
**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ**

УДК 548.1, 548.0:53

**ПСЕВДОСИММЕТРИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА
ТИТАНИЛ-ФОСФАТА КАЛИЯ**

© 2012 г. А. П. Гажулина, М. О. Марьчев

Нижегородский государственный университет

E-mail: asyagazhulina@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.05.2011 г.

Для исследования структурной и симметричной обусловленности нелинейно-оптических свойств кристаллов типа КТР проведен обзор ряда публикаций, содержащих структурные данные и характеристики нелинейно-оптических свойств чистых и примесных кристаллов этого семейства. Исследованы псевдосимметрические особенности кристаллов типа КТР по отношению к операции инверсии (вычислены карты распределения псевдоинверсии, найдены экстремумы псевдоинверсии и координаты центров псевдоинверсии, проведен анализ распределения чистых и примесных структур типа КТР, а также их отдельных атомных подрешеток по степени псевдоинверсии). Продемонстрирована корреляция между характеристиками нелинейно-оптических свойств ряда кристаллов семейства КТР и степенью псевдоинверсии их атомных структур.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование взаимосвязи структурных и симметрических особенностей кристаллов с их физическими свойствами представляет собой актуальную проблему физики конденсированного состояния вещества. Точечная симметрия определяет спектр возможных физических свойств кристаллов в первую очередь в соответствии с принципом Неймана. Более полно симметрические особенности атомных структур кристаллов можно охарактеризовать с учетом явления псевдосимметрии, что дает возможность установления более тонких взаимосвязей типа “структура—свойства”. Федоровская псевдосимметрия кристаллов [1] — явление инвариантности значительной части атомной структуры (части электронной плотности и(или) подсистемы ядер атомов) кристалла относительно некоторой группы операций симметрии, совместимых с кристаллической решеткой (относительно некоторой надгруппы пространственной группы симметрии кристалла).

Количественно псевдосимметрию конкретной структуры можно охарактеризовать величиной степени инвариантности (степени псевдосимметрии) ее полной электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ относительно некоторой изометрической операции \hat{g} ([1, 2]):

$$\eta_g[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\int_V \rho(\mathbf{r})\rho(\hat{g}\mathbf{r})dV}{\int_V \rho^2(\mathbf{r})dV}. \quad (1)$$

В (1) интегрирование проводится по объему V элементарной ячейки кристалла. Если \hat{g} не является операцией симметрии для функции $\rho(\mathbf{r})$, то степень псевдосимметрии $\eta_g[\rho(\mathbf{r})] < 1$, а если $\rho(\mathbf{r})$ симметрична относительно операции \hat{g} , то $\eta_g[\rho(\mathbf{r})]$ достигает максимально возможного значения, равного единице.

Квадратичная нелинейная восприимчивость кристалла определяет интенсивность генерации второй оптической гармоники и является структурно- и симметрично-чувствительным свойством кристалла. Для центросимметричных кристаллов квадратичная нелинейная восприимчивость должна быть равной нулю. Можно предположить, что при понижении симметрии квадратичная нелинейная восприимчивость кристалла будет некоторым образом зависеть от степени инвариантности кристаллической структуры относительно операции инверсии.

**НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА
ТИТАНИЛ-ФОСФАТА КАЛИЯ**

Семейство кристаллов со структурой титанил-фосфата калия (КТР) насчитывает более 100 соединений [3, 4]. Общая формула таких соединений может быть представлена в виде $MM'OXO_4$, где $M = K, Rb, Na, Cs, Tl, NH_4$; $M' = Ti, Sn, Sb, Zr, Ge, Al, Cr, Fe, V, Nb, Ta, Ga$; $X = P, As, Si, Ge$. Возможна замена межкктаэдрических $M'-O-M'$ атомов кислорода на OH^- и F^- . Результирующие соединения с общей формулой $MM'(F,OH)XO_4$



Рис. 1. Группы кристаллов семейства КТР, рассмотренные в данной работе.

также относятся к семейству КТР. Структура кристаллов семейства КТР описывается пр. гр. $Pna2_1$.

Рассмотрены 118 кристаллов семейства КТР, в том числе 29 чистых и 89 примесных. Для 108 кристаллов в публикациях найдена информация об их нелинейно-оптических характеристиках. Наглядно соотношение указанных множеств изображено на рис. 1.

Характеристики нелинейно-оптических свойств кристаллов семейства КТР представлены в табл. 1, где отношение вида $I/I_{\text{опор. крист}}$ имеет смысл отношения интенсивностей второй гармоники на исследуемом образце и образце порошка опорного кристалла.

