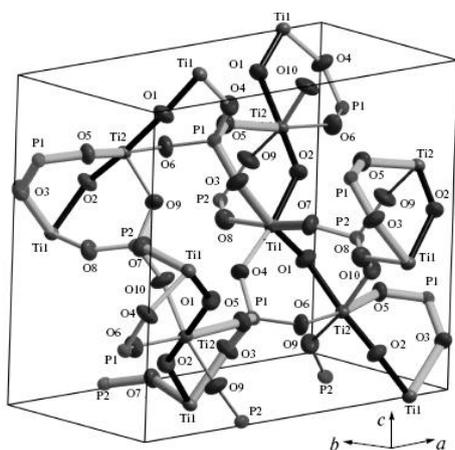
связями Ti-O в цепочках титановых октаэдров. Изменения составили менее 2% (табл. 3). Далее были проанализированы цепочки Ti-O-P(As). По аналогии с

**Таблица 3.** Разница длинных и коротких расстояний Ti-O в цепочках октаэдров TiO<sub>6</sub>

Соединение	$\Delta_{Ti1-O2 - Ti1-O1}$	$\Delta_{Ti2-O1 - Ti2-O2}$
KTiOPO <sub>4</sub>	0.2556(6)	0.3475(6)
KTiOAsO <sub>4</sub>	0.2508(8) (-1.9%)	0.3532(8) (+1.6%)

**Таблица 4.** Степень отклонения  $\Delta$  от разности средних межатомных расстояний Ti-O и P(As)-O в структурах монокристаллов KTiOPO<sub>4</sub> и KTiOAsO<sub>4</sub>

Химические связи	KTiOPO <sub>4</sub> , 293 К	KTiOAsO <sub>4</sub> , 293 К	KTiOAsO <sub>4</sub> , 30 К
Ti2-O6 -P(As)1	0.0162	0.0275	0.0173
<b>Ti2-O5 -P(As)1</b>	<b>0.1582</b>	<b>0.1763</b>	<b>0.1903</b>
Ti1-O4 -P(As)1	-0.0575	-0.0711	-0.0793
<b>Ti1-O3 -P(As)1</b>	<b>0.4427</b>	<b>0.6520</b>	<b>0.6552</b>
<b>Ti1-O7 -P(As)2</b>	<b>0.1732</b>	<b>0.2354</b>	<b>0.2158</b>
Ti1-O8 -P(As)2	0.0555	0.1071	0.1027
Ti2-O9 -P(As)2	-0.0208	-0.0553	-0.0722
Ti2-O10-P(As)2	0.0491	0.0405	0.0687



**Рис. 7.** Структура монокристаллов KTiOPO<sub>4</sub>: жирными черными линиями выделены цепочки Ti1-O1-Ti2-O2-Ti1; серыми линиями выделены цепочки P2-O-Ti1-O-P1 и Ti1-O-P2-O-Ti2 (толщина линий зависит от величины параметра  $\Delta$  (табл. 4)).

разницей между длинными и короткими связями Ti-O в цепочках октаэдров был введен относительный параметр – степень отклонения от разности средних значений межатомных расстояний Ti-O и P-O:

$$\Delta = \frac{d_{Ti-O} - d_{P(As)-O} - \Delta_0}{\Delta_0},$$

где  $\Delta_0 = d_{(Ti-O)_{cp}} - d_{(P(As)-O)_{cp}}$ . Значения этого параметра для разных звеньев Ti-O-P(As) структуры приведены в табл. 4.

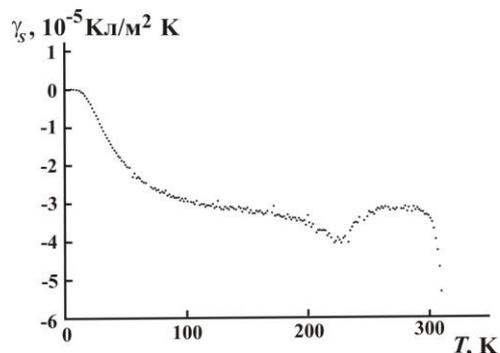
В структуре КТР существуют области Ti2-O5-P1, Ti1-O3-P1 и Ti1-O7-P2, в которых параметр  $\Delta$  максимален - ~ 16, 44 и 17% (табл. 4). Эта разница в межатомных расстояниях Ti-O и P-O,

аналогично разнице между чередующимися короткими и длинными связями Ti-O в цепочках октаэдров, приводит к неравномерному распределению электронной плотности в каркасе (рис. 7). При замене фосфора мышьяком увеличиваются расстояния в тетраэдре, увеличивается параметр  $\Delta$  практически во всех звеньях цепочек, особенно в цепочке Ti1-O3-P(As)1. Анализ углов в исследуемых цепочках показывает, что при замещении фосфора мышьяком в структуре все углы As-O-Ti уменьшаются, а углы Ti-O-Ti и O-Ti-O увеличиваются, т.е. цепочки из TiO<sub>6</sub>-октаэдров «распрямляются», а цепочки As-O-Ti-O-As и Ti-O-As-O-Ti, наоборот, еще больше «изгибаются». Таким образом, усиливается неравномерность распределения электронной плотности в местах соединения TiO<sub>6</sub>-

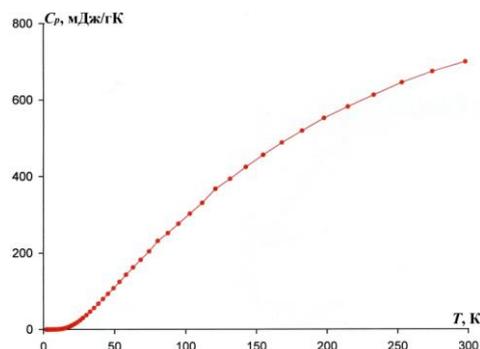
октаэдров и  $\text{AsO}_4$ -тетраэдров в структуре КТА по сравнению со структурой КТР, что является возможной причиной увеличения сигнала ГВГ в кристаллах КТА по сравнению с кристаллами КТР.

В пятой главе приведены результаты исследования в диапазоне 4.2 – 300 К зависимости удельной теплоемкости монокристалла КТР от температуры и пьезоэлектрических свойств кристаллов КТР, КТА и РТА. В области температур 200-250 К на температурной зависимости пьезокоэффициента кристалла КТА наблюдается аномалия (рис. 8). Как было отмечено в главе 4, в этом же температурном интервале зафиксировано нарушение линейной температурной зависимости параметров элементарной ячейки этого кристалла. Для кристалла КТР подобные особенности температурной зависимости параметров элементарной ячейки наблюдались в интервале температур 100-170 К. В явном виде в пределах ошибок на температурной зависимости пьезокоэффициента кристалла КТР аномалия не наблюдается. Поэтому для более тщательного анализа указанного температурного интервала была измерена удельная теплоемкость кристалла КТР (рис. 9) и исследована ее производная. На кривой зависимости производной аномалия проявляется больше. Эти данные согласуются с результатами определения основного типа носителей заряда в кристалле КТР [11]. При температурах ниже  $\sim 200$  К основной тип носителей – электроны (проводимость  $n$ -типа). В интервале 200-250 К проводимость биполярна, при  $T > 250$  К преобладающей является катионная проводимость (проводимость  $p$ -типа). Анализ полученных в работе результатов и литературных данных позволяет предположить, что в кристаллах семейства КТР механизм электронной проводимости в области низких температур является поляронным; концентрация поляронов низкая; их состояния формируют уровень, а не зону; центрами локализации поляронов являются ионы титана.

Температура, при которой в кристаллах активизируется ионный транспорт, определяется степенью дефектности кристалла. Проведенные в широком температурном интервале исследования пьезоэлектрических свойств монокристаллов семейства КТР с использованием предварительной поляризации образцов в электрическом поле разной полярности показали, что температура, при которой активизируется ионный транспорт, зависит от состава

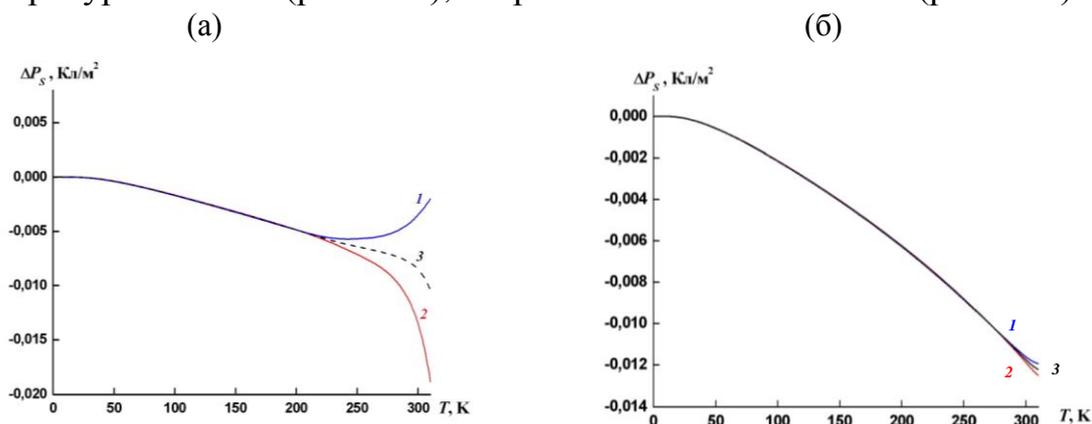


**Рис. 8.** Температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента монокристалла КТА без поляризующего поля.



**Рис. 9.** Температурная зависимость удельной теплоемкости монокристалла КТР.

кристалла и не зависит от величины поляризующего поля. В кристаллах КТА это температура  $\sim 200$  К (рис. 10а), в кристаллах RТА  $\sim 270$  К (рис. 10б).



**Рис. 10.** Температурные зависимости изменения спонтанной поляризации кристаллов КТА (а) и RТА (б): 1 – после поляризации в поле +1 кВ/см; 2 - после поляризации в поле -1 кВ/см; 3 – без поляризующего поля.

В кристаллах КТР в исследуемом интервале температур вплоть до температуры 300 К расхождение кривых не наблюдается.

Зависимость от обратной температуры полуразности значений  $\Delta P_s(T)$ , аппроксимированная экспонентой, позволяет оценить

**Таблица 5.** Значения концентрации носителей заряда при  $T = 300$  К после снятия поляризующего поля  $\pm 1$  кВ/см при 4.2 К и значения энергии активации для кристаллов КТА, RТА и RTP [12]

Кристалл	$N, 10^{11} \text{ см}^{-2}$	$E_a, \text{ эВ}$
КТА	60	0.33
RТА	1.1	0.78
RTP, сектор {201}	1.6	0.40
RTP, сектор {100}	6.5	0.41
RTP, сектор {110}	7.5	0.71

концентрацию носителей и энергию активации процесса ионного транспорта. Значения концентрации носителей при  $T = 300$  К и оцененные по параметрам аппроксимации значения энергии активации для кристаллов КТА, RТА и RbTiOPO<sub>4</sub> (RTP) [12] представлены в табл. 5. Как следует из табл. 5, максимальное количество дефектов содержится в кристалле КТА, что согласуется с данными измерений удельного сопротивления материалов.

Исследование пьезоэлектрических свойств монокристаллов семейства КТР позволило получить не только количественные характеристики степени дефектности, но также и некоторые характеристики колебательных спектров этих кристаллов. В области температур  $T \leq 50$  К зависимости пьезокоэффициентов всех исследованных монокристаллов идентичны и в интервале 5-20 К подчиняются известному закону  $\sim T^3$  для номинально совершенных сегнетоэлектриков. Однако в области 50-300 К величины (табл. 6) и температурные зависимости пьезокоэффициентов различаются, вероятно, из-за разной концентрации дефектов в исследуемых кристаллах и индивидуального характера колебательного спектра каждого из них.

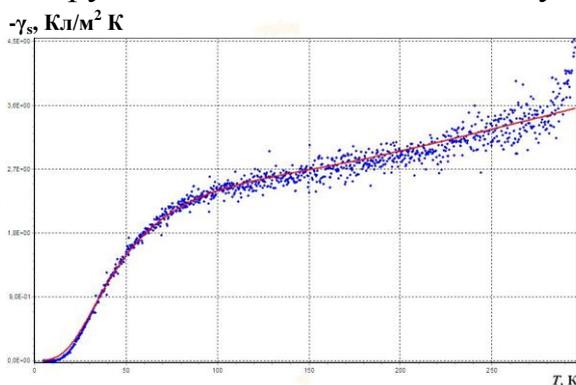
Температурная зависимость пироккоэффициента, обусловленная ангармонизмом колебаний атомов, для широкого интервала температур имеет следующий вид [13]:

$$\gamma(T) = AD(\Theta_D/T) + \sum B_i E(\Theta_{Ei}/T),$$

где  $A$  и  $B_i$  – константы;  $D(\Theta_D/T)$  и  $E(\Theta_{Ei}/T)$  – функции Дебая и Эйнштейна удельной теплоемкости;  $\Theta_D$  и  $\Theta_{Ei}$  – характеристические температуры Дебая и Эйнштейна. Температурные зависимости пироккоэффициентов всех исследуемых монокристаллов были аппроксимированы в рамках этой модели при помощи программы, предоставленной сотрудниками Международной

**Таблица 6.** Величины пирозлектрических коэффициентов кристаллов КТР, КТА, РТА и RTP [12] при температуре 200 К

Кристалл	$\gamma_s, 10^{-5}$ Кл/(м <sup>2</sup> К)
КТР	-3.0
КТА	-3.5
РТА	-4.0
RTP, сектор {201}	-4.8



**Рис. 11.** Аппроксимация температурной зависимости пирозлектрического коэффициента монокристалла КТР в рамках модели Дебая-Эйнштейна: точки – эксперимент; линия – кривая аппроксимации.

лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша). В качестве примера на рис. 11 представлена кривая аппроксимации монокристалла КТР.

Проведенная аппроксимация (табл.7) свидетельствует о том, что в семействе кристаллов КТР, в отличие от некоторых сегнетоэлектриков (например, кристаллов ТГС), в смещения заряженных структурных единиц вносит вклад ангармонизм и акустических, и оптических колебаний.

**Таблица 7.** Параметры аппроксимации температурной зависимости пироккоэффициентов кристаллов КТР, КТА, РТА и RTP [12] в рамках модели Дебая-Эйнштейна

Кристалл	$A, 10^{-5}$ Кл/м <sup>2</sup> К	$\Theta_D,$ К	$B_1, 10^{-5}$ Кл/м <sup>2</sup> К	$\Theta_{E1},$ К	$B_2, 10^{-5}$ Кл/м <sup>2</sup> К	$\Theta_{E2},$ К	$\omega_D, \text{см}^{-1}$	$\omega_{E1}, \text{см}^{-1}$	$\omega_{E2}, \text{см}^{-1}$
КТР	2.878	196	2.262	1240	-	-	136.2	861.7	-
КТА	3.374	171	1.679	1140	-	-	118.8	792.2	-
РТА	3.581	135	1.118	450	6.096	1214	93.81	312.7	843.6
RTP, {201}	2.461	141	2.609	554	-	-	97.98	385.0	-
RTP, {100}	1.052	172	0.149	1070	-	-	119.5	743.5	-
RTP, {110}	1.687	150	6.703	802	-	-	104.2	557.3	-

**Шестая глава** посвящена прецизионному рентгеноструктурному исследованию при комнатной температуре монокристаллов титанил-фосфата

**Таблица 8.** Замещение титана цирконием и гафнием в структуре КТР ( $R_{Ti} = 0.68 \text{ \AA}$ ,  $R_{Zr} = 0.79 \text{ \AA}$ ,  $R_{Hf} = 0.78 \text{ \AA}$ )

Позиции Ti	Позиция Ti1		Позиция Ti2	
	Ti	Zr/Hf	Ti	Zr/Hf
КТР – 4%Zr	0.977(2)	0.023	0.939(2)	0.061
КТР – 1%Hf	0.993(2)	0.007	0.976(2)	0.024
КТР – 3%Hf	0.975(1)	0.025	0.955(1)	0.045
КТР – 13%Hf	0.938(1)	0.062	0.806(1)	0.194

установлено, что цирконий и гафний входят в обе существующие в структуре независимые позиции титана, причем большее количество примеси входит в позицию Ti2 (табл. 8). Возможно, это обусловлено тем фактом, что первый

**Таблица 9.** Разница длинных и коротких расстояний Ti-O в цепочках октаэдров  $TiO_6$

Соединение	$\Delta_{Ti1-O2 - Ti1-O1}$	$\Delta_{Ti2-O1 - Ti2-O2}$
$KTiOPO_4$	0.2563(8)	0.3479(8)
$KTi_{0.96}Zr_{0.04}OPO_4$	0.243(1) (-5.2%)	0.330(1) (-5.2%)
$KTi_{0.99}Hf_{0.01}OPO_4$	0.248(1) (-3.4%)	0.326(1) (-6.2%)
$KTi_{0.97}Hf_{0.03}OPO_4$	0.242(1) (-5.7%)	0.318(1) (-8.7%)
$KTi_{0.87}Hf_{0.13}OPO_4$	0.200(1) (-21.8%)	0.252(1) (-27.6%)

титановый октаэдр более искажен по сравнению со вторым. Цирконию и гафнию свойственно формирование октаэдров с приблизительно равными расстояниями Zr-O и Hf-O, поэтому вторая титановая позиция предпочтительнее для заселения атомами циркония и гафния. При внедрении циркония и гафния в структуру  $KTiOPO_4$  каркас структуры становится более симметричным: уменьшается искажение октаэдров (табл. 9); не происходит существенных изменений в строении  $PO_4$ -тетраэдров; не происходит значительных относительных изменений в звеньях цепочек Ti-O-P - параметр  $\Delta$  существенно не меняется и даже уменьшается; углы в исследованных цепочках меняются незначительно, в среднем на 0.2 – 0.7 град. При этом значительные изменения наблюдаются в каналах структуры. Атомы калия смещаются относительно основных и, главным образом, относительно дополнительных положений в структуре КТР. Наибольшие смещения сопровождаются уменьшением заселенности основных позиций атомов калия по сравнению с кристаллами КТР и увеличением заселенности дополнительных позиций (табл. 10). Все это приводит к перераспределению электронной плотности в каналах структуры, увеличению ее концентрации в области дополнительных позиций атомов калия и, вероятно, к увеличению сигнала ГВГ в этих кристаллах.

калия, легированных цирконием и гафнием. Интенсивность сигнала ГВГ возрастает практически вдвое при частичном замещении титана цирконием и ~ на 40% при частичном замещении титана гафнием. Следует отметить, что кристаллы, легированные гафнием, синтезированы впервые.

В результате исследования

**Таблица 10.** Заселенность позиций атомов калия и расстояния между этими позициями в структурах монокристаллов  $\text{KTiOPO}_4$ ,  $\text{KTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{OPO}_4$  ( $x = 0.015(2)$ ,  $0.035(1)$  и  $0.128(1)$ ) и  $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$

Заселенность позиций атомов калия						
Позиция	K1	K1'	K1''	K2	K2'	K2''
$\text{KTiOPO}_4$	0.838(1)	0.092(1)	0.058(1)	0.843(2)	0.061(2)	0.090(2)
$\text{KTi}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{OPO}_4$	0.863(7)	0.080(7)	0.050(7)	0.851(9)	0.080(9)	0.060(8)
$\text{KTi}_{0.97}\text{Hf}_{0.03}\text{OPO}_4$	0.823(3)	0.099(3)	0.080(3)	0.817(2)	0.090(2)	0.087(2)
$\text{KTi}_{0.87}\text{Hf}_{0.13}\text{OPO}_4$	0.869(2)	0.078(2)	0.040(2)	0.845(2)	0.080(2)	0.059(2)
$\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$	0.770(4)	0.135(6)	0.091(6)	0.722(6)	0.146(6)	0.126(7)
Расстояния, Å						
Позиции	K1-K1'	K1-K1''	K2-K2'	K2-K2''	K1'-K1''	K2'-K2''
$\text{KTiOPO}_4$	0.284(3)	0.277(6)	0.321(3)	0.246(4)	0.286(5)	0.414(4)
$\text{KTi}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{OPO}_4$	0.233(6)	0.320(10)	0.234(8)	0.249(5)	0.250(10)	0.430(20)
$\text{KTi}_{0.97}\text{Hf}_{0.03}\text{OPO}_4$	0.330(10)	0.227(6)	0.294(5)	0.249(7)	0.170(10)	0.390(10)
$\text{KTi}_{0.87}\text{Hf}_{0.13}\text{OPO}_4$	0.317(6)	0.324(9)	0.300(8)	0.257(8)	0.310(10)	0.390(10)
$\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$	0.263(6)	0.180(7)	0.262(7)	0.186(7)	0.367(8)	0.278(9)

В приложении проанализирована проводимость кристаллов семейства титанил-фосфата калия в области низких температур. Проведено сравнение полученных в работе результатов с литературными данными, на основании которого был сделан вывод о поляронной проводимости в области низких температур.

В заключении обобщены результаты работы и представлены выводы.

### Основные результаты и выводы

1. Использован комплексный подход к изучению степени дефектности нелинейно-оптических монокристаллов семейства титанил-фосфата калия. Для исследования привлечены метод рентгеноструктурного анализа, пироэлектрический и калориметрический методы.

2. Методом прецизионного рентгеноструктурного анализа при разных температурах изучено строение двух монокристаллов КТР, выращенных одним методом, но разными способами, кристаллов КТА, КТР, легированных цирконием или гафнием. Выявлены дефекты в исследованных кристаллах - позиции межузельных атомов, количество вакансий, положение атомов примеси и ее концентрация.

3. В результате анализа строения кристаллов беспримесного КТР, выращенных одним методом (раствор в расплаве), но с использованием разных способов (спонтанно и на затравку) установлена близость значений параметров элементарной ячейки кристаллов, величин средних межатомных расстояний в структурах, количества кислородных вакансий, а также подобие в разупорядочении калиевой подрешетки. При этом электронная структура кристаллов различна, что связано с разной степенью дефектности кристаллов.

4. Изучена структура монокристаллов КТА при  $T = 30$  К. Анализ распределения электронной плотности в окрестности позиций атомов калия показал, что при комнатной температуре атомы калия находятся в состоянии динамического и статического беспорядка, а при 30 К – в состоянии статического беспорядка.

5. В процессе измерения параметров элементарной ячейки монокристаллов КТА и КТР в интервале температур 293-20 К установлено, что изменение объема элементарной ячейки монокристаллов при понижении температуры происходит без скачков. Практически не изменяется параметр  $c$ . В области температур 130-230 К выявлено нарушение линейной температурной зависимости параметров элементарной ячейки  $a$  и  $b$  монокристаллов КТР и КТА. В этом же интервале температур обнаружены аномалии температурных зависимостей пирокоэффициента монокристалла КТА и удельной теплоемкости монокристалла КТР. Выявленные особенности связаны со сменой типа носителей заряда.

6. В результате исследования пироэлектрических свойств монокристаллов КТР, КТА и РТА впервые оценены концентрации носителей и значения энергии активации ионного транспорта, определены характеристические температуры Дебая и Эйнштейна, частоты акустических и оптических колебаний исследуемых кристаллов.

7. В результате прецизионных структурных исследований специально подобранных серий монокристаллов семейства КТР, в которых сигнал ГВГ выше, чем в беспримесном кристалле КТР, впервые экспериментально показано, что оптическая восприимчивость кристаллов связана не только с наличием в структуре цепочек из  $TiO_6$ -октаэдров с чередующимися длинными и короткими связями  $Ti-O$ , но также с геометрией тетраэдрических анионов и способом размещения щелочных катионов в каналах структуры. Степень вклада каждого из трех структурных фрагментов зависит от состава кристалла.

#### Цитируемая литература

1. *Angert N., Tseltnin M., Yashchin E., Roth M.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 1941.
2. *Kurtz S.K., Perry T.T.* // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. No 8. P. 3798.
3. *Dudka A.P.* // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 602.
4. *M. Mayer.* CrysAlis Programs for Data Collection and Reduction. Version 1.170.32. Oxford Diffraction Ltd, 2007.
5. *Renninger M.* // Z. Phys. 1937. B. 106. S. 141.
6. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Jana2000. Structure Determination Software Programs. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2000.
7. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Jana2006. Structure Determination Software Programs. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. 2006.
8. *Urenski P., Gorbatov N., Rosenman G.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 1850.
9. *Jiang Q., Womersley M.N., Thomas P.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 94102-1.

10. Bierlein J.D., Vanherzeele H., Ballman A.A. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. P. 783.
11. Antsigin V.D., Gusev V.A., Semenenko V.N., Yurkin A.M. // Ferroelectrics. 1993. V. 143. P. 223.
12. Шалдин Ю.В., Матьясик С., Цейтлин М., Рот М. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 7. С. 1263.
13. Born M., Huang K. Dynamical theory of crystal lattices. Oxford: Clarendon Press, 1954. 327 p.

**Основные результаты работы полностью отражены в следующих публикациях:**

1. Н.Е. Новикова, И.А. Верин, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, В.И. Воронкова, М. Цейтлин, М. Рот Структура монокристаллов  $\text{KTiOPO}_4$ , выращенных методом кристаллизации из раствора в расплаве на затравку и спонтанно // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 999-1008.
2. Н.Е. Новикова, И.А. Верин, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, Е.И. Агапова, В.И. Воронкова Структурная обусловленность нелинейно-оптических свойств монокристаллов  $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$  // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 2. С. 247-254.
3. Yu.V. Shaldin, S. Matyjasik, N.E. Novikova, M. Tseitlin, E. Mojaev, M. Roth Pyroelectric properties of  $\text{KTiOAsO}_4$  single crystals in the 4.2-300 K temperature range. // Physica B. 2010. V. 405. P. 1586-1590.
4. Н.Е. Новикова, И.А. Верин, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, М. Цейтлин, М. Рот Кристаллическая структура монокристаллов  $\text{KTiOAsO}_4$  при температурах 293 и 30 К. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 448-459.
5. Е.И. Орлова, Е.П. Харитоновна, Н.Е. Новикова, И.А. Верин, О.А. Алексеева, Н.И. Сорокина, В.И. Воронкова Синтез, свойства и структура монокристаллов титанил-фосфата калия, легированных гафнием // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 440-457.
6. Ю.В. Шалдин, С. Матьясик, Н.Е. Новикова, М. Цейтлин, Е. Можяев, М. Рот Пироэлектрические свойства монокристаллов титанил-арсенатов калия и рубидия в области температур 4.2 - 300 К // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1072-1078.
7. Н.Е. Новикова, И.А. Верин, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, Е.И. Орлова, В.И. Воронкова Рентгеноструктурное исследование монокристаллов  $\text{KTiOPO}_4$ , легированных гафнием // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 445-453.
8. Н.Е. Новикова, И.А. Верин, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, В.И. Воронкова, Е.И. Агапова Структура монокристаллов  $\text{KTiOPO}_4$ , выращенных методом кристаллизации из раствора в расплаве на затравку и спонтанно. Тезисы докладов VI Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов. Москва, 12-17 ноября 2007 г. С. 145.
9. N.E. Novikova, I.A. Verin, N.I. Sorokina, O.A. Alekseeva, V.I. Voronkova, E.I. Agapova Structure of KTP crystals grown by top-seeded solution and spontaneous flux crystallization methods. Proc. of XXI Congress and General

Assembly of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan, August 23-31, 2008. С. 459.

10. *Н.Е. Новикова, И.А. Верин, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, Е.И. Агапова, В.И. Воронкова* Прецизионные рентгеноструктурные исследования монокристаллов  $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{PO}_4$ . Тез. докл. XXVII научн. чтений им. ак. Н.В. Белова, Нижний Новгород, 16-17 декабря 2008. С. 54.

11. *Yu.V. Shaldin, S. Matyjasik, N.E. Novikova, M. Roth, M. Tseitlin* Pyroelectric properties of non-linear crystals of  $\text{XTiOYO}_4$  family (X=K, Rb; Y=P, As). Proc. of 12<sup>th</sup> Int. Meet. on Ferroelectricity and of 18<sup>th</sup> IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics, Xi'an, China, August 23-27 2009. MP-008.

12. *Н.Е. Новикова, И.А. Верин, Н.И. Сорокина* Прецизионные рентгеноструктурные исследования монокристаллов  $\text{KTiOAsO}_4$ . Тез. докл. 1-й Всерос. научн. конф. "Методы исследования состава и структуры функциональных материалов". Новосибирск, 11-16 октября 2009. С. 277.

13. *Н.Е. Новикова, И.А. Верин, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, В.И. Воронкова* Структурная обусловленность нелинейно-оптических свойств монокристаллов семейства титанил-фосфата калия. Тез. докл. VII Национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии (РСНЭ-НБИК)», Москва, 16 – 21 ноября 2009. С. 289.

14. *Н.Е. Новикова, Е.И. Агапова, И.А. Верин, Е.П. Харитонова, О.А. Алексеева, Н.И. Сорокина, В.И. Воронкова* Синтез, свойства и структура монокристаллов  $\text{KTiPO}_4$ , легированных гафнием. Тез. докл. V Национ. кристаллохим. конф. Казань, 29 ноября – 3 декабря 2009. С. 191.

15. *Н.Е. Новикова* Структура и пирозлектрические свойства монокристаллов семейства титанил-фосфата калия. Тез. докл. XXX научн. чтений им. ак. Н.В. Белова, Нижний Новгород, 20-21 декабря 2011. С. 45.

### Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность С. Матыясику (Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, г. Вроцлав, Польша) и профессору А. Залесскому (Институт низких температур и структурных исследований Польской академии наук, г. Вроцлав) за помощь в измерении пирозлектрических свойств и удельной теплоемкости. Автор благодарит д.ф.-м.н. профессора В.И. Воронкову, к.ф.-м.н. Е.И. Орлову (физический факультет МГУ), М. Цейтлина (Самарийский университетский центр Ариель, Израиль), М. Рота (Иерусалимский Еврейский университет, Израиль) за предоставленные монокристаллы для исследований и И.А. Верина (ИК РАН) за помощь в проведении дифракционных экспериментов. Особую признательность автор выражает к.ф.-м.н., ведущему научному сотруднику ИК РАН, доценту Ю.В. Шалдину за неоценимую помощь в выполнении данной работы, поддержку и доброжелательное отношение.