

На правах рукописи



Петрова Дарья Андреевна

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ-ВИТЛОКИТЫ С ВЫСОКОЙ
ОПТИЧЕСКОЙ НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ**

02.00.01 – Неорганическая химия

02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в лаборатории технологии функциональных материалов кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители:

Лазорьяк Богдан Иосипович
доктор химических наук, профессор

Стефанович Сергей Юрьевич
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты:

Морозов Игорь Викторович
доктор химических наук
Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова

Федоров Павел Павлович
доктор химических наук, профессор
ФГБУН “Институт общей физики имени
А.М. Прохорова РАН”

Гребенев Вадим Вячеславович
кандидат физико-математических наук
ФГУ “ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН”

Защита состоится «22» декабря 2017 года в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет, аудитория 446.

С текстом диссертации можно ознакомиться в отделе диссертаций Научной библиотеки МГУ имени М. В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27, Фундаментальная библиотека, сектор А, комн. 812) и на сайте ИАС «ИСТИНА» <https://istina.msu.ru/dissertations/83867615/>

Автореферат разослан «21» ноября 2017 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.02.07,

кандидат химических наук

Хасанова Н.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В последние годы фосфаты и ванадаты со структурой минерала витлокита [1] широко изучаются на предмет их использования в качестве сегнетоэлектриков [2], нелинейно-оптических [3] и люминесцентных материалов [4]. В частности, ванадаты кальция и трехвалентных катионов представляют практический интерес в связи с обнаруженной у них высокой нелинейно-оптической активностью [3, 5]. На модельных объектах витлокитов-фосфатах установлено, что ведение в структуру как Bi^{3+} , так и Pb^{2+} , сопровождается снижением температуры сегнетоэлектрического фазового перехода [6]. Для витлокитов-ванадатов попытки контролировать температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов и при этом управлять нелинейно-оптической активностью до настоящего времени не предпринимались, хотя известно, что в большинстве случаев высокополяризуемые катионы Pb^{2+} и Bi^{3+} увеличивают спонтанную поляризацию и нелинейно-оптическую активность. До настоящего времени для важных в техническом отношении витлокитов-ванадатов не выявлена взаимосвязь между перечисленными свойствами и распределением катионов по позициям в кристаллической структуре.

Таким образом, поиск и комплексное исследование новых перспективных соединений на основе ванадата кальция может внести вклад в создание новых сегнетоэлектрических, нелинейно-оптических и ион-проводящих материалов, что обуславливает **актуальность данной работы.**

Цель и задачи работы

Цель работы заключалась в получении новых витлокитоподобных ванадатов, содержащих высокополяризуемые катионы висмута и свинца, и выявлении взаимосвязи между их составом, кристаллическим строением, сегнетоэлектрическими, нелинейно-оптическими и ион-проводящими свойствами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) синтез новых витлокитоподобных ванадатов, установление областей их существования, уточнение кристаллических структур по порошковым данным;

- 2) исследование нелинейно-оптических, сегнетоэлектрических, термических и ион-проводящих свойств синтезированных фаз;
- 3) установление взаимосвязи состав – распределение катионов в структуре – свойства; кристаллохимическое управление свойствами;
- 4) выявление значимых в прикладном отношении ванадатов семейства витлокита с наиболее ценными диэлектрическими и оптическими свойствами – сегнетоэлектрическими, нелинейно-оптическими, ион-проводящими.

Научная новизна работы формулируется следующими положениями, которые выносятся на защиту:

1. Установлены области образования новых двойных и смешанных ванадатов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{M}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$, $\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$. Изучены закономерности фазообразования и взаимосвязь состав, кристаллическая структура, нелинейно-оптические и ион-проводящие свойства синтезированных фаз.
2. Уточнено кристаллическое строение семи новых витлокитоподобных ванадатов $\text{Ca}_{9.5}\text{Pb}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{8.5}\text{Pb}_2(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{7.5}\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{6.5}\text{Pb}_4(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{6.5}\text{Pb}_{1.5}\text{CdBi}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{6.5}\text{Pb}_{1.5}\text{MgBi}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{6.5}\text{Pb}_{1.5}\text{ZnBi}(\text{VO}_4)_7$.
3. Изучены нелинейно-оптические, термические и диэлектрические свойства полученных ванадатов. Во всех ванадатах при средних температурах (700-800 К) обнаружены обратимые фазовые переходы сегнетоэлектрического характера из нецентросимметричного в центросимметричное состояние. Обнаружена наибольшая оптическая активность (400 ед. кварцевого эталона) для $\text{Ca}_{6.5}\text{Pb}_{1.5}\text{CdBi}(\text{VO}_4)_7$. Состав $\text{Ca}_6\text{Pb}_{4.5}(\text{VO}_4)_7$ обладает самой высокой проводимостью, превосходящей по величине известные в настоящее время вещества на основе ортованадата кальция, имеет максимальный сигнал второй гармоники (600 ед. кварцевого эталона, $T_{\text{комн}}$) и низкую температуру фазового перехода ($T_c \approx 770 \text{ К}$).

Практическая значимость работы

Результаты исследований позволяют рекомендовать ванадаты кальция-свинца, в том числе содержащие висмут, в качестве эффективных нелинейно-оптических веществ с высокими показателями оптической активности, низкими

температурами фазового перехода и высокой ионной проводимостью. Выявлены и охарактеризованы наиболее перспективные нелинейно-оптические фазы переменного состава. Практический интерес представляют разработанные методики синтеза ванадатов, получения керамики и установленные корреляции “состав – строение – свойства”. Полученные данные могут быть включены в курсы лекций и учебные пособия по неорганической химии и кристаллохимии. Результаты анализа строения сложных ванадатов представляют теоретический интерес для понимания структурных механизмов формирования важнейших свойств неорганических веществ, они также могут быть использованы для поиска и дизайна новых материалов с заданными характеристиками.

Кристаллографические данные для структур образцов новых витлокитов-ванадатов включены в Базу данных структур неорганических кристаллов (ICSD).

Личное участие автора в получении результатов

Синтез и исследования, описанные в данной диссертации, за исключением электронной дифракции (Университет г. Антверпен, Бельгия) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (Аналитический центр МГУ имени М.В. Ломоносова) были проведены автором диссертации. Личный вклад автора состоит в постановке цели, задач, планировании и проведении экспериментов по синтезу ванадатов, выполнении исследований методом генерации второй гармоники, диэлектрической спектроскопии и рентгенодифракционного анализа, сборе литературных данных и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов и обобщении результатов.

Апробация работы

Результаты работы представлены на следующих конференциях: Международная конференция (Симпозиум): 18th International Symposium on the Reactivity of Solids (Санкт-Петербург, 2014 г.); Международная конференция: XVIII International Conference on Crystal Chemistry, X-Ray Diffraction and Spectroscopic Studies of Minerals (Екатеринбург, 2014 г.); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов–2015” (Москва, 2015); Всероссийская научная конференция с международным участием “Байкальский материаловедческий форум” (Улан-Уде, 2015 г.);

Международный симпозиум “Порядок, беспорядок и свойства оксидов” (Ростов на Дону, 2014 г, 2015 г., 2016 г., 2017 г.); The 15th European Powder Diffraction Conference (Italy, 2015 г.); VIII Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2016 г.); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г.); 2nd International Conference “Advanced and Functional Materials Technologies” (Turkey, 2016); International Conference on Energy, Environment and Sustainable Development (Thailand, 2017).

Выполнение данной работы было поддержано Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант РФФИ № 14-03-01100, 15-03-07741, 16-33-00197), Российским Научным Фондом (грант РФФИ № 16-13-10340), Министерством образования и науки Российской Федерации (грант Президента № МК-7926.2016.5).

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием широкого спектра современного оборудования, включая рентгеновские дифрактометры, дифференциальный сканирующий калориметр и просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения, надежных средств и методик проведения исследований, а также воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных в работе при изучении физико-химических свойств объектов исследования.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 3 научных статьи в реферируемых зарубежных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, а также 12 тезисов докладов Российских и международных конференций.

Структура и объем диссертации

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов и выводы, а также списка литературы (113 источников) и приложения. Диссертация изложена на 152 страницах (включая 21 страницу приложения), содержит 73 рисунка и 30 таблиц (из них 12 таблиц Приложения).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулирована цель и обозначены основные задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе (обзор литературы) представлен аналитический обзор работ, посвященных строению и свойствам витлокитоподобных соединений, связанных с распределением катионов по позициям структуры, их заселенностью и поляризационными особенностями катионов-допантов. Рассмотрено строение известных твердых растворов со структурой минерала витлокита (или β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), содержащих двухвалентные катионы, среди которых встречаются как сегнетоэлектрики, так и антисегнетоэлектрики. Обсуждены механизмы происхождения и условия возникновения фазовых переходов с учетом нецентросимметричного строения структуры витлокита. Представлены данные о диэлектрических, ион-проводящих и сегнетоэлектрических свойствах изученных до настоящего времени ванадатов и фосфатов.

Особое внимание уделено влиянию неподеленной пары катионов свинца и висмута на искажение кристаллической структуры ряда витлокитоподобных соединений. Рассмотрены модели асимметричных плотностей электронов неподеленной пары. Показаны важные особенности строения высокополяризуемых катионов и их воздействие на нелинейно-оптические свойства.

С точки зрения усовершенствования нелинейно-оптических, сегнетоэлектрических и ион-проводящих свойств среди витлокитоподобных соединений наиболее перспективными являются ванадаты, содержащие высокополяризуемые катионы Pb^{2+} и Bi^{3+} . Однако, до настоящего времени не полностью изучено влияние распределения высокополяризуемых катионов по кристаллохимическим позициям структуры витлокита для целенаправленного синтеза соединений с заданными свойствами. Для ванадатных систем

отсутствуют данные по совместному влиянию катионов Pb^{2+} и Bi^{3+} на нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические и ион-проводящие свойства.

Во второй главе (экспериментальная часть) описаны объекты экспериментальных исследований, приведены использованные в работе реактивы, а также методы синтеза и исследования образцов.

Синтез исследуемых образцов

Синтез образцов проводили твердофазным методом с применением ступенчатого отжига в муфельных печах. Стехиометрические количества исходных реагентов $CaCO_3$ (99.99%), PbO (99.8%), V_2O_5 (99.8%), Bi_2O_3 (99.8%), CdO (99.8%), ZnO (99.8%), MgO (99.8%) смешивали, проводили предварительный отжиг в течении 50 ч. при 773 К и 973 К с гомогенизацией промежуточных продуктов. Окончательный синтез проводился в течение 100 ч. с промежуточными перетираниями каждые 30 ч. Финальная температура синтеза варьировалась в зависимости от зашихтованного количества свинца и составляла от 1073 К до 1173 К.

В работе использовали инструментальные **методы** и программное обеспечение направленные на изучение:

1. Фазовой чистоты, особенностей строения твердых растворов и соединений (порошковая рентгеновская дифракция, электронная дифракция). Для идентификации соединений и установления отсутствия или наличия примесей применялся метод рентгенофазового анализа. Уточнение структуры проводили методом рентгеноструктурного анализа для поликристаллических образцов (метод Ритвельда).

2. Химического состава (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой) и количественного анализа (энергодисперсионный анализ в просвечивающем электронном микроскопе).

3. Фазовых переходов, их природы и температурных условий (дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), метод генерации второй гармоники (ГВГ), диэлектрическая спектроскопия).

4. Нелинейно-оптических свойств твердых растворов и соединений и установления наличия сегнетоэлектричества (метод ГВГ).

5. Диэлектрической проницаемости, ионной проводимости полученных образцов (двухконтактный метод диэлектрической спектроскопии).

6. Размера частиц порошка синтезированных соединений и фаз переменного состава (метод оценки размера частиц, основанный на дифракции лазерного излучения).

Для изучения электрофизических свойств использовали образцы в виде керамических таблеток диаметром 8 мм и толщиной 2-3 мм. Керамику для диэлектрических измерений получали путем спекания перетертого и спрессованного под давлением 1 кбар продукта с добавлением спирта при 1223 К в течение 4 ч. На плоские поверхности таблеток наносили электроды путем вжигания в течение 1 ч пасты, содержащей коллоидную платину. Температура вжигания составляла 973 К–1023 К.

Двойные ванадаты $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$, $0 \leq x \leq 9.5$

Для получения твердых растворов кальций-свинец ванадатов выбран твердофазный метод синтеза с предварительной гомогенизацией исходных реагентов. По данным рентгенофазового анализа установлен диапазон однофазной области для составов с $x \leq 4.5$. Все рефлексы рентгенограмм для $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$, $0 \leq x \leq 4.5$ проиндексированны в пространственной группе $R3c$. При уточнении строения твердых растворов найдено, что в анионной подрешетке твердых растворов все атомы находятся в позициях, занимаемых ими в витлокитоподобной структуре $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Для состава с $x = 0.5$ все катионы свинца занимают позицию $M4$. При $x = 1$ позиция $M4$ также заселена катионами Pb^{2+} , а позиция $M3$ – катионами Pb^{2+} и Ca^{2+} (**рисунок 1а**).

Для состава $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ с $x = 2$ наблюдается одновременное заселение позиции $M3$ катионами Ca^{2+} и Pb^{2+} и распределение катионов Pb^{2+} в полиэдре $M4O_{15}$ в положениях $M4_1$ и $M4_2$ (**рисунок 1б**). Для составов с $x = 3, 4$ катионы Pb^{2+} распределены в позициях $M1, M2, M3, M4$.

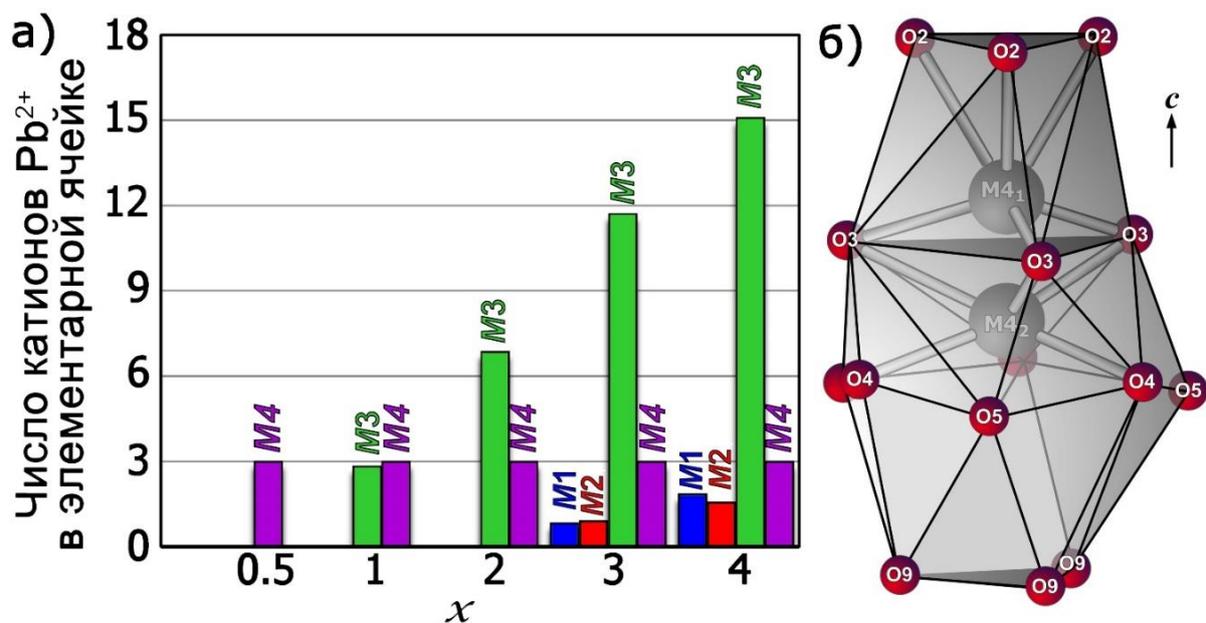


Рисунок 1. а) Заселенность позиций $M1 - M4$ катионами Pb^{2+} в твердых растворах $Ca_{10.5-x}Pb_x(VO_4)_7$ ($0.5 \leq x \leq 4$). б) Положения катионов Pb^{2+} $M4_1$ и $M4_2$ в полиэдре $M4O_{15}$.

Исследование системы $Ca_{10.5-x}Pb_x(VO_4)_7$ методом ГВГ показало увеличение нелинейно-оптической активности от 20 до 600 ед. кварцевого эталона с ростом содержания катионов свинца (**рисунок 2а**). Наличие сигнала ГВГ доказывает отсутствие центра симметрии в кристаллической структуре синтезированных фаз. Для системы $Ca_{10.5-x}Pb_x(VO_4)_7$ при $x \geq 3$ методом ГВГ найден фазовый переход (ФП) сегнетоэлектрической природы и установлена его температура (температура Кюри, T_c). Температура ФП линейно уменьшается во всем диапазоне составов от 1023 К при $x = 3$ до 770 К при $x = 4.5$ и остается постоянной в области составов с $x \geq 5$. Данный метод подтверждает найденную границу однофазности, после которой, в области двухфазных твердых растворов, наблюдается резкое падение интенсивности ГВГ и постоянство температуры ФП.

Два обратимых фазовых перехода в твердых растворах $Ca_{10.5-x}Pb_x(VO_4)_7$ ($0 \leq x \leq 4.5$) обнаружены методом ДСК (**рисунок 2б**). Один из них (ФП₁, менее высокотемпературный) имеет сегнетоэлектрическую природу, что подтверждается совпадением его температуры с T_c , найденной методом ГВГ. С увеличением содержания катионов Pb^{2+} от $x = 0$ до $x = 4.5$ оба тепловых эффекта

сдвигаются в низкотемпературную область, и значения их температур уменьшаются почти в 2 раза (таблица 1).

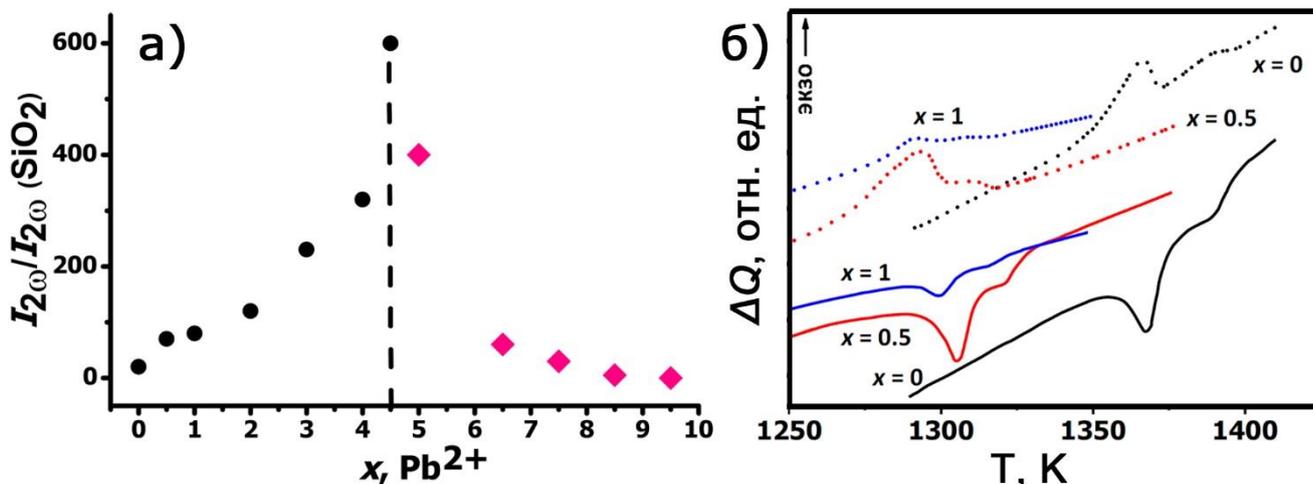


Рисунок 2. а) Интенсивность сигнала ГВГ в твердых растворах $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 9.5$). б) ДСК кривые нагрева (сплошная линия) и охлаждения (пунктирная линия) для $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$. Скорость нагрева/охлаждения 10 град/мин.

В двухфазной области температура сегнетоэлектрического ФП₁ остается неизменной. Второй фазовый переход (ФП₂), вероятно, связан с изменением симметрии структуры $R\bar{3}c \leftrightarrow R\bar{3}m$, как и в $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ [2]. Отсутствие выраженного гистерезиса на температурных зависимостях ГВГ и наличие обратимого теплового эффекта на кривых ДСК свидетельствуют о том, что ФП₁ относится к фазовому переходу I рода с малой энтальпией.

Таблица 1. Температуры фазовых переходов (1) и (2) в системе $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$.

x	T_c (1), К	T (2), К
0	1367	1387
0.5	1305	1321
1	1290	1308
2	1138	1212
3	1016	1039
4	863	890
4.5	770	804

В ходе диэлектрических измерений установлено наличие ФП₁ при температурах, соответствующим найденным при исследовании методом ДСК и ГВГ, что доказывается наличием максимума на зависимости диэлектрической

проницаемости ε (рисунок 3а) от температуры в точке Кюри и изломом на зависимости проводимости $\log\sigma_i(1/T)$ в точке $1/T_c$. Сегнетоэлектрическая природа фазового перехода подтверждается присутствием аномалии на температурной кривой тангенса диэлектрических потерь перед максимумом ε (рисунок 3б). Высокотемпературный ФП₂ при диэлектрических измерениях не обнаружен.

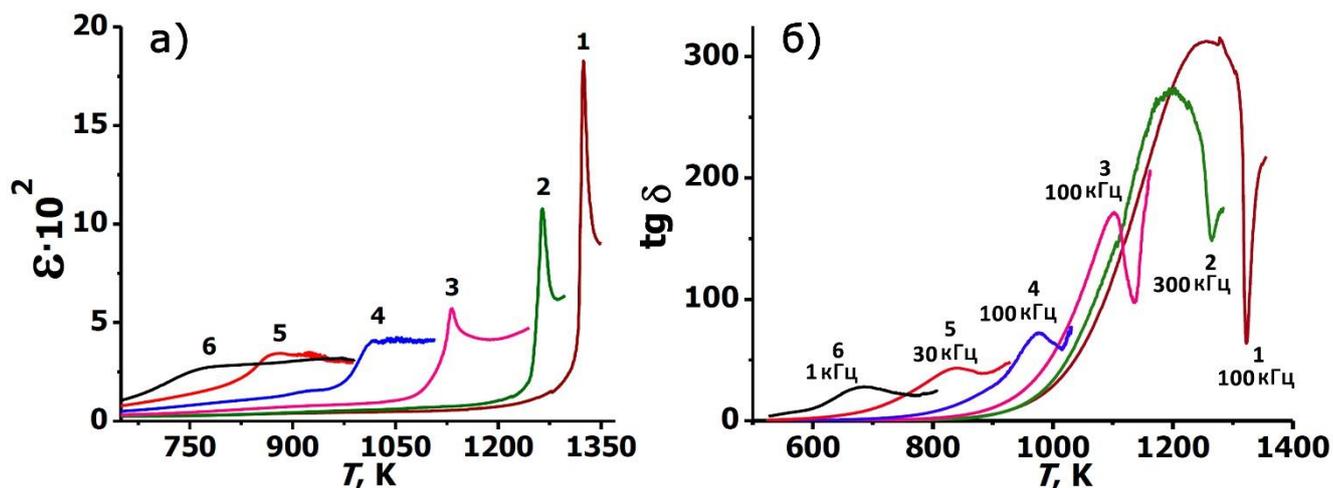


Рисунок 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ при частоте 300 кГц - (а) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ – (б) для твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$, $x = 0.5(1), 1(2), 2(3), 3(4), 4(5), 4.5(6)$.

Анализ экспериментальных данных показал, что наибольший сигнал ГВГ ($I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2) = 600$) и минимальная температура ФП₁ сегнетоэлектрик-параэлектрик ($T_c = 770 \text{ K}$) наблюдается у ванадата $\text{Ca}_6\text{Pb}_{4.5}(\text{VO}_4)_7$.

При увеличении содержания свинца в твердых растворах $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ от $x = 0$ до $x = 4.5$ объем элементарной ячейки увеличивается на 6.9% и более чем на порядок возрастает проводимость σ_i . На основании данных рентгеноструктурного анализа для $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ ($x = 0; 0.5; 1; 2, 3, 4$) рассчитаны основные межатомные расстояния катион-катион и кислород-кислород и минимальные радиусы катионов, которые могут свободно перемещаться внутри и через грани полиэдров структуры. Установлено, что увеличение содержания свинца в системе $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 4.5$) приводит к увеличению расстояний катион-катион и кислород-кислород в структурах твердых растворов.

На базе литературных данных и результатов настоящего исследования предложены три основных возможных пути передвижения катионов кальция с учетом заселенности кристаллохимических позиций и возможной блокировки каналов проводимости катионами свинца. В дополнение к известным в литературе путям проводимости (I) $\rightarrow M4 \rightarrow M3 \rightarrow M6 \rightarrow M3' \rightarrow M4 \rightarrow \dots$ (рисунок 4а) и (II) $\dots \rightarrow M2 \rightarrow M4 \rightarrow M2' \rightarrow \dots$ (рисунок 4б) [7], предложен путь (III) $\dots \rightarrow M2 \rightarrow M4_3 \rightarrow M2' \rightarrow M1 \rightarrow M6 \rightarrow M1' \rightarrow M2'' \rightarrow \dots$ (рисунок 4в).

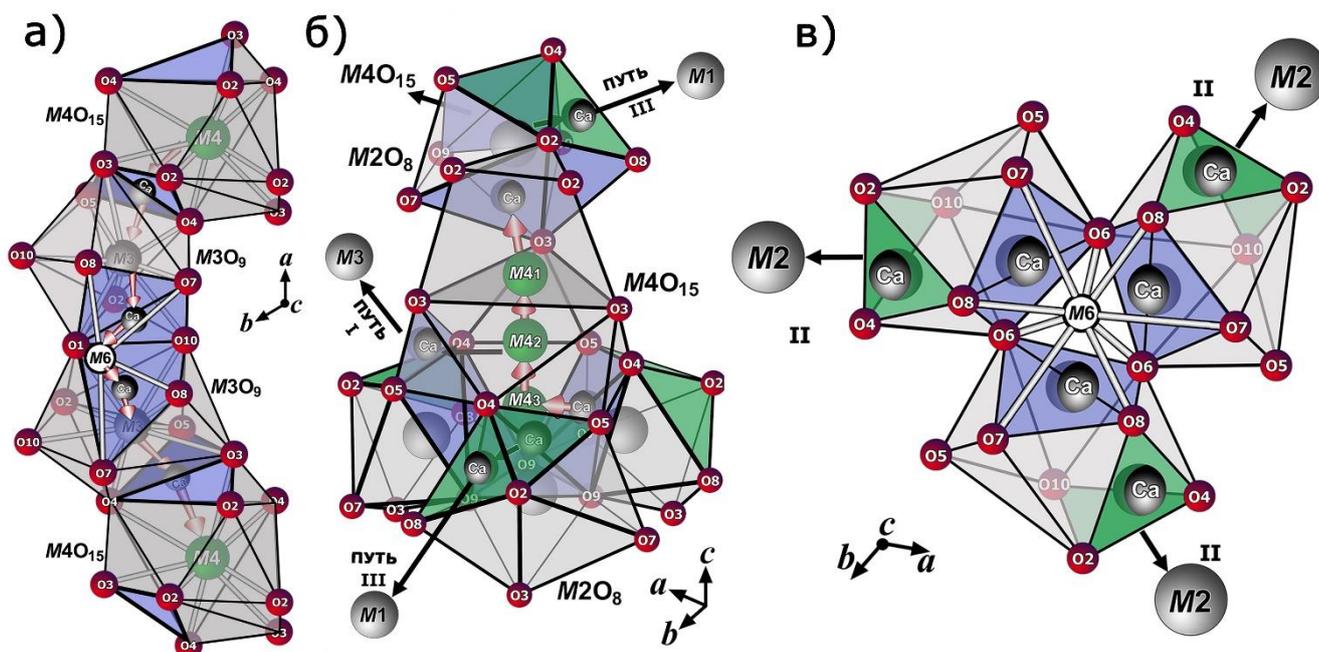


Рисунок 4. а) Перемещение катиона Ca^{2+} по пути (I) $\dots \rightarrow M4 \rightarrow M3 \rightarrow M6 \rightarrow M3' \rightarrow M4' \rightarrow \dots$ б) Перемещение катиона Ca^{2+} по пути (II) $\dots \rightarrow M2 \rightarrow M4 \rightarrow M2' \rightarrow \dots$ в) Перемещение катиона Ca^{2+} по пути (III) $\dots \rightarrow M2 \rightarrow M1 \rightarrow M6 \rightarrow M1' \rightarrow M2' \rightarrow \dots$

С ростом концентрации свинца наблюдается увеличение заселенности позиций $M4$ и $M3$ катионами Pb^{2+} . Крупный катион свинца ($r_{\text{VI}}(\text{Pb}^{2+}) = 1.19 \text{ \AA}$) должен блокировать каналы проводимости (I) и (II) для катионов кальция ($r_{\text{VI}}(\text{Ca}^{2+}) = 1.00 \text{ \AA}$). Однако, экспериментально установлено, что увеличение содержания Pb^{2+} сопровождается ростом проводимости. Последнее указывает на существование альтернативного пути (III) транспорта катионов кальция, найденного в результате анализа структур. Пути (I), (II) и (III) перемещения Ca^{2+} пересекаются между собой в общих полиэдрах (I и II - $M4O_{15}$; I и III - $M6O_{13}$) с образованием единой объёмной сети каналов для проводимости. Трехмерный

характер электропроводности согласуется с изотропным характером ионного переноса в структуре минерала витлокита [2]. Таким образом, введение катионов свинца в структуру ванадата кальция увеличивает ионную проводимость на порядок до 10^{-4} См·см⁻¹ (800 К).

Смешанные ванадаты $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{M}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$, $\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$

В твердых растворах $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$, $0 \leq x \leq 4$, взятых в качестве исходных составов, наибольшее расстояние Ca5-О составляет 2.315 Å, что меньше суммы ионных радиусов O^{2-} (1.14 Å) и Ca^{2+} (1.0 Å). Для снятия напряжения в октаэдре M5O_6 и стабилизации структуры проведено замещение в позиции *M5* катионов кальция на катионы с радиусом, меньшим чем у кальция. Введение в систему $\text{Ca}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ двухвалентных катионов Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ограничивает область существования твердых растворов до $x = 2$ для $\text{M}^{2+} = \text{Cd}^{2+}$ и $x = 1.5$ для Mg^{2+} , Zn^{2+} по сравнению с твердыми растворами $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$. Границы однофазной области установлены методом рентгенофазового анализа, а также подтверждены методами ГВГ и диэлектрической спектроскопии. Для $\text{Ca}_{6.5}\text{Pb}_{1.5}\text{M}^{2+}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$, $\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ проведено уточнение структур. Установлено, что двухвалентные катионы Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} занимают позицию *M5*, катионы Ca^{2+} и Pb^{2+} распложены в *M3*, позиции *M1* и *M2* заселены катионами Ca^{2+} и Bi^{3+} . Сужение области твердых растворов в системах $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{M}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ по сравнению с системой $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$, по-видимому, связано с ограничением свободного пространства в решетке, необходимого для размещения катионов Pb^{2+} и Bi^{3+} в позициях *M1*, *M2* и *M3*. Позиция *M4* в случаях замещения Ca^{2+} на R^{3+} всегда вакантна. Укорачивание связи *M5*-О вследствие замещения Ca^{2+} на M^{2+} в позиции *M5* и соответствующее сжатие объема элементарных ячеек объясняют уменьшение областей существования твердых растворов для $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{M}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$, $x \leq 1.5$ по сравнению с $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{CdBi}(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$, $x \leq 2$). Дальнейшее увеличение содержания катионов Pb^{2+} в ряду твердых растворов приводит к появлению centrosymmetric фазы со структурой пальмиерита. Максимальное значение нелинейно-оптической активности

наблюдается для $\text{Ca}_7\text{PbCdBi}(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{6.5}\text{Pb}_{1.5}\text{CdBi}(\text{VO}_4)_7$ и составляет 50 и 32 ед. кварцевого эталона, соответственно (**таблица 2**).

Найденные значения ГВГ могут быть связаны с разупорядоченностью связей $V_i\text{-O}_j$ в полиэдрах VO_4^{3-} . Например, в структуре состава $\text{Ca}_{6.5}\text{Pb}_{1.5}\text{MgBi}(\text{VO}_4)_7$ наибольший разброс расстояний $V_i\text{-O}_j$ наблюдается для тетраэдров $V_2\text{O}_4$ и $V_3\text{O}_4$ вблизи положений катионов Bi^{3+} и Pb^{2+} (**рисунок 5а**), что указывает на стереохимическую активность несвязанных электронов этих ионов и, как следствие, увеличение значения нелинейно-оптической активности.

Таблица 2. Значения сигнала ГВГ (для порошков 40-60 мкм и 3 мкм), и температуры фазового перехода в системах $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{MBi}(\text{VO}_4)_7$, $M^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$.

	x	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}
L , мкм	0	200 / 15	180 / 19	180 / 20	150 / 16
	0.5	220 / 24	185 / 29	220 / 32	170 / 28
	1	280 / 34	190 / 37	380 / 50	165 / 35
	1.5	300 / 28	210 / 30	400 / 32	170 / 26
	2	–	–	230 / 25	180 / 12
T_c , К	0	1023	1063	1003	1075
	0.5	943	963	933	973
	1.0	863	873	853	913
	1.5	803	803	793	853
	2	–	–	733	723

Установлено, что для состава $\text{Ca}_{6.5}\text{Pb}_{1.5}\text{MgBi}(\text{VO}_4)_7$ искажение тетраэдра $V_1\text{O}_4$ минимально, по сравнению с $V_2\text{O}_4$ и $V_3\text{O}_4$ (**рисунок 5а**). Переориентация тетраэдра $V_1\text{O}_4$ (**рисунок 5б**) важна и необходима для преобразования структуры из полярной в ценстросимметричную. Незначительная анизотропия связей $V_i\text{-O}_j$ способствует осуществлению такого фазового перехода по типу “порядок-беспорядок”.

Переход от сегнетоэлектрической фазы к ценстросимметричной связан со структурным преобразованием $R\bar{3}c \leftrightarrow R\bar{3}c$. Сегнетоэлектрические фазовые переходы подтверждены измерениями второй гармоники и диэлектрическими

данными (таблица 2). Значения температур ФП, полученные методом диэлектрической спектроскопии и ГВГ, близки, и линейно уменьшаются с ростом содержания Pb^{2+} в диапазоне от 600 до 1075 К.

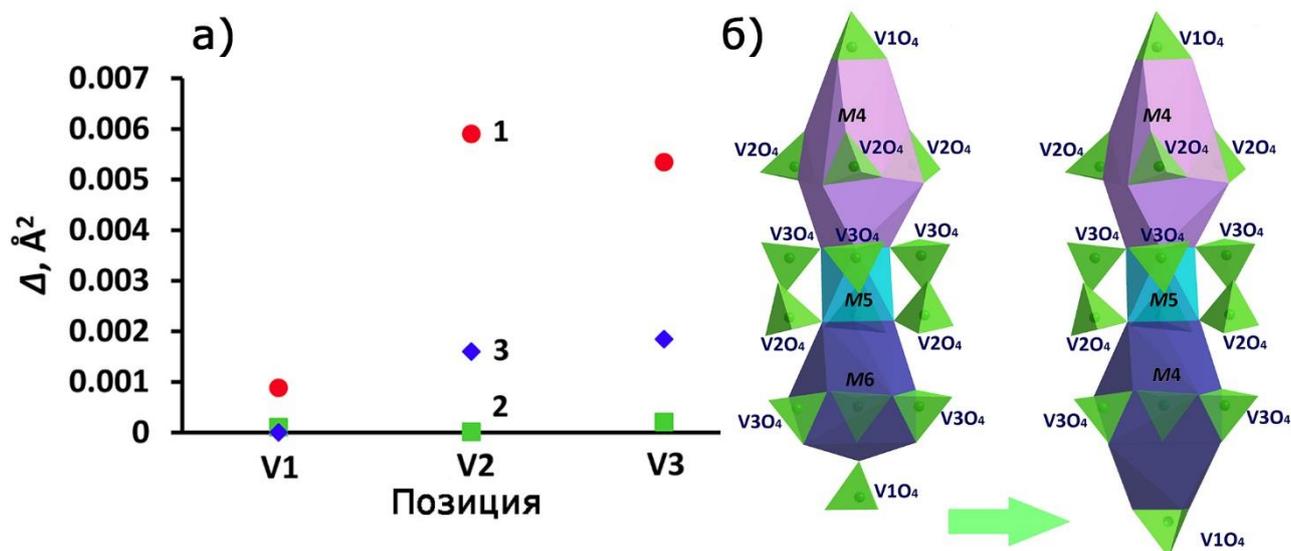


Рисунок 5. а) Средний разброс расстояний в тетраэдрах V_iO_4 ванадатов со структурой минерала витлокита: 1 – $Ca_{6.5}Pb_{1.5}MgBi(VO_4)_7$, 2 – $Ca_3(VO_4)_2$ [1], 3 – $Ca_9Bi(VO_4)_7$ [8]. б) Колонки полиэдров $M4O_{15} - M5O_6 - M6O_{13}/M4O_{15}$ в нецентросимметричной и центросимметричной структуре.

Даже небольшое количество Pb^{2+} в системах твёрдых растворов $Ca_{8-x}Pb_xMgBi(VO_4)_7$ $M^{2+} = Zn^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}$ приводит к уменьшению температуры Кюри вплоть до 723 К, что является рекордно низкой T_c для семейства витлокитов как ванадатов, так и фосфатов. Для твердых растворов $Ca_{9-x}Pb_xBi(VO_4)_7$, $0 \leq x \leq 3$, наблюдается заметное влияние содержания Pb^{2+} на сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства (рисунок 6а).

Расчёт коэффициента оптической нелинейности по данным интенсивности ГВГ в порошках, как известно, осложнен немонотонной зависимостью сигнала второй гармоники $I_{2\omega}$ от размера частиц L , достигающей максимума при $L = l_{coh}$ и имеющей минимум при $L = 2l_{coh}$, где длина когерентности l_{coh} определяется скоростью распространения в веществе излучения лазера и второй гармоники. Для расчёта коэффициента оптической нелинейности $\langle d^{2\omega} \rangle$ порошков использован подход, основанный на исключении длины когерентного взаимодействия l_{coh} из формулы для интенсивности второй гармоники. Это

достигнуто путем проведения измерений ГВГ для мелкодисперсных порошков $L \sim 3$ мкм, размер частиц в которых заведомо меньше l_{coh} , составляющей 10-20 мкм во всех рассматриваемых составах $Ca_{8-x}Pb_xMgBi(VO_4)_7$. На примере ванадата сложного катионного состава $Ca_{8-x}Pb_xMgBi(VO_4)_7$ установлено, что введение свинца от $x = 0.5$ до $x = 1.5$ незначительно влияет на l_{coh} . Это следует из зависимостей интенсивности ГВГ от размера кристаллитов в порошках $Ca_{8-x}Pb_xMgBi(VO_4)_7$, для которых наблюдается малое изменение положения максимума $I_{2\omega}$ для всех значений x (рисунок 6б). Таким образом, найдено, что введение свинца в твердые растворы не приводит к появлению фазового синхронизма (условием которого является $l_{coh} \rightarrow \infty$) и длина когерентного взаимодействия в $Ca_{8-x}Pb_xMgBi(VO_4)_7$ сохраняет значение около 10 мкм независимо от x в интервале $x = 0.5-1.5$.

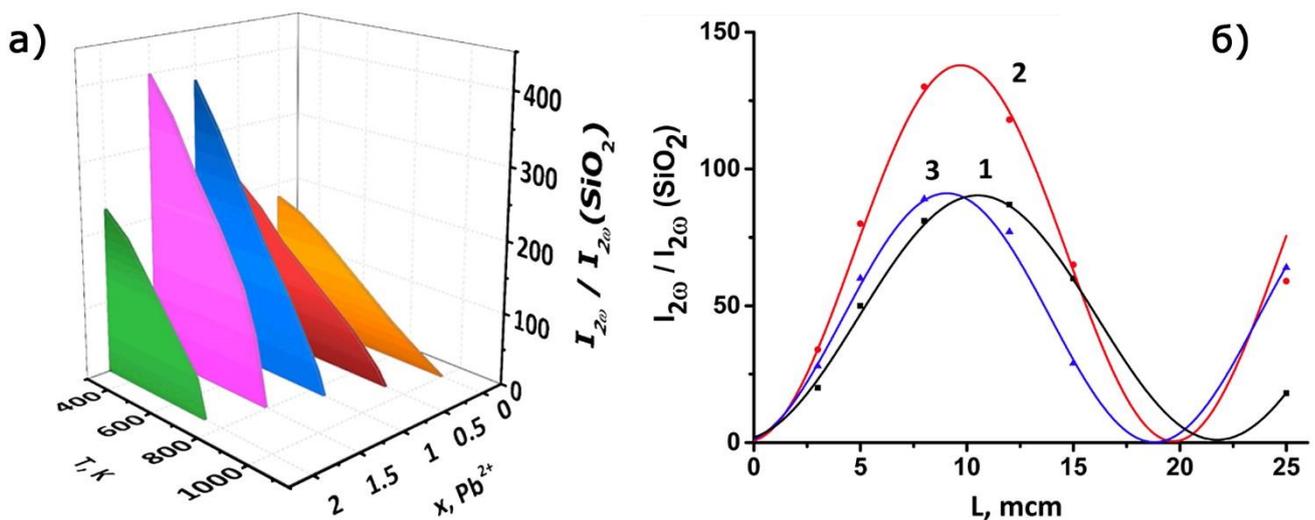


Рисунок 6. а) Температурные зависимости сигнала ГВГ для твердых растворов $Ca_{9-x}Pb_xBi(VO_4)_7$, $0 \leq x \leq 3$ (размер частиц 40-60 мкм). б) Зависимость сигнала ГВГ от размеров частиц в $Ca_{8-x}Pb_xMgBi(VO_4)_7$, 1 - ($x = 0.5$), 2 - ($x = 1$), 3 - ($x = 1.5$).

Ограничиваясь сравнением сигналов ГВГ для исследуемых порошков дисперсностью 3-5 мкм и такого же порошка α -кварца, используемого как эталон, рассчитывали пространственно-усредненный нелинейно-оптический коэффициент ванадатов-витлоцитов $\langle d^{2\omega} \rangle$, используя только экспериментальные данные об интенсивности сигнала ГВГ и известные показатели преломления:

$$\langle (d^{2\omega}) \rangle = \langle (d_{SiO_2}^{2\omega}) \rangle \frac{(n^{2\omega}+1)^3}{(n_{SiO_2}^{2\omega}+1)^3} \sqrt{\frac{I_{2\omega}}{I_{2\omega}(SiO_2)}}$$

где $\langle (d_{SiO_2}^{2\omega}) \rangle = 0.364$ pm/V, $n_{SiO_2}^{2\omega} = 1.53$, $n^{2\omega} = 1.90$ - характерный показатель преломления для витлокитов. Результаты расчетов приведены в **таблице 3**. Подобные вычисления для порошков витлокитоподобных твердых растворов ранее не проводились, а коэффициенты оптической нелинейности определялись только для единичных монокристаллов.

Таблица 3. Значения коэффициента оптической нелинейности для $Ca_{8-x}Pb_xMgBi(VO_4)_7$, $M^{2+} = Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}$.

x	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}
0	2.04	2.04	2.10	2.10
0.5	2.58	2.52	2.88	2.78
1	3.07	3.20	3.33	3.11
1.5	2.78	2.88	2.97	2.68
2			2.63	1.82

В третьей главе (обсуждение результатов) представлен анализ полученных результатов, обсуждены изменение параметров элементарных ячеек, характер изменения нелинейно-оптических, диэлектрических характеристик и проводимости в зависимости от концентрации металлов, замещающих кальций, и температуры с позиции строения фаз. Предложен способ оценки влияния стереохимически-активной пары несвязанных электронов высокополяризуемых катионов на основании неэквивалентности химических связей в анионных полиэдрах на сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства. Показано, что замещение кальция на свинец в $Ca_3(VO_4)_2$ сопровождается образованием протяженных твердых растворов и заметным увеличением ионной проводимости σ_i по Ca^{2+} особенно в области средних и низких температур. Введение катиона свинца в структуру ванадата кальция увеличивает ионную проводимость с 10^{-7} См·см⁻¹ до 10^{-4} См·см⁻¹ (**рисунок 7а**) и существенно усиливает сигнал нелинейно-оптической активности (**рисунок 7б**).

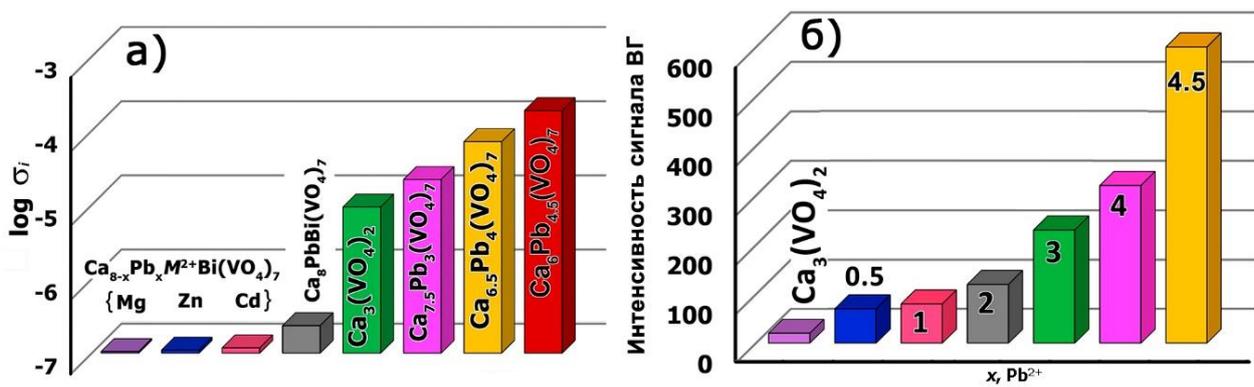


Рисунок 7. Увеличение проводимости $\log \sigma_i$ (800 K) – (а) и интенсивности сигнала ГВГ – (б) для системы $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 4.5$) в сравнении с витлокитоподобными ванадатами схожего строения $\text{Ca}_7\text{MgPbBi}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{7.5}\text{ZnPb}_{0.5}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{7.5}\text{CdPb}_{0.5}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$.

Уменьшение длины связи $M5-O$ в октаэдре $M5O_6$ вследствие замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^{2+}$ и соответствующее сжатие объема элементарных ячеек объясняют сужение границ существования твердых растворов для $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{MBi}(\text{VO}_4)_7$ ($M^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$, $x \leq 1.5$ по сравнению с $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{CdBi}(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$, $x \leq 2$). Вхождение небольшого количества катионов Pb^{2+} в твёрдые растворы $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{MBi}(\text{VO}_4)_7$ $M^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ приводит к существенному снижению температуры Кюри до 723 K, что является наиболее низкой T_c для семейства витлокитов (рисунок 8).

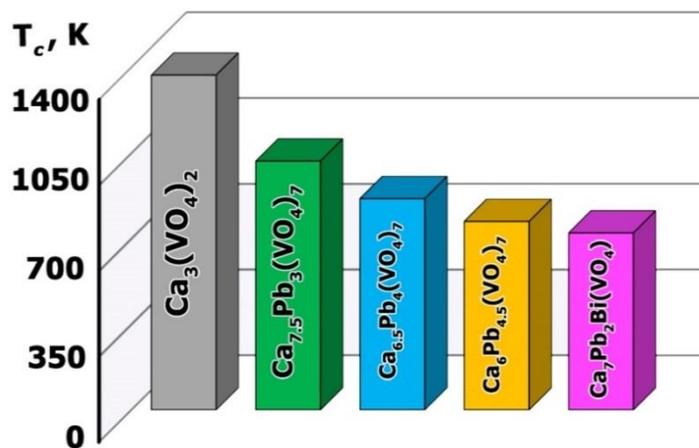


Рисунок 8. Зависимость температуры фазового перехода (T_c) от состава $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 4.5$).

ВЫВОДЫ

1. Установлены области существования твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 4.5$), $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{M}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$, $M^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 1.5$) и $M^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 2$). Методом Ритвельда уточнены кристаллические структуры 3 соединений и 4 фаз переменного состава. Выявлены особенности распределения катионов по позициям структуры.
2. Методами диэлектрической спектроскопии, генерации второй гармоники и дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что все синтезированные фазы принадлежат к высокотемпературным сегнетоэлектрикам.
3. Установлено, что увеличение заселенности позиции $M3$ катионами Pb^{2+} для $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$, а также размещение катионов Pb^{2+} в позиции $M3$ и Bi^{3+} в позициях $M1$ и $M2$ для $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{M}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ сопровождается значительным ростом оптической нелинейности вплоть до 600 ед. кварцевого эталона ($\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$, $x = 4.5$) и снижением температуры фазового перехода с $T_c = 1368$ К у $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ до $T_c = 723$ К у $\text{Ca}_7\text{Pb}_2\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$.
4. Найдено, что в твердых растворах $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ с повышением температуры последовательно реализуются два обратимых фазовых перехода первого рода, сопровождающиеся изменением симметрии $R3c \leftrightarrow R\bar{3}c$ и возможным превращением $R\bar{3}c \leftrightarrow R\bar{3}m$.
5. Установлено влияние катионов-заместителей на ион-проводящие свойства твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{M}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$). На базе структурных данных предложены пути транспорта катионов кальция, обеспечивающие изменение ионной проводимости при 800 К от 10^{-7} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ до 10^{-4} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$.

Список цитируемой литературы

1. C. Calvo, R. Gopal, The crystal structure of whitlockite from the Palermo Quarry // *American Mineralogist*. – 1975. – Vol. 60. – P. 120-133.
2. B. I. Lazoryak, S. M. Aksenov, S. Y. Stefanovich, N. G. Dorbakov, D. A. Belov, O. V. Baryshnikova, V. A. Morozov, M. S. Manylov, Z. Lin, Ferroelectric Crystal $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ in the Series of $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7$ Non-Linear Optical Materials ($R = \text{REE}, \text{Bi}, \text{Y}$) // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – V. 5. – P. 2301–2310.
3. H. Wu, F. Yuan, S. Sun, Y. Huang, L. Zhang, Z. Lin, G. Wang, Growth and spectral characteristics of a new promising stoichiometric laser crystal: $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ // *Journal of Rare Earths*. – 2015. – V. 33. – No 3. – P. 239–243.
4. H.-Y. Lin, W.-F. Chang, S.-Y. Chu, Luminescence of $(\text{Ca},\text{Sr})_3(\text{VO}_4)_2$: Pr^{3+} , Eu^{3+} Phosphor for Use in CuPc-Based Solar Cells and White Light-Emitting Diodes // *Journal of Luminescence*. – 2013. – V. 133. – P. 194–199.
5. N. G. Dorbakov, O. V. Baryshnikova, V. A. Morozov, A. A. Belik, Y. Katsuya, M. Tanaka, S. Y. Stefanovich, B. I. Lazoryak, Tuning of nonlinear optical and ferroelectric properties via the cationic composition of $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{Cd}(\text{VO}_4)_7$ solid solutions // *Materials and Design*. – 2017. – V. 116. – P. 515–523.
6. D. V. Deyneko, S. Yu. Stefanovich, A. V. Mosunov, O. V. Baryshnikova, B. I. Lazoryak, $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$ and $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}(\text{PO}_4)_7$ ferroelectrics with the whitlockite structure // *Inorganic Materials*. – 2013. – V. 49. – P. 807–812.
7. И. А. Леонидов, А. А. Белик, О. Н. Леонидова, Б. И. Лазорьяк, Структурные аспекты переноса ионов кальция в $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ и твердых растворах $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Nd}_{2x/3}(\text{VO}_4)_2$ // *Журнал неорганической химии*. – 2002. – Т. 47. – № 3. – С. 357–364.
8. B. I. Lazoryak, O. V. Baryshnikova, S. Y. Stefanovich, A. P. Malakho, V. A. Morozov, A. A. Belik, I. A. Leonidov, O. N. Leonidova, G. Van Tendeloo, Ferroelectric and ionic-conductive properties of nonlinear-optical vanadate, $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ // *Chemistry of Materials*. – 2003. – V. 15. – No 15. – P. 3003–3010.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

трех научных статьях:

1. Beskorovaynaya D. A., Deyneko D. V., Baryshnikova O. V., Stefanovich S. Y., Lazoryak B. I. Optical Non-Linearity Tuning in $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{MBi}(\text{VO}_4)_7$ Whitlockite-Type Systems // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 674. – P. 323–330.
2. Petrova D., Deyneko D., Stefanovich S., Aksenov S., Lazoryak B. $\text{Ca}_{6.5}\text{Pb}_{1.5}\text{ZnBi}(\text{VO}_4)_7$, a novel whitlockite-type vanadate: crystal structure refinement and properties characterization // *Powder Diffraction*. – 2017. – V. 32. – No 3. – P. 175–178.
3. Petrova D., Deyneko D., Stefanovich S., Lazoryak B. Crystal structure refinement of new vanadates $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{CdBi}(\text{VO}_4)_7$ // *Powder Diffraction*. – 2016. – V. 32. – No S1. – P. 106–109.

и тезисах конференций:

1. Beskorovaynaya D.A., Deyneko D.V., Lazoryak B.I. New ferroelectrics based on calcium-bismuth vanadate // *International Symposium on the Reactivity of Solids. Book of Abstracts, Saint Petersburg, Russia, 2014*, p. 286-287.

2. Beskorovaynaya D.A., Deyneko D.V., Baryshnikova O.V., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. New whitlockite-type vanadates $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{M}^{2+}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$, $\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mg}$ and their properties // Book of Abstracts of the XVIII International Conference “Crystal Chemistry, X-Ray Diffraction and Spectroscopic Studies of Minerals (CCXRDS-18)”, Ekaterinburg, Russia, 2014, p. 15-16.
3. Бескоровайная Д.А., Дейнеко Д.В., Стефанович С.Ю., Лазорьяк Б.И. Сегнетоэлектрические свойства новых ванадатов кадмия-висмута // XVII Междисциплинарный международный симпозиум “Порядок, беспорядок и свойства оксидов”. Труды конференции. Ростов-на-Дону, Россия, 2014, т. 1, с. 38-41.
4. Beskorovaynaya D.A., Deyneko D.V., Lazoryak B.I. Influence of the substitution of Ca^{2+} by M^{2+} on non-linear optical activity in $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{M}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$, $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Ca}$ solid solutions // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум». Часть 2, Улан-Удэ, Россия, 2015, с. 23-25.
5. Бескоровайная Д.А., Титков В.В. Нелинейно-оптические свойства витлокитоподобных ванадатов $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{M}^{2+}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$, $\text{M}^{2+} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Ca}$ // Материалы Международного молодежного научного форума “Ломоносов-2015”, Москва, Россия, 2015, 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).
6. Бескоровайная Д.А., Дейнеко Д.В., Савон А.Е., Стефанович С.Ю., Лазорьяк Б.И. Сегнетоэлектрические и люминесцентные свойства новых витлокитоподобных ванадатов $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_{2/3x}(\text{VO}_4)_2$, $0.031 < x < 3/7$ // XVIII Междисциплинарный международный симпозиум “Порядок, беспорядок и свойства оксидов”. Труды конференции. Ростов-на-Дону, Россия, 2015, т. 1, с. 57-60.
7. Петрова Д.А., Дейнеко Д.В., Стефанович С.Ю., Лазорьяк Б.И. Структурные предпосылки формирования сегнетоэлектричества и оптической нелинейности в ванадатах $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{M}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ // Программа и тезисы VIII “Национальной кристаллохимической конференции”, Суздаль, Россия, 2016, с. 195.
8. Petrova D.A., Deyneko D.V., Stefanovich S.Yu, Lazoryak B.I. Structural control of polar properties in whitlockite-type systems $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{M}\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ // The European Powder Diffraction Conference. Book of Abstracts, Bari, Italy, 2016, p. 188-189.
9. Petrova D.A., Deyneko D.V., Lazoryak B.I. Whitlockite Ferroelectric Phase in $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ System // Proceedings of 2nd “International Advanced and Functional Materials Technologies”, Kemer, Turkey, 2016, p. 58.
10. Петрова Д.А., Дейнеко Д.В., Стефанович С.Ю., Лазорьяк Б.И. Нелинейно-оптические свойства и фазовые переходы в сегнетоэлектриках $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{BiM}(\text{VO}_4)_7$ // XIX Междисциплинарный международный симпозиум “Порядок, беспорядок и свойства оксидов”. Труды конференции. Ростов-на-Дону, Россия, 2016, т. 1, с. 16-18.
11. Петрова Д.А., Дейнеко Д.В., Стефанович С.Ю., Лазорьяк Б.И. Сегнетоэлектричество в витлокитоподобных ванадатах, содержащих свинец. // XX “Менделеевский съезд по общей и прикладной химии”: тезисы докладов в пяти томах. Секция “Химия и технология материалов, включая наноматериалы”, Екатеринбург, Россия, 2016, т. 2b, с. 41.
12. Petrova D.A., Deyneko D.V., Morozov V.A., Stefanovich S.Yu, Lazoryak B.I. Ferroelectrics Vanadates as New Multi-Functional Materials // Proceedings of “International Conference on Energy, Environment And Sustainable Development”, Phuket, Thailand, 2017, p. 192-193.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность и искреннюю благодарность научным руководителям д.х.н., профессору Лазоряку Б.И. за постановку стратегических задач, помощь в обсуждении результатов, подготовке текста диссертации и д.ф.-м.н. Стефановичу С.Ю за ценные советы, систематические консультации в области нелинейной оптики и диэлектрической спектроскопии, а также д.х.н. Морозову В.А. за помощь в интерпретации структурных данных и обсуждении полученных результатов. Автор благодарит за содействие в организации экспериментальных исследований, рекомендации при выполнении и написании работы к.х.н. Дейнеко Д.В.