Характеристики нелинейно-оптических свойств в [8, 10, 11, 24] определены методом Куртца–Перри [26], в [3, 5–7, 12, 14, 19, 22] – методом, описанным в [27]. Компоненты тензора квадратичной нелинейной восприимчивости в [16, 17, 20] определены с помощью техники полос Мейкера [28, 29].

С учетом проведенного анализа публикаций можно отметить кристаллы, характеристики нелинейно-оптических свойств которых сравнимы с таковыми для кристалла KTiOPO_4 (RTP, TTP, RTA, STA, TTA, $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{TiOPO}_4$, $\text{K}_{0.966}\text{Ti}_{0.966}\text{Nb}_{0.034}\text{OPO}_4$, $\text{K}_{0.921}\text{Ti}_{0.921}\text{Nb}_{0.079}\text{OPO}_4$, $\text{K}_{0.99}\text{Ti}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}\text{OPO}_4$, $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$, $\text{KTi}_{0.9975}\text{V}_{0.0025}\text{OPO}_4$, $\text{K}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{OPO}_4$, $\text{K}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{OPO}_4$, $\text{KTiO}(\text{PO}_4)_{0.5}(\text{AsO}_4)_{0.5}$, $\text{KTi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{OP}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$, $\text{KTi}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{OP}_{0.65}\text{Si}_{0.35}\text{O}_4$, $\text{KTi}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{OP}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$, $\text{RbTi}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{OPO}_4$, $\text{RbTi}_{0.927}\text{Nb}_{0.056}\text{Er}_{0.017}\text{OPO}_4$, $\text{Na}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{TiOAsO}_4$, $\text{KTi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{OAs}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$, $\text{KTi}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{OAs}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$), а также кристаллы, характеристики нелинейно-оптических свойств которых превосходят таковые для кристалла KTiOPO_4 (KTA, $\text{K}_{0.68}\text{Rb}_{0.32}\text{TiOPO}_4$, $\text{K}_{0.98}\text{Ti}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{OPO}_4$, $\text{K}_{0.96}\text{Ti}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{OPO}_4$, $\text{K}_{0.97}\text{Ti}_{0.97}\text{Sb}_{0.07}\text{OPO}_4$, $\text{KTi}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{OPO}_4$,

$\text{K}_{0.88}\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.06}\text{OP}_{0.99}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.88}\text{Ti}_{0.93}\text{Zr}_{0.11}\text{OP}_{0.99}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.97}\text{Ti}_{0.99}\text{OAs}_{0.53}\text{P}_{0.49}\text{O}_4$, $\text{KTi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{OP}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{RbTi}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{OPO}_4$, $\text{Rb}_{0.855}\text{Ti}_{0.955}\text{Nb}_{0.045}\text{OPO}_4$, $\text{Cs}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiOAsO}_4$, $\text{K}_{0.54}\text{Li}_{0.46}\text{TiOAsO}_4$, $\text{K}_{0.80}\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.78}\text{OAs}_{1.01}\text{O}_4$, $\text{KTi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{OAs}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{KTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{OAs}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.94}\text{Nb}_{0.12}\text{Ti}_{0.91}\text{OAs}_{0.89}\text{Ge}_{0.09}\text{O}_4$, $\text{K}_{1.02}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.76}\text{OAs}_{0.75}\text{Ge}_{0.23}\text{O}_4$, $\text{K}_{1.03}\text{Nb}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{OAs}_{0.48}\text{Ge}_{0.51}\text{O}_4$, $\text{KNb}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{OAs}_{0.48}\text{Ge}_{0.51}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.98}\text{Nb}_{0.46}\text{Ti}_{0.56}\text{OAs}_{0.58}\text{Ge}_{0.39}\text{O}_4$).

В литературе имеются данные об исследовании кристаллов KTiOPO_4 , легированных Nb [30–36], Ge [37], Sn [33, 38–40], Zr [41–43], Sb [35, 44, 45], Ta [35], Fe [46], Hf [47], Zn [48], а также кристаллов RTP, легированных Cs [49] и Zr [50, 51]. В [39] указано, что с увеличением содержания Sn интенсивность выхода второй гармоники быстро спадает до нуля. Интенсивность генерации второй гармоники (ГВГ) у кристаллов $\text{KTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{OPO}_4$ достигает максимума при $x = 0.28$, увеличиваясь по сравнению с образцом KTiOPO_4 более чем вдвое [41]. Интенсивность ГВГ возрастает с увеличением содержания циркония и в кристаллах $\text{RbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{OPO}_4$ (при $x = 0.034$ она увеличивается на 40%) [50]. Интенсивность ГВГ увеличивается приблизительно на 35% по сравнению с беспримесными образцами KTiOPO_4 при замещении в них около 6% атомов титана гафнием [47]. В [52] исследованы кристаллы $\text{RbTi}_{1-x}\text{Ta}_x\text{OPO}_4$ и $\text{RbTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{OPO}_4$, а также кристаллы $\text{RbTi}_{1-x}\text{Ta}_x\text{OPO}_4$, легированные Yb, и $\text{RbTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{OPO}_4$, легированные Yb, Ln, Er. В [53] исследованы кристаллы KTiOPO_4 , легированные переходными металлами, и кристаллы RTA, легированные лантанидами. Для ряда соединений ($\text{RbTi}_{0.98}\text{Er}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}\text{OAsO}_4$, $\text{RbTi}_{0.96}\text{Er}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{OAsO}_4$, $\text{RbTi}_{0.98}\text{Er}_{0.02}\text{O}(\text{AsO}_4)_{0.98}(\text{SO}_4)_{0.02}$ и $\text{KTi}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_{0.98}\text{F}_{0.02}\text{PO}_4$, $\text{KTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{0.99}\text{F}_{0.01}\text{PO}_4$) наблюдается увеличение

Таблица 1. Характеристики нелинейно-оптических свойств кристаллов семейства КТР

№	Кристалл	Характеристики нелинейно-оптических свойств	Литература
1	KTiOPO_4 (КТР)	6000 (I/I_{SiO_2}) 910 (I/I_{SiO_2}) 4.24 ± 0.17 (относительно КДР) d_{15} (0.852 мкм) = 1.9 ± 0.1 пм/В d_{24} (0.852 мкм) = 3.9 ± 0.2 пм/В d_{33} (0.852 мкм) = 16.6 ± 0.8 пм/В d_{15} (1.064 мкм) = 1.9 ± 0.1 пм/В d_{24} (1.064 мкм) = 3.7 ± 0.2 пм/В d_{31} (1.064 мкм) = 2.2 ± 0.1 пм/В d_{32} (1.064 мкм) = 3.7 ± 0.2 пм/В d_{33} (1.064 мкм) = 14.6 ± 0.7 пм/В d_{15} (1.313 мкм) = 1.4 ± 0.1 пм/В d_{24} (1.313 мкм) = 2.6 ± 0.1 пм/В d_{33} (1.313 мкм) = 11.1 ± 0.6 пм/В	[3, 5] [6, 7] [8] [9]
2	RbTiOPO_4 (RTP)	6000 (I/I_{SiO_2}) 0.73 ($I/I_{\text{КТР}}$) 0.7 ($I/I_{\text{КТР}}$) d_{31} (1.064 мкм) = 3.3 ± 0.6 пм/В d_{32} (1.064 мкм) = 4.1 ± 0.8 пм/В d_{33} (1.064 мкм) = 17.1 ± 3.4 пм/В	[3, 5] [10] [11] [9]
3	TiTiOPO_4 (TTP)	6000 (I/I_{SiO_2})	[3, 5]
4	NaTiOPO_4	160 (I/I_{SiO_2})	[3]
5	AgTiOPO_4	5 (I/I_{SiO_2})	[3, 5, 7]
6	$(\text{NH}_4)\text{TiOPO}_4$ (NTP)*	2400 (I/I_{SiO_2})	[12, 5]
7	KSnOPO_4	0.50 (I/I_{SiO_2})	[13]
8	KGeOPO_4	3.3 (I/I_{SiO_2})	[3, 5]
9	NaGeOPO_4	4 (I/I_{SiO_2})	
10	KVOPO_4	непрозрачный	
11	KTiOAsO_4 (КТА)	6000 (I/I_{SiO_2}) 990 (I/I_{SiO_2}) 1.09 ($I/I_{\text{КТР}}$) 1.01 ($I/I_{\text{КТР}}$) d_{15} (1.064 мкм) = $1.3 \times d_{15}(\text{КТР})$ d_{24} (1.064 мкм) = $(1.8 \pm 0.1) \times d_{15}(\text{КТА})$ d_{31} (1.064 мкм) = 2.8 ± 0.3 пм/В d_{31} (1.064 мкм) = $(1.3 \pm 0.1) \times d_{31}(\text{КТР})$ d_{32} (1.064 мкм) = 4.2 ± 0.4 пм/В d_{32} (1.064 мкм) = $(1.8 \pm 0.1) \times d_{31}(\text{КТА})$ d_{33} (1.064 мкм) = 16.2 ± 1.0 пм/В d_{15} (1.32 мкм) = $1.2 \times d_{15}(\text{КТР})$ d_{24} (1.32 мкм) = $1.7 \times d_{15}(\text{КТР})$	[3] [6, 7] [14] [15] [9, 16]
12	RbTiOAsO_4 (RТА)	6000 (I/I_{SiO_2}) d_{31} (1.064 мкм) = 2.3 ± 0.5 пм/В d_{31} (1.064 мкм) = $3.55 \times d_{36}(\text{КДР})$ d_{32} (1.064 мкм) = 3.8 ± 0.7 пм/В d_{32} (1.064 мкм) = $11.71 \times d_{36}(\text{КДР})$ d_{33} (1.064 мкм) = 15.8 ± 1.6 пм/В d_{33} (1.064 мкм) = $31.05 \times d_{36}(\text{КДР})$	[3] [9]
13	CsTiOAsO_4 (СТА)	d_{31} (1.064 мкм) = 2.1 ± 0.4 пм/В d_{32} (1.064 мкм) = 3.4 ± 0.7 пм/В d_{33} (1.064 мкм) = 18.1 ± 1.8 пм/В d_{31} (1.32 мкм) = 1.1 ± 0.1 пм/В d_{32} (1.32 мкм) = 1.7 ± 0.6 пм/В	[9, 17]

Таблица 1. Продолжение

№	Кристалл	Характеристики нелинейно-оптических свойств	Литература
14	TiTiOAsO ₄ (TTA)	6000 (I/I_{SiO_2})	[3]
15	NH ₄ TiOAsO ₄	100 (I/I_{SiO_2})	
16	KGeOAsO ₄	0.03 (I/I_{SiO_2})	
17	KSrOAsO ₄	0.53 (I/I_{SiO_2})	
18	RbZrOAsO ₄	3 (I/I_{SiO_2})	
19	CsZrOAsO ₄	2 (I/I_{SiO_2})	
20	NH ₄ ZrOAsO ₄	1 (I/I_{SiO_2})	
21	KSbOSiO ₄	0.5 (I/I_{SiO_2})	[18]
22	NaSbOSiO ₄	0.4 (I/I_{SiO_2})	
23	AgSbOSiO ₄	1.1 (I/I_{SiO_2})	
24	KSbOGeO ₄	0.95 (I/I_{SiO_2})	
25	NaSbOGeO ₄	0.8 (I/I_{SiO_2})	
26	AgSbOGeO ₄	1.5 (I/I_{SiO_2})	
27	KFePO ₄ F	2.66 (I/I_{SiO_2})	[3, 5]
28	KGaAsO ₄ F	0.02 (I/I_{SiO_2})	[3]
29	KFeAsO ₄ F	1 (I/I_{SiO_2})	
30	K ₂ FeNb(PO ₅) ₂	1 (I/I_{SiO_2})	[5]
31	RbScFAsO ₄	0.5 (I/I_{SiO_2})	[19]
32	CsScFAsO ₄	1.2 (I/I_{SiO_2})	
33	Ag _{0.5} K _{0.5} TiOPO ₄	130 (I/I_{SiO_2})	[3]
		135 (I/I_{SiO_2})	[7]
34	Ag _{0.85} K _{0.15} TiOPO ₄	7 (I/I_{SiO_2})	[3, 6, 7]
		0.01 ($I/I_{КТР}$)***	[14]
35	(NH ₄) _{0.5} K _{0.5} TiOPO ₄	1100 (I/I_{SiO_2})	[3, 5]
36	K _{0.5} Rb _{0.5} TiOPO ₄	6000 (I/I_{SiO_2})	[3]
37	K _{0.68} Rb _{0.32} TiOPO ₄	d_{31} (1.06 мкм) = 6.5 пм/В d_{32} (1.06 мкм) = 5.0 пм/В d_{33} (1.06 мкм) = 13.7 пм/В d_{24} (1.06 мкм) = 7.6 пм/В d_{15} (1.06 мкм) = 6.1 пм/В	[20]
38	Na _{0.2} K _{0.8} TiOPO ₄	675 (I/I_{SiO_2})	[7]
39	Na _{0.4} K _{0.6} TiOPO ₄	620 (I/I_{SiO_2})	
40	Na _{0.55} K _{0.45} TiOPO ₄	570 (I/I_{SiO_2})	
41	Na _{0.65} K _{0.35} TiOPO ₄	590 (I/I_{SiO_2})	
42	Na _{0.95} K _{0.05} TiOPO ₄	100 (I/I_{SiO_2})	[6]
		90 (I/I_{SiO_2})	[7]
		0.11 ($I/I_{КТР}$)***	[14]
43	K _{0.55} Li _{0.45} TiOPO ₄	620 (I/I_{SiO_2})	[6]
		0.68 ($I/I_{КТР}$)***	[14]
44	K _{0.966} Ti _{0.966} Nb _{0.034} OPO ₄	d_{15} (1.064 мкм) = $(0.8 \pm 0.1) \times d_{15}(КТР)$ d_{24} (1.064 мкм) = