

На правах рукописи

АЛЕКСЕЕВА ОЛЬГА АНАТОЛЬЕВНА

Рентгеноструктурные исследования и установление закономерных связей
структура - свойства в кристаллах твердых растворов $K_{1-x}(Ti_{1-x}Nb_x)PO_4$
и $K_{1-x}(Ti_{1-x}Sb_x)PO_4$.

01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук



МОСКВА 2005

Работа выполнена в Институте кристаллографии имени А. В. Шубникова
Российской академии наук.

Научные руководители:

кандидат химических наук,
Сорокина Наталья Ивановна,

доктор физико-математических наук,
Симонов Валентин Иванович.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
Шибасева Римма Павловна

доктор физико-математических наук,
Клечковская Вера Всеволодовна

Ведущая организация: кафедра кристаллографии и экспериментальной
физики Нижегородского государственного
университета им. Н.И.Лобачевского.

Защита состоится «6» декабря 2005г. в 11 ч 00 мин. на заседании
диссертационного совета Д 002.114.01 при Институте кристаллографии
им. А.В. Шубникова РАН по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр. 59,
конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
кристаллографии

Автореферат разослан «3» ноября 2005 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета Д 002.114.01
кандидат физико-математических наук



В.М. Каневский

2006-4
18413

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

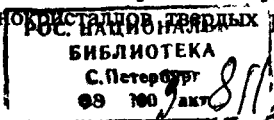
Актуальность темы.

Центральной проблемой современной структурной кристаллографии является установление закономерных связей между химическим составом, атомной структурой и физическими свойствами кристаллических материалов. Исследование таких связей для конкретных семейств соединений является фундаментальной задачей для физики твердого тела и материаловедения. Особую значимость приобретают такие исследования, если они связаны с материалами, обладающими важными для современной техники и высоких технологий свойствами. Публикации свидетельствуют, что в последние годы серьезное внимание исследователей привлекает многочисленное семейство твердых растворов со структурой типа титанил-фосфата калия. Кристаллы этого семейства обладают уникальным набором физических свойств. В определенных температурных интервалах они сегнетоэлектрики и ионные проводники по одновалентным катионам. Широкое применение находят и нелинейные оптические свойства исходного кристалла KTiPO_4 (КТР). Актуальность исследования этих соединений связана с возможностью целенаправленного регулирования их физических свойств путем изоморфных замещений.

Более изученными в ряду твердых растворов на основе титанил-фосфата калия являются соединения с изовалентными замещениями калия на натрий, таллий, рубидий или цезий. Известны публикации, посвященные изовалентным замещениям титана на германий, олово и другие катионы. В большинстве этих случаев имеют место ряды непрерывных твердых растворов. Значительно в меньшей степени изучены твердые растворы с гетеровалентным характером замещений.

Цель работы - проведение прецизионных рентгеноструктурных исследований монокристаллов твердых растворов на основе титанил-фосфата калия, легированных ниобием либо сурьмой. На основе полученных в данной работе и литературных данных исследовать закономерные связи между химическим составом, атомной структурой и физическими свойствами этих кристаллов. Для достижения этих целей необходимо было решить следующие задачи:

1. Рентгенографическими методами провести предварительные исследования монокристаллов указанных соединений и на основе результатов этих исследований установить максимальное значение содержания примесей ниобия либо сурьмы в кристаллах, изоструктурных кристаллам титанил-фосфата калия. Отобрать образцы, пригодные для прецизионных рентгеноструктурных исследований и подготовить их для исследования.
2. Определить и уточнить методами прецизионных рентгеноструктурных исследований атомное строение монокристаллов твердых растворов



- составов $K_{0.96}(Ti_{0.96}Nb_{0.04})OPO_4$, $K_{0.93}(Ti_{0.93}Nb_{0.07})OPO_4$ и $K_{0.89}(Ti_{0.89}Nb_{0.11})OPO_4$.
3. Определить и уточнить атомное строение соединений $K_{2.92}Nb_{2.58}Ti_{1.42}P_{2.5}O_{17}$ и $K_{2.68}Nb_{2.82}Ti_{1.17}P_{2.5}O_{17}$, кристаллизующихся в отличном от титанил-фосфата калия новом структурном типе.
 4. Определить и уточнить атомное строение соединений составов $K_{0.99}(Ti_{0.99}Sb_{0.01})OPO_4$, $K_{0.93}(Ti_{0.93}Sb_{0.07})OPO_4$ и $K_{0.83}(Ti_{0.83}Sb_{0.17})OPO_4$.
 5. На основе полученных данных установить влияние химического состава монокристаллов на детали их атомного строения. Исследовать на атомном уровне механизмы ионной проводимости и структурной обусловленности оптических нелинейных свойств монокристаллов двух рядов соединений $K_{1-x}(Ti_{1-x}Nb_x)OPO_4$ (при $0 \leq x \leq 0.11$) и $K_{1-x}(Ti_{1-x}Sb_x)OPO_4$ при $(0 \leq x \leq 0.17)$.

Научная новизна работы состоит в выявлении закономерных связей состав – структура – свойства двух конкретных рядов твердых растворов со структурой типа титанил-фосфата калия. Определена структурная обусловленность нелинейных оптических свойств и ионной проводимости в этих соединениях. Установлена возможность целенаправленного изменения в определенных пределах этих свойств методом изоморфных замещений. Отдельный результат связан со структурными исследованиями монокристаллов с большим, превосходящим предел растворимости, содержанием ниобия. Проведено полное структурное определение и уточнение этих соединений, характеризующихся моноклинной в отличие от ромбической у титанил-фосфата калия группой симметрии. Установлены структурные причины потери нелинейных оптических свойств и сохранения ионной проводимости в этих соединениях.

Практическая значимость работы. Установленные на атомном уровне механизмы нелинейных оптических свойств и ионной проводимости в двух конкретных рядах твердых растворов со структурой типа титанил – фосфата калия имеют фундаментальное значение для физики твердого тела исследованных кристаллов. Полученные данные необходимы теоретикам для построения микроскопической теории указанных свойств в исследованных соединениях. Для гетеровалентных замещений установлены ограниченные пределы изоморфизма и целенаправленной модификации их важных для практического применения свойств.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Результаты прецизионных рентгеноструктурных исследований монокристаллов двух рядов $K_{1-x}(Ti_{1-x}Nb_x)PO_4$ (при $0 \leq x \leq 0.11$) и $K_{1-x}(Ti_{1-x}Sb_x)PO_4$ ($0 \leq x \leq 0.17$) твердых растворов со структурой типа титанил – фосфата калия.
2. Структурная обусловленность нелинейных оптических свойств в исследованных соединениях.
3. Структурная обусловленность ионной проводимости в упомянутых монокристаллах.
4. Структурная обусловленность потери нелинейных оптических свойств и сохранения ионной проводимости в монокристаллах $K_{2.47}(Ti_{1.15}Nb_{2.85})P_{2.5}O_{17}$ и $K_{2.92}(Ti_{1.42}Nb_{2.58})P_{2.5}O_{17}$.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на международных и национальных конференциях (см. [9-21] в списке основных работ). Результаты работы докладывались и обсуждались на конкурсе молодых ученых 2004 г. на соискание премии им. Ю.Т. Стручкова (работа удостоена премии им. Ю.Т.Стручкова). На молодежном конкурсе научных работ ИК РАН в 2000 году работа получила вторую премию, а в 2004 году была удостоена первой премии.

Публикации и личный вклад автора.

По материалам диссертации опубликована 21 печатная работа, из них 8 статей и 13 тезисов докладов. Автором подготовлены и исследованы методом рентгеноструктурного анализа при комнатной и низкой температурах все представленные в работе монокристаллы.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы. Общий объём диссертации – 126 страниц, включая 37 рисунков и 26 таблиц. Список литературы содержит 110 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулирована цель диссертационной работы и основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1.

Кристаллы семейства титанил-фосфата калия (Литературный обзор).

Проведена систематизация имеющихся литературных данных о структуре, диэлектрических, сегнетоэлектрических, нелинейных оптических и проводящих свойствах кристаллов семейства титанил-

титанил-фосфата калия и их твердых растворов. На сегодняшний день семейство кристаллов со структурой типа KTiOPO_4 насчитывает более 100 соединений с общей формулой MM'OXO_4 , где $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Na}, \text{Cs}, \text{Ti}, \text{NH}_4$; $\text{M}' = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Zr}, \text{Ge}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ga}$; $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Si}$. Изучение изоструктурных КТР соединений и их твердых растворов позволяет определить взаимосвязь между химическим составом, структурой и свойствами данного типа соединений. Особое внимание уделяется исследованиям соединений с замещением одновалентных катионов либо изовалентным замещением титана.

В литературе, посвященной твердым растворам КТР, легированным ниобием (КТР:Nb), имеются разногласия относительно возможной максимальной степени замещения титана и образования дополнительных вакансий в калиевой подрешетке. Показана необходимость проведения низкотемпературных исследований. Установлено отсутствие литературных данных об исследовании кристаллов титанил-фосфата калия, легированных примесями сурьмы. В заключение обзора обоснованы выбор объектов и направления исследования.

Глава 2.

Прецизионные рентгеноструктурные исследования монокристаллов твердых растворов $\text{K}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{OPO}_4$ ($x = 0.04; 0.07; 0.11$).

Все исследованные в этой работе кристаллы выращены на Физическом факультете МГУ. Для рентгеноструктурного исследования были отобраны наиболее совершенные мелкие монокристаллы трех составов: $\text{K}_{0.96}\text{Ti}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{OPO}_4$ (КТР – 4% Nb), $\text{K}_{0.93}\text{Ti}_{0.93}\text{Nb}_{0.07}\text{OPO}_4$ (КТР – 7% Nb), $\text{K}_{0.89}\text{Ti}_{0.89}\text{Nb}_{0.11}\text{OPO}_4$ (КТР – 11% Nb). Путем обкатки отобранными кристаллами придавалась сферическая форма. Полученные образцы подвергались первичному рентгеноструктурному исследованию, в результате которого были выбраны три монокристалла, для которых профили дифракционных пиков и сходимость интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений оказались наилучшими. По 25 отражениям методом наименьших квадратов уточнены параметры ромбической элементарной ячейки пр. гр. $\text{Rpa}2_1$. Установлено, что внедрение ниобия в структуру КТР сопровождается некоторым увеличением объема ячейки (табл. 1).

Полный набор интенсивностей дифракционных отражений получен на дифрактометре CAD-4F фирмы "Enraf-Nonius" с использованием MoK_α -излучения с графитовым монохроматором, метод сканирования рефлексов $\omega/2\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}=1.0$. Интенсивности рефлексов регистрировались в половине сферы отражений обратного пространства. Отношения числа независимых отражений $|F|_{\text{hkl}} > 3\sigma|F|_{\text{hkl}}$ к числу уточняемых параметров составили: 18 (КТР – 4% Nb), 16 (КТР – 7% Nb) и

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки кристаллов КТР и кристаллов КТР:Nb.

Образцы	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
КТР [1]	12.817(1)	6.403(1)	10.584(1)	868.9(1)
$K_{0.96}Ti_{0.96}Nb_{0.04}OPO_4$	12.814(2)	6.408(1)	10.587(2)	869.5(1)
$K_{0.93}Ti_{0.93}Nb_{0.07}OPO_4$	12.816(1)	6.412(1)	10.595(1)	870.1(1)
$K_{0.89}Ti_{0.89}Nb_{0.11}OPO_4$	12.815(1)	6.415(1)	10.591(1)	870.7(1)

14 (КТР – 11% Nb). Структуры уточнялись МНК по программе JANA 98 [2]. В экспериментальный массив интенсивностей вводились поправки на поглощение для сферического образца, поляризацию и фактор Лоренца, учтена экстинкция. Ангармонизм теплового движения тяжелых атомов (Ti, Nb) учитывался разложением функции плотности вероятности смещения атомов из равновесного положения в ряд Грамма-Шарлье до 4-го порядка. Заключительные факторы расходимости R/R_w составили: 1.81/2.22 (КТР – 4% Nb), 1.93/2.21 (КТР – 7% Nb) и 2.54/3.10 (КТР – 11% Nb).

Кристаллические структуры титанил фосфата калия с содержанием 4, 7 и 11 ат.% ниобия изоструктурны кристаллам КТР. Исследуемые

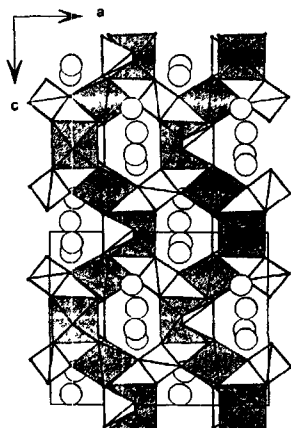


Рис.1. Фрагмент кристаллической структуры $K_{0.93}Ti_{0.93}Nb_{0.07}OPO_4$ в проекции на плоскость ac .

кристаллические структуры (рис. 1) представляют собой трехмерный каркас из связанных вершинами титановых октаэдров и фосфорных тетраэдров. В каналах структур размещаются ионы калия.

В структурах КТР – 4% Nb, КТР – 7% Nb и КТР – 11% Nb имеются две кристаллографически независимых позиции титана. Уточнение заселенностей позиций Ti(1) и Ti(2) осуществлялось в предположении, что каждая из них заполнена атомами титана и ниобия на 100%. Установлено, что весь имеющийся в кристаллах ниобий полностью входит только в одну из титановых позиций (позиция Ti(1)).

В изученных структурах имеются две основные позиции калия K(1) и K(2). На разностных синтезах электронной плотности, вычисленных по рассматриваемой модели, были обнаружены пики остаточной электронной плотности вблизи позиций атомов K(1) и K(2). На рис.2 приведены разностные синтезы для одной из изученных структур: КТР-7% Nb. Следующим этапом в определении структуры всех трех изучаемых

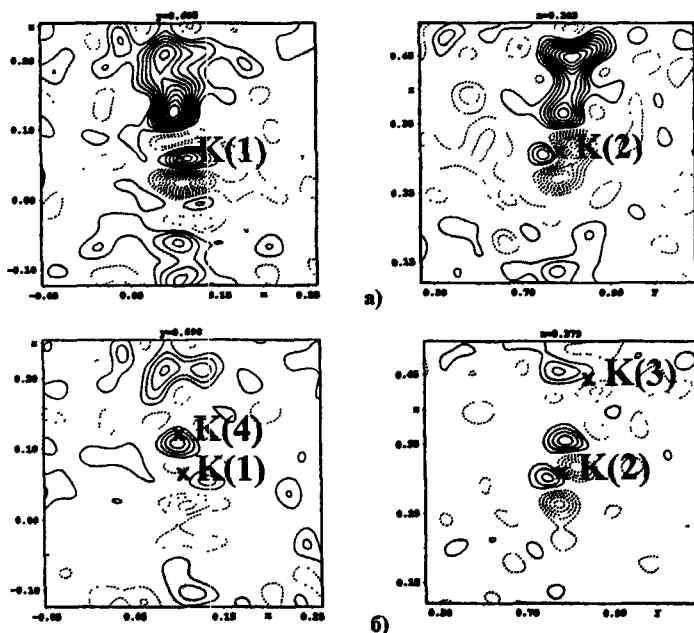


Рис. 2. Карты двумерных сечений разностных синтезов электронной плотности для модели структуры $K_{1-x}Ta_xNb_{0.47}O_{0.94}$ (шаг изолиний 0.2 э/Å^3):
а – для модели с двумя основными позициями калия;
б – для модели с расщеплением калиевых позиций.

монокристаллов стала проверка гипотезы о расщеплении указанных выше калиевых позиций, вблизи которых были обнаружены пики остаточной электронной плотности. Было проведено уточнение структурных параметров в модели с расщеплением позиций атомов калия. Установлено, что с увеличением концентрации ниобия заселенность основных позиций K(1) и K(2) уменьшается, а заселенность дополнительных позиций K(3) и K(4) возрастает, т.е. происходит более явное расщепление калиевых позиций (табл.2).

Таблица 2. Заселенность позиций калия в структурах KTP:Nb

Структура	$q_{K(1)}$	$q_{K(2)}$	$q_{K(3)}$	$q_{K(4)}$
KTP – 4% Nb	0.899(1)	0.858(2)	0.108(2)	-
KTP – 7% Nb	0.702(2)	0.773(1)	0.148(1)	0.168(2)
KTP – 11% Nb	0.610(1)	0.636(1)	0.275(1)	0.228(2)

При этом количество калия во всех трех структурах меньше, чем того требует условие электронейтральности элементарной ячейки. Сечения итоговых нулевых синтезов электронной плотности указывают на наличие небольших пиков вблизи калиевых позиций. Несомненно, они указывают места локализации недостающих атомов калия. Однако попытки уточнения структурных параметров с учетом этих дополнительных позиций для атомов калия не приводят к сходящимся результатам из-за сильной корреляции между уточняемыми параметрами близко расположенных атомов.

Анализ расстояний между атомами для всех трех структур показывает характерную тенденцию смещения катиона в октаэдрах при увеличении концентрации ниобия в кристаллах. Происходит увеличение сильных титанильных связей и уменьшение наиболее длинных связей. Таким образом, с увеличением содержания ниобия в твердых растворах KTP:Nb происходит приближение катионов как в $(\text{Ti,Nb})(1)\text{O}_6$, так и в $\text{Ti}(2)\text{O}_6$ к центру октаэдров.

Глава 3.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов $\text{K}_{0.93}\text{Ti}_{0.93}\text{Nb}_{0.07}\text{OPO}_4$ при температуре 30 К.

Установлено, что с ростом содержания пентавалентного ниобия, замещающего четырехвалентный титан в структуре KTiOPO_4 , для компенсации разницы в валентностях, растет количество вакансий в позициях калия. При этом остающиеся атомы К статистически распределяются по большему числу позиций. Для надежной локализации дополнительных позиций калия с малой заселенностью необходимы низкотемпературные исследования. В связи с этим было проведено рентгеноструктурное исследование монокристалла $\text{K}_{0.93}\text{Ti}_{0.93}\text{Nb}_{0.07}\text{OPO}_4$ при температуре 30К.

Образец для рентгеноструктурного исследования в форме шарика диаметром 0.21 мм приготовлен из однородного монокристалла состава $\text{K}_{0.93}\text{Ti}_{0.93}\text{Nb}_{0.07}\text{OPO}_4$. Кристалл был приклеен на стеклянной нити с помощью пчелиного воска, чтобы исключить влияние напряжений на образец при низких температурах. Измерения проведены на четырехкружном рентгеновском дифрактометре HUBER-5042 с криостатом DISPLEX DE-202 (APD Cryogenics inc). Параметры элементарной ячейки ромбического кристалла определены при $T = 293, 187$ и 30 К методом наименьших квадратов по 56 дифракционным рефлексам в интервале $39^\circ < \theta < 45^\circ$. Следует отметить, что в интервале температур от комнатной до 30 К фазового перехода в исследованном кристалле обнаружено не было. Массив интегральных интенсивностей был получен при 30К методом $\omega/2\theta$ пошагового (дискретного) сканирования в двух октантах обратного пространства $(\bar{h}, k, l)$ и $(h, \bar{k}, \bar{l})$ $\sin\theta/\lambda < 1.00\text{\AA}^{-1}$.

Всего было зарегистрировано 4955 профилей рефлексов. Анализ дифракционных отражений не выявил противоречий с определенной при комнатной температуре нецентросимметричной пр. гр. симметрии $Pna2_1$. Для уточнения модели структуры использовалась программа JANA2000 [3]. В процессе уточнения структуры были введены поправки на поглощение и Lp поправки, учтена экстинкция.

Проведенное уточнение показало, что структура кристалла при $T=30\text{K}$ аналогична структуре при комнатной температуре. Координаты и заселенности атомов Ti и P не претерпели изменений по сравнению с таковыми при $T=293\text{K}$. На разностных синтесах электронной плотности, вычисленных по модели с двумя основными позициями калия K(1) и K(2) (рис. 3а) обнаружены пики остаточной электронной плотности.

Было проведено уточнение структурных параметров модели с учетом расщепленных позиций атомов калия. На рис. 3б приведены разностные синтезы электронной плотности, на которых вычтены атомы K(1), K(2), K(3) и K(4) с соответствующими заселенностями.

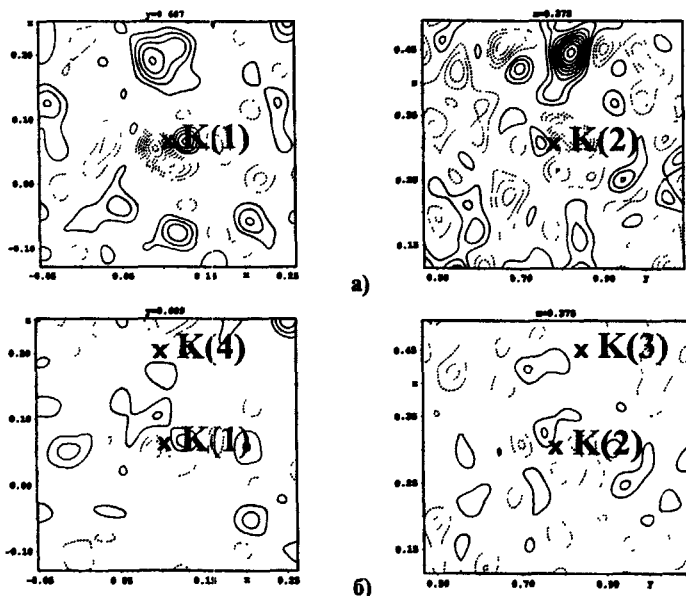


Рис. 3. Карты двумерных сечений разностных синтезов электронной плотности для модели структуры $K_{0.33}Ti_{0.33}Nb_{0.67}OPO$, при $T=30\text{K}$ (шаг изолиний 0.2 э/Å^3):

а – для модели с двумя основными позициями калия;
б – для модели с расщеплением калиевых позиций.

Заселенности калиевых позиций изменились при понижении температуры (табл.3). Однако, суммарные заселенности калиевых позиций при $T = 30\text{K}$ и при комнатной температуре совпадают с точностью наших измерений.

Таблица 3. Заселенности калиевых позиций в структуре $K_{0.93}Ti_{0.93}Nb_{0.07}OPC_4$.

Температура	K(1)	K(2)	K(3)	K(4)
30 К	0.792(2)	0.780(2)	0.164(3)	0.059(3)
293 К	0.702(2)	0.773(1)	0.148(1)	0.168(2)

Обнаружено, что при низкой температуре, в отличие от катионов Ti и Р, все четыре катиона калия сместились преимущественно вдоль оси с, наибольшие изменения в координатах наблюдаются у атомов К(3) и К(4) (табл.4). Смещение калиевых позиций, связанное с изменением температуры, хорошо согласуется с результатами структурных исследований в широком диапазоне температур кристаллов со структурной типа КТР [4, 5, 6].

Таблица 4. Разности между относительными координатами катионов при $T=293$ К и $T=30$ К в Å.

Атом	Δx	Δy	Δz
K(1)	0.002(1)	0.006(1)	0.024(1)
K(2)	0.018(1)	0.006(1)	0.040(1)
K(3)	-0.011(1)	0.015(1)	-0.086(1)
K(4)	0.000(1)	-0.116(1)	-0.868(1)

Поскольку тепловые колебания атомов значительно уменьшаются при понижении температуры, то снижение температуры до 30К позволяло более точно локализовать положения атомов калия в дополнительных позициях и тем самым подтвердило модель с расщеплением калиевых позиций.

Глава 4.

Определение и уточнение структур монокристаллов $K_{2.92}Nb_{2.58}Ti_{1.42}P_{2.5}O_{17}$ и $K_{2.68}Nb_{2.82}Ti_{1.17}P_{2.5}O_{17}$.

Как показали наши предварительные структурные исследования, из расплавов с высоким содержанием ниобия кристаллизуется фаза с составом, отличным от титанил-фосфата калия (табл. 5). Для проведения полного рентгеновского эксперимента из оптически однородных кристаллов были отобраны образцы двух составов с содержанием ниобия согласно предварительным данным 66.6% и 75.5%. Эксперимент при комнатной температуре проводился на автодифрактометре CAD-4F фирмы "Enraf-Nonius" с использованием MoK_{α} -излучения с графитовым монохроматором, метод сканирования рефлексов $\omega/2\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{\max}=1.0$. Интенсивности рефлексов регистрировались в половине сферы отражений обратного пространства. Отношения числа независимых отражений $|F|_{hkl} > 3\sigma|F|_{hkl}$ к числу уточняемых параметров составили: 17 и 16 для структур, содержащих 66.6% и 75.5% ниобия, соответственно. Анализ закономерных погасаний рефлексов привел к двум возможным

Федоровским группам симметрии: ацентричной Pn и центросимметричной $P2/n$. Свойства кристаллов (тест на генерацию второй гармоники при лазерном облучении и тест на существование пьезоэффекта были отрицательными) позволили отдать предпочтение группе $P2/n$, что и нашло подтверждение при дальнейшем уточнении структуры.

Таблица 5. Параметры элементарной ячейки для кристаллов с высоким содержанием ниобия (66.6% Nb и 75.5% Nb).

Структура	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β , град.	$V, \text{\AA}^3$
66.6 %Nb	13.800(1)	6.412(2)	16.893(3)	83.33(1)	1494.8(6)
75.5 % Nb	13.786(4)	6.407(8)	16.938(4)	83.15(1)	1496.1(5)

Структура с 75.5 % Nb в расплаве была определена прямыми методами по комплексу программ Shelxs-86 [7] (были выявлены 22 базисных атома) и уточнена по программе JANA-98 [2]. Изоструктурный ему кристалл с содержащий 66.6 % Nb также уточнялся по программе JANA-98 [2]. В процессе уточнения структур были проверены три предусмотренные используемыми программами модели учета экстинкции, введены поправки на поглощение и L_p поправки. Ангармонизм теплового движения тяжелых атомов (Nb, Ti) учитывался разложением функции плотности вероятности смещения атомов из равновесного положения в ряд Грамма-Шарлье до 4-го порядка. Заключительные факторы расхожимости R/R_w составили: 2.37/2.76 и 1.65/2.14 для структур, содержащих 66.6% и 75.5% ниобия, соответственно.

Важным вопросом было определение размещения атомов титана по четырем кристаллографически независимым позициям ниобия. В результате проведенного уточнения установлено, что в обеих структурах атомы Ti входят во все четыре позиции Nb, но с разной вероятностью (таб.1.6).

Таблица 6. Заселенности ниобий-титановых позиций в структурах с высоким содержанием ниобия (66.6% Nb и 75.5% Nb).

Структура	Позиция (1)		Позиция (2)	
	Nb	Ti	Nb	Ti
66.6 % Nb	0.728(1)	0.272(1)	0.751(1)	0.249(1)
75.5 % Nb	0.846(1)	0.154(1)	0.793(1)	0.207(1)
Структура	Позиция (3)		Позиция (4)	
	Nb	Ti	Nb	Ti
66.6 % Nb	0.449(1)	0.551(1)	0.646(1)	0.354(1)
75.5 % Nb	0.525(1)	0.475(1)	0.660(1)	0.340(1)

В структурах выявлены по три кристаллографически независимых атома калия. Атомы K(1) и K(2) располагаются в своих позициях со 100 % заселенностью. Позиция атома K(3) заселена не полностью. Однако вблизи этого атома в обеих исследованных структурах были обнаружены пики остаточной электронной плотности, четко свидетельствующие о наличии в структуре дополнительных калиевых позиций. Следующий этап состоял в уточнении структурных параметров в модели с расщеплением позиций атома K(3). В результате, в обеих структурах были выявлены дополнительные атомы калия, обозначаемые далее как K(4), K(5) и K(6). По полученным значениям заселенностей уточненные химические формулы исследованных образцов следующие: $K_{2.92}Nb_{2.58}Ti_{1.42}P_{2.5}O_{17}$ (66.6 % Nb в расплаве) и $K_{2.68}Nb_{2.82}Ti_{1.17}P_{2.5}O_{17}$ (75.5 % Nb в расплаве).

Атомные структуры кристаллов $K_{2.92}Nb_{2.58}Ti_{1.42}P_{2.5}O_{17}$ и $K_{2.68}Nb_{2.82}Ti_{1.17}P_{2.5}O_{17}$ относятся к классу туннельных и представляет собой трехмерный каркас из связанных вершинами октаэдров (Nb,Ti)O₆ и тетраэдров PO₄. В структуре присутствуют 4 кристаллографически независимые смешанные (Nb, Ti) позиции. В каркасах исследованных структур имеются два типа каналов, вытянутых вдоль диагонального направления [101] (рис. 4), в которых размещаются катионы K⁺. Часть катионов калия, сосредоточенная в более широком канале, локализуется в нем с заселенностью 100 %. Остальной калий локализуется в более узком канале с заселенностями позиций K(3) – 0.374(2), K(4) – 0.247(2), K(5) – 0.368, K(6) – 0.303(2) (для структуры $K_{2.92}Nb_{2.58}Ti_{1.42}P_{2.5}O_{17}$) и K(3) – 0.355(2), K(4) – 0.228(2), K(5) – 0.386, K(6) – 0.080(2) (для структуры $K_{2.68}Nb_{2.82}Ti_{1.17}P_{2.5}O_{17}$).

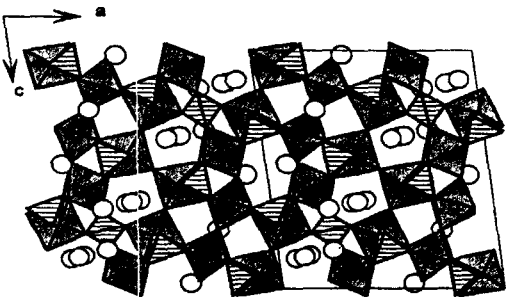


Рис. 4. Кристаллическая структура $K_{2.68}Nb_{2.82}Ti_{1.17}P_{2.5}O_{17}$.

Глава 5.

Прецизионные рентгеноструктурные исследования монокристаллов $K_{1-x}Ti_{1-x}Sb_xOPO_4$ ($x = 0.01; 0.07; 0.17$).

Для рентгеновского дифракционного эксперимента были отобраны оптически однородные кристаллы трех составов с общей формулой $K_{1-x}Ti_{1-x}Sb_xOPO_4$ (КТР:Sb) при $x = 0.01$ (КТР – 1% Sb), $x = 0.07$ (КТР – 7% Sb), $x = 0.17$ (КТР – 17% Sb). Установлено, что внедрение в структуру КТР сурьмы приводит к уменьшению объема элементарной ячейки (табл.7).

Таблица 7. Параметры элементарной ячейки кристаллов КТР и кристаллов КТР:Sb.

Соединение	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
КТР [1]	12.819(1)	6.399(1)	10.584(1)	868.2(1)
$K_{0.99}Ti_{0.99}Sb_{0.01}OPO_4$	12.811(1)	6.4056(4)	10.585(1)	868.6(1)
$K_{0.93}Ti_{0.93}Sb_{0.07}OPO_4$	12.792(2)	6.4048(5)	10.557(1)	864.9(1)
$K_{0.83}Ti_{0.83}Sb_{0.17}OPO_4$	12.776(2)	6.4102(9)	10.5027(6)	860.1(1)

Полный набор интенсивностей дифракционных отражений от сферических образцов указанных выше составов был получен на дифрактометре CAD-4F фирмы "Enraf-Nonius" с использованием MoK_{α} -излучения с графитовым монохроматором, метод сканирования рефлексов $\omega/2\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{\max}=1.0$. Интенсивности рефлексов регистрировались в половине сферы отражений обратного пространства. Отношения числа независимых отражений $|F|_{hkl} > 3\sigma|F|_{hkl}$ к числу уточняемых параметров составили: 15 (КТР – 1% Sb), 16 (КТР – 7% Sb) и 13 (КТР – 17% Sb). Исследуемые в данной работе структуры монокристаллов КТР:Sb уточнялись МНК по программе JANA 2000 [3]. В процессе уточнения структур были проверены все допускаемые программой модели учета экстинкции, введены поправки на поглощение и L_p поправки. Ангармонизм теплового движения тяжелых атомов (Ti, Sb) учитывался разложением функции плотности вероятности смещения атомов из равновесного положения в ряд Грамма-Шарлье до 4-го порядка. Заключительные факторы расхожимости R/R_w составили: 1.61/2.21 (КТР – 1% Sb), 1.87/2.45 (КТР – 7% Sb) и 2.27/2.61 (КТР – 17% Sb).

Кристаллы КТР:Sb являются структурными аналогами КТР. Уточнение заселенности имеющихся в структуре двух независимых позиций титана позволило установить, что при невысоком содержании сурьмы в структуре (КТР - 1% Sb) вся она входит только в одну из позиций титана – менее просторную позицию Ti(2). С увеличением количества сурьмы в кристалле позиция Ti(1) также становится смешанной. Для исследованной нами структуры КТР – 17% Sb количество сурьмы в первой и второй титановых позициях оказалось разным: 0.036 и 0.297 соответственно. В структуре с промежуточным составом (КТР – 7% Sb) сурьма также входит в обе позиции титана, но заселенность первой титановой позиции сурьмой столь невелика, что определить ее значение не представлялось возможным.

На разностных синтезах электронной плотности, вычисленных по модели с двумя основными позициями калия K(1) и K(2), обнаружены пики остаточной плотности вблизи позиций этих атомов. Поэтому далее было проведено уточнение структурных параметров в моделях с расщеплением основных позиций атомов калия. Установлено, что при

увеличении содержания сурьмы в кристалле заселенность основных кристаллографических позиций К(1) и К(2) уменьшается, в то время как заселенность дополнительных позиций К(3) и К(4) возрастает, т.е. наблюдается более явное расщепление калиевых позиций (табл.8).

Таблица 8. Заселенность позиций калия в структурах КТР:Sb.

Структура	q _{К(1)}	q _{К(2)}	q _{К(3)}	q _{К(4)}
КТР – 1% Sb	0.865(9)	0.919(3)	0.097(5)	0.113(8)
КТР – 7% Sb	0.678(7)	0.775(2)	0.162(3)	0.132(7)
КТР – 17% Sb	0.456(5)	0.389(7)	0.423(5)	0.327(6)

Анализ межатомных расстояний позволяет оценить степень влияния примеси сурьмы на структуру кристаллов КТР. В титановых октаэдрах с ростом концентрации сурьмы наблюдается уменьшение длинных связей, при этом короткие связи увеличиваются. Эти изменения приводят к уменьшению разницы между величиной длинной и короткой связей. Таким образом, с возрастанием содержания сурьмы в твердых растворах КТР:Sb катионы в октаэдрах смещаются к центру октаэдров.

Глава 6.

Результаты исследований и закономерные связи состав-структура-свойства в твердых растворах на основе титанил-фосфата калия, легированных ниобием либо сурьмой.

В работе методами рентгеноструктурного анализа исследованы две серии кристаллов KTiOPO_4 (КТР) с частичным замещением атомов титана атомами ниобия или сурьмы согласно следующей схеме: $\text{K}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{OPO}_4$ ($\text{M}=\text{Nb}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$). При изоморфном вхождении ниобия или сурьмы в кристаллы KTiOPO_4 в пределах растворимости этих элементов трехмерный жесткий каркас структуры из Ti – октаэдров и P – тетраэдров деформируется слабо. Существенно меняется только локализация атомов калия в каналах структуры. Атомы титана в структуре KTiOPO_4 локализуются в двух независимых позициях. Установлено, что в исследованных кристаллах КТР, легированных ниобием, весь ниобий замещает титан только в одном Ti(1) - октаэдре. В то же время сурьма при высоком ее содержании в кристалле может входить в оба титановых октаэдра. Это различие в поведении Nb и Sb позволяет понять тот факт, что для твердых растворов КТР:Sb максимальное возможное замещение атомов Ti вдвое выше, чем для твердых растворов КТР:Nb.

Из литературы известно, что для кристаллов КТР характерно смещение катионов Ti^{4+} из центров их октаэдрических координационных полиэдров с образованием в цепочках – $\text{O} = \text{Ti}(1) - \text{O} = \text{Ti}(2) - \text{O} =$ чередующихся коротких и длинных связей Ti – O. На рис. 5 представлена концентрационная зависимость разницы между длинной и короткой

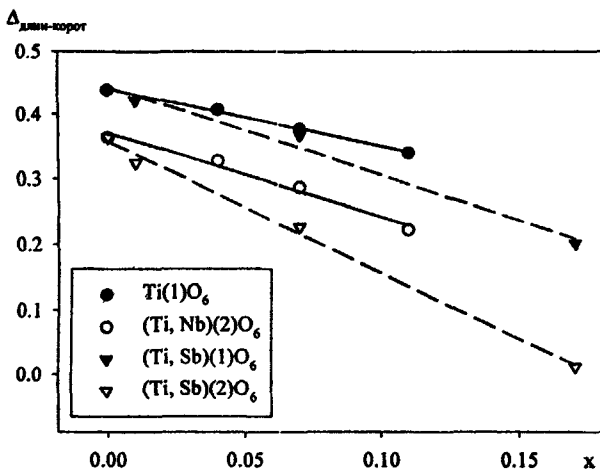


Рис. 5. Зависимость разницы между длинной и короткой связями в титановых октаэдрах от содержания примеси x:

сплошная линия - в кристаллах $K_{1-x}Ti_{1-x}Nb_xOPO_4$,
пунктир - в кристаллах $K_{1-x}Ti_{1-x}Sb_xOPO_4$.

связями ($\Delta_{\text{длин-корот}}$) в титановых октаэдрах изученных кристаллов. Как показали наши исследования, эта величина уменьшается как в случае ниобия, так и сурьмы с увеличением концентрации примеси, т.е. титановые октаэдры становятся менее искаженными.

Исследование физических свойств двух серий кристаллов КТР, легированных ниобием или сурьмой [8, 9] показало, что такое легирование приводит к понижению интенсивности генерации второй гармоники при лазерном облучении. Из литературных данных [10, 11] известно, что нелинейно-оптические свойства кристаллов КТР в значительной мере коррелируют с отклонением в положении атома Ti от центра его октаэдра. В цепочках из Ti – октаэдров в этом случае чередуются укороченные и удлинённые связи Ti – O. Можно считать установленным фактом то, что легирование кристаллов КТР ниобием либо сурьмой симметризует положение титана в октаэдрах и является одним из структурных параметров, существенно влияющим на нелинейные оптические свойства исследованных твердых растворов.

Из литературы [12, 13] известно, что у всех кристаллов семейства КТР наблюдаются сегнетоэлектрические фазовые переходы типа смещения, близкие по параметрам к переходам второго рода и сопровождающиеся изменением симметрии $R\bar{3}m$ (высокотемпературная парафаза) на $R\bar{3}m2_1$. При переходе в низкотемпературную ацентричную модификацию происходит смещение одновалентных катионов вдоль оси c, в результате чего они со статистической заселенностью локализуются в большем числе кристаллографически независимых позиций, нарушая

элементы симметрии пр. гр. $R\bar{3}m$. Полярность осей 2_1 , параллельных оси c обусловлена именно такими смещениями одновалентных катионов. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода у легированных ниобием или сурьмой кристаллов КТР может значительно понижаться под влиянием самых малых количеств примеси [8, 9]. Температура Кюри T_c при малых концентрациях примеси изменяется линейно, оставаясь практически постоянной при больших концентрациях.

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости кристаллов КТР, легированных ниобием либо сурьмой [8, 9], наблюдаются широкие релаксационные аномалии, связанные с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, которые становятся более выраженными с увеличением концентрации легирующего элемента (рис. 6, 7). Структурной причиной появления широких релаксационных аномалий в кристаллах $КТР:Nb$ и $КТР:Sb$ является большая подвижность ионов калия и их рассредоточение в каналах этих структур. Таким образом, наличие интенсивных широких максимумов диэлектрической проницаемости и понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в серии кристаллов $КТiOPO_4$, легированных ниобием или сурьмой обусловлено появлением дополнительных калиевых позиций.

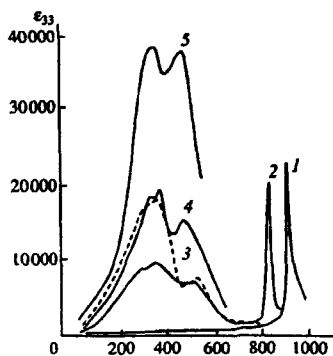


Рис. 6. Диэлектрическая проницаемость кристаллов $K_{1-x}Ti_{1+x}Nb_xOPO_4$: 1) $x = 0$; 2) $x = 0.002$; 3) $x = 0.02$; 4) $x = 0.05$; 5) $x = 0.11$ по данным работы [8].

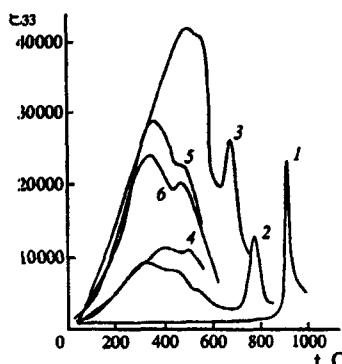


Рис. 7. Диэлектрическая проницаемость кристаллов $K_{1-x}Ti_{1+x}Sb_xOPO_4$: 1) $x = 0$; 2) $x = 0.01$; 3) $x = 0.015$; 4) $x = 0.05$; 5) $x = 0.07$; 6) $x = 0.17$ по данным работы [8].

С той же структурной особенностью в размещении калия связано и возрастание ионной электропроводности в кристаллах $КТР:Nb$ и $КТР:Sb$ на 1.5 – 2 порядка по сравнению с чистыми кристаллами КТР, установленное в работах [8, 9]. Столь существенное изменение проводимости обусловлено присутствием вакансий по калию и возникновением дополнительных калиевых позиций с малой заселенностью. В работе [13] были оценены возможные расстояния перемещений катиона калия K^+ в кристаллах КТР- 3 ат.% Nb. Эти

расстояния лежат в интервале от 0.34 до 1.52 Å. Полученные нами структурные данные по расщеплению калиевых позиций подтверждают эти оценочные результаты.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов новых фаз с высоким содержанием Nb (монокристаллы $K_{2.92}Nb_{2.58}Ti_{1.42}P_{2.5}O_{17}$ и $K_{2.68}Nb_{2.82}Ti_{1.17}P_{2.5}O_{17}$) показало, что их структура относится к классу туннельных. Установлено, что на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости в интервале температур от комнатной до 900 ° нет никаких аномалий. Тесты на генерацию второй гармоники при лазерном облучении были отрицательными. Электропроводность этих кристаллов при 300 ° составила $5 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, что позволяет отнести их к суперионным проводникам. Рост ионной электропроводности монокристаллах с высоким содержанием ниобия обусловлен разупорядочением, присутствующим в калиевой подрешетке.

Проведенные нами рентгеноструктурные исследования позволили установить закономерные связи между структурой и физическими свойствами кристаллов титанил-фосфата калия, легированных ниобием, либо сурьмой. Существенное падение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и усиление релаксационных явлений в кристаллах КТР, легированных Nb либо Sb связаны с расщеплением позиций катионов калия находящихся в полостях смешанного каркаса.

Рост ионной электропроводности во всех исследованных монокристаллах обусловлен присутствием вакансий и дополнительных позиций в калиевой подрешетке. Можно считать установленным фактом то, что легирование кристаллов КТР ниобием либо сурьмой уменьшает искажение Ti – октаэдров, обусловленное различием в связях Ti-O. Выравнивание связей Ti-O является структурной причиной, понижающей нелинейные оптические свойства исследованных твердых растворов.

Основные результаты и выводы

1. При комнатной температуре выполнены прецизионные рентгеноструктурные исследования монокристаллов семейства $KTiOPO_4$ (КТР), в которых четырехвалентные катионы Ti частично замещены на пентавалентные катионы Nb. Схема такого гетеровалентного замещения имеет вид: $K_{1-x}Ti_{1-x}Nb_xOPO_4$. Исследованы кристаллы КТР:Nb с $x = 0.04, 0.07, 0.11$.

Проведено исследование строения монокристалла $K_{0.93}Ti_{0.93}Nb_{0.07}OPO_4$ при температуре 30К. Не обнаружено фазового перехода в интервале температур от комнатной до 30 К. Подтверждена структурная модель, полученная при комнатной температуре. Выявлено связанное с изменением температуры смещение положений атомов К в каналах смешанного каркаса структуры.

2. Определена структура при комнатной температуре двух моноклинных монокристаллов с высоким содержанием ниобия, не относящаяся к структурному типу КТР: $K_{2.92}Nb_{2.38}Ti_{1.42}P_{2.5}O_{17}$ и $K_{2.68}Nb_{2.82}Ti_{1.17}P_{2.5}O_{17}$.
3. При комнатной температуре выполнены прецизионные рентгеноструктурные исследования монокристаллов с частичным гетероаллеитным замещением катионов титана катионами сурьмы $K_{1-x}Ti_{1-x}Sb_xOPO_4$. Исследованы кристаллы КТР:Sb с $x = 0.01, 0.07, 0.17$.
4. Установлено, что твердые растворы $K_{1-x}Ti_{1-x}Nb_xOPO_4$ и $K_{1-x}Ti_{1-x}Sb_xOPO_4$ являются ограниченными с максимальными значениями x , равными 0.11 и 0.23 для ниобия и сурьмы, соответственно.

Обнаружено, что в кристаллах КТР, легированных Nb, весь ниобий входит только в позиции Ti(1). В кристаллах КТР, легированных Sb сурьма занимает обе титановые позиции.

Установлено, что при легировании кристаллов КТР ниобием или сурьмой, атомы калия разупорядочиваются по дополнительным позициям. С ростом концентрации как ниобия, так и сурьмы, уменьшается заселенность основных позиций K(1) и K(2) и увеличивается заселенность дополнительных позиций K(3) и K(4). Установлено присутствие в структурах КТР:Nb и КТР:Sb калиевых вакансий.

5. Установлено существование взаимосвязи между структурными изменениями при легировании кристаллов КТР пятивалентными примесями и изменением их свойств: диэлектрических, сегнетоэлектрических, релаксационных, проводящих и нелинейных оптических.

С ростом содержания Nb или Sb в кристаллах КТР искажение титановых октаэдров уменьшается и это влечет за собой уменьшение генерации второй гармоники в этих кристаллах.

Присутствие дополнительных калиевых позиций объясняет наличие интенсивных широких максимумов диэлектрической проницаемости и понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в серии кристаллов $KTiOPO_4$, легированных ниобием или сурьмой.

Рост ионной электропроводности во всех исследованных монокристаллах обусловлен присутствием вакансий и дополнительных позиций в калиевой подрешетке.

Цитируемая литература

1. Andreev B.V., Dyakov V.A., Sorokina N.I., Simonov V.I. // Solid State Comm. 1991. V.80. P.777.
2. Petricek V., Dusek M. JANA'98: Crystallographic Computing System. Institute of Physics, Praha.
3. Petricek V., Dusek M. JANA2000. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.

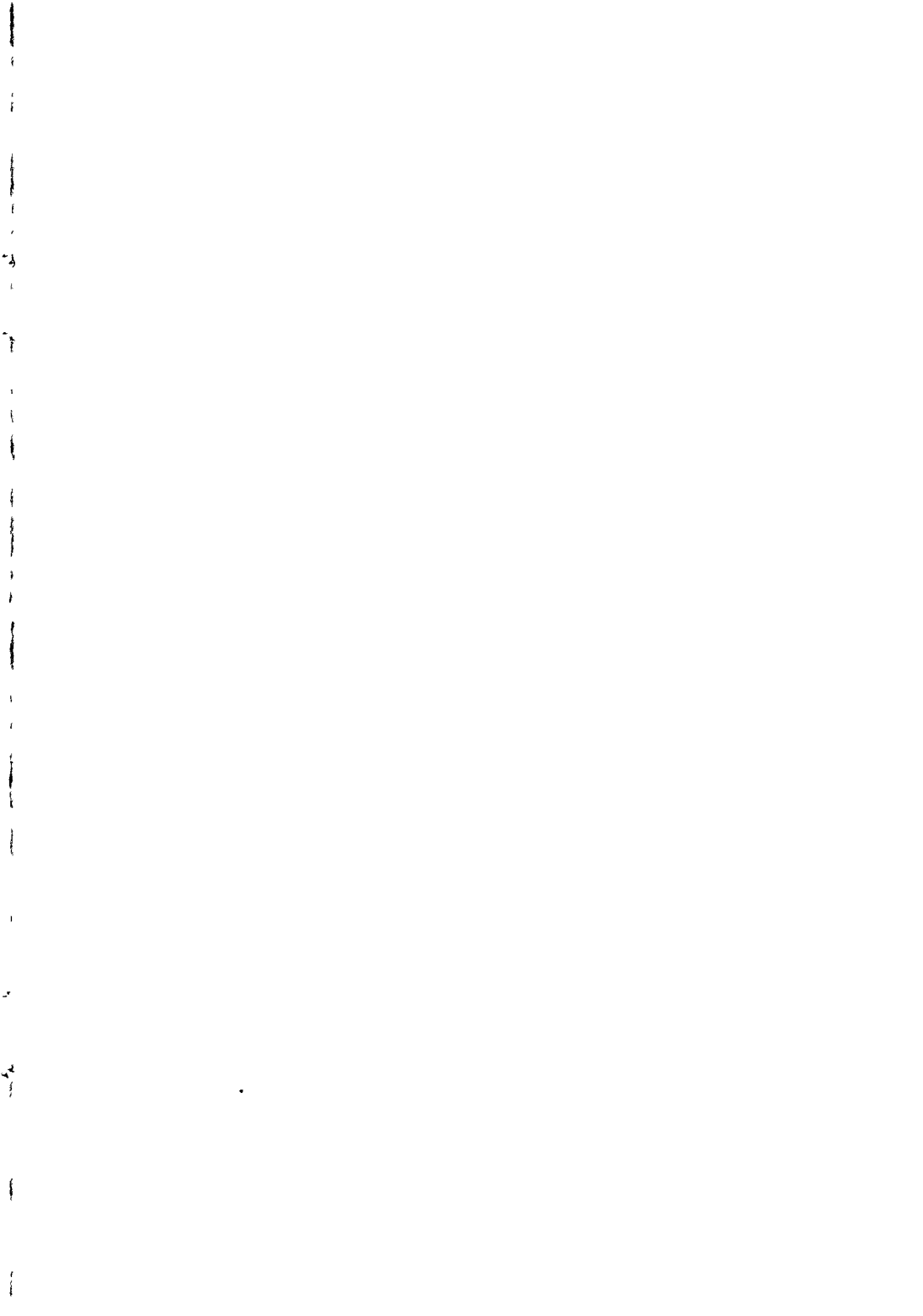
4. Delaue P., Lecomte C., Jannin M., Marnier G., Menaert B. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V.11. P.4123.
5. Белоконова Е.Л. // Успехи химии. 1994. Т.63. С.559.
6. Norberg S.T., Sobolev A.N., Streltsov V.A. // Acta Cryst. B. 2003. V.59. P.353.
7. Sheldrick G.M. SHELXS86.Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen: Göttingen Univ., 1986.
8. Voronkova V.I., Yanovskii V.K., Losevskaya T.Yu., Stefanovich S.Yu. // Journal of Applied Physics. 2003. V.94. P.1954.
9. В.И.Воронкова, В.К.Яновский, Т.Ю.Лосевская, С.Ю.Стефанович, С.А.Зверьков, О.А.Алексеева, Н.И.Сорокина. // Кристаллография. 2004. Т.49. С.131.
10. Thomas P.A., Glazer A.M., Watts B.E // Acta Cryst. B. 1990. V.46. P.333.
11. Thomas P.A., Baldwin A., Dupree R., Blaha P., Schwarz K., Samoson A., Gan Z.H. // J. Phys. Chem. B. 2004. V.108. P.4324.
12. Мяль Б.В., Стефанович С.Ю., Бутахин А.В. // Кристаллография. 1991. Т.36. С.1481.
13. Стефанович С.Ю., Мосунов А.В. // Известия Академии Наук. Физическая серия. 2000. Т.64. С.1163.

Основные результаты диссертации изложены в работах:

1. Т.Ю.Лосевская, О.А.Алексеева, В.К.Яновский, В.И.Воронкова, Н.И.Сорокина, В.И.Симонов, С.Ю.Стефанович, С.А.Иванов, С.Эрикссон, С.А.Зверьков. Структура и свойства кристаллов титанил фосфата калия с примесью ниобия. // Кристаллография. 2000. Т.45. № 5. С. 809-813.
2. О.А.Алексеева, Н.И.Сорокина, М.К.Бломберг, И.А.Верин, Т.Ю.Лосевская, В.И.Воронкова, В.К.Яновский, В.И.Симонов. Кристаллическая структура $K_{2.47}Nb_{2.85}Ti_{1.15}P_{2.5}O_{17}$. // Кристаллография. 2001. Т.46. № 2. С. 215-220.
3. О.А.Алексеева, М.К.Бломберг, В.Н.Молчанов, И.А.Верин, Н.И.Сорокина, Т.Ю.Лосевская, В.И.Воронкова, В.К.Яновский. Уточнение кристаллической структуры $K_{0.96}Ti_{0.96}Nb_{0.04}OPO_4$. // Кристаллография. 2001. Т.46. № 4. С. 710-714.
4. О.А.Алексеева, Н.И.Сорокина, И.А.Верин, Т.Ю.Лосевская, В.И.Воронкова, В.К.Яновский, В.И.Симонов. Синтез и рентгеноструктурные исследования монокристаллов $K_{2.92}Nb_{2.58}Ti_{1.42}P_{2.5}O_{17}$. // Кристаллография. 2001. Т.46. № 5. С. 816-822.
5. О.А.Алексеева, Н.И.Сорокина, И.А.Верин, Т.Ю.Лосевская, В.И.Воронкова, В.К.Яновский, В.И.Симонов. Структура и свойства монокристаллов титанил фосфата калия с содержанием 7 и 11 ат.% ниобия. // Кристаллография. 2003. Т.48. №2. С. 238-245.
6. В.И.Воронкова, В.К.Яновский, Т.Ю.Лосевская, С.Ю.Стефанович, С.А.Зверьков, О.А.Алексеева, Н.И.Сорокина. Электрофизические и нелинейные оптические свойства монокристаллов $KTiOPO_4$, легированных ниобием, сурьмой и танталом. Кристаллография. 2004. Т.49. №1. С. 131-137.
7. А.П.Дудка, И.А.Верин, В.Н.Молчанов, М.К.Бломберг, О.А.Алексеева,

- Н.И.Сорокина, Н.Е.Новикова, В.И.Симонов.* Структурное исследование монокристаллов $K_{0.93}Ti_{0.93}Nb_{0.07}PO_4$ при температуре 30 К. // Кристаллография. 2005. Т.50. №1. С. 43-48.
8. *О.А.Алексеева, О.Д.Кротова, Н.И.Сорокина, И.А.Верин, Т.Ю.Лосевская, В.И.Воронкова, В.К.Яновский, В.И.Симонов.* Структура и свойства монокристаллов титанил-фосфата калия, легированных сурьмой. // Кристаллография. 2005. Т.50. №4. С. 605-616.
 9. *О.А.Алексеева, Т.Ю.Лосевская, Н.И.Сорокина, И.А.Верин, В.И.Воронкова, В.К.Яновский, В.И.Симонов.* Структура и свойства $K_{0.90}(K_{0.06})Ti_{0.96}Nb_{0.04}PO_4$ монокристаллов. // II Национальная кристаллохимическая конференция. Черноголовка. 2000. С. 156.
 10. *О.А.Алексеева, Н.И.Сорокина, Т.Ю.Лосевская, И.А.Верин, В.И.Воронкова, В.К.Яновский, В.И.Симонов.* Структура и свойства кристаллов титанил фосфата калия с примесью ниобия. // XIX Научные чтения имени Н.В.Белова. Нижегородский государственный Университет. 2000. С. 68.
 11. *О.А.Алексеева, Н.И.Сорокина, Т.Ю.Лосевская, И.А.Верин, В.И.Воронкова, В.К.Яновский, В.И.Симонов.* Структура и свойства кристаллов титанил фосфата калия с примесью ниобия. // III Национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов. Москва. 2001. С. 21.
 12. *O.A.Alekseeva, N.I.Sorokina, T.Yu.Losevskaya, I.A.Verin, V.I.Voronkova, V.K.Yanovskii, V.I.Simonov.* Structure and Properties of Niobium-Doped Potassium Titanil Phosphate Crystals. // XX European Crystallographic Meeting. Krakow, Poland. 2001. O.M7.P10.
 13. *О.А.Алексеева, Н.И.Сорокина, Т.Ю.Лосевская, И.А.Верин, В.И.Воронкова, В.К.Яновский, В.И.Симонов.* Свойства и рентгеноструктурные исследования монокристаллов титанил фосфата калия с примесью ниобия. // Второй Международный Симпозиум "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах". ОМА-П. Сочи, Лазаревское. 2001. С. 30.
 14. *O.A.Alekseeva, N.I.Sorokina, T.Yu.Losevskaya, I.A.Verin, V.I.Voronkova, V.K.Yanovskii, V.I.Simonov.* Structure and Properties of Niobium-Doped Potassium Titanil Phosphate Crystals. // International Symposium on Crystal Chemistry of Coordination, Organic and Supramolecular Compounds. Chisinau, Moldova. 2001. P1.50-51.
 15. *О.А.Алексеева, Н.И.Сорокина, Т.Ю.Лосевская, В.К.Яновский, В.И.Воронкова, В.И.Симонов.* Synthesis, Properties and Structure of Niobium-Doped Potassium Titanil Phosphate Crystals. // XIX Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography. Geneva. 2002. C326.
 16. *В.И.Воронкова, В.К.Яновский, Т.Ю.Лосевская, С.Ю.Стефанович, Н.И.Сорокина, О.А.Алексеева, В.И.Симонов, С.А.Зверьков.*

- Особенности диэлектрических и проводящих кристаллов KTiOPO_4 , легированных ниобием и сурьмой. // XVI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков ВКС-XVI-2002. Тверь. 2002. С. 56.
17. О.А.Алексеева, Н.И.Сорокина, Т.Ю.Лосевская, И.А.Верин, В.И.Воронкова, В.К.Яновский, В.И.Симонов. Структура и свойства кристаллов титанил фосфата калия с примесью ниобия. // XVI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков ВКС-XVI-2002. Тверь. 2002. С. 106.
 18. V.K.Yanovskii, V.I.Voronkova, T.Yu.Losevskaya, N.I.Sorokina, O.A.Alekseeva. KTiOPO_4 crystals doped with Nb, Ta or Sb: structure and properties. // 21st European Crystallographic Meeting. Durban. South Africa. 2003. f2.m7.p4.
 19. Н.И.Сорокина, О.А.Алексеева, О.Д.Кротова, И.А. Верин, Т.Ю. Лосевская, В.И.Воронкова, В.К.Яновский. Структура, электрофизические и нелинейные оптические свойства и монокристаллов титанил-фосфата калия KTiOPO_4 , легированных ниобием, сурьмой и оловом. // IV Национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов. Москва. 2003. С. 169.
 20. О.А.Алексеева, О.Д.Кротова, Н.И.Сорокина, И.А. Верин, Т.Ю. Лосевская, В.И.Воронкова, В.К.Яновский. Структура, электрофизические и нелинейные оптические свойства монокристаллов KTiOPO_4 , легированных ниобием, сурьмой и оловом. // XXII Научные чтения имени Н.В.Белова. Нижегородский государственный Университет. 2003. С. 38.
 21. O.A.Alekseeva, N.I.Sorokina, I.A.Verin, V.I.Voronkova, V.K.Yanovskii. Structural Conditionality of Physical properties in Nb or Sb Doped KTP Crystals. // XX Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography. Florence, Italy. 2005. C341.



№ 20274

РНБ Русский фонд

2006-4

18713

Подписано в печать 14.10 2005 г.
Формат 60х84/16. Заказ № 100. Тираж 100 экз. П.л. 1,5 .
Отпечатано в РИИС ФИАН с оригинал-макета заказчика.
119991 Москва, Ленинский проспект, 53. Тел. 132 51 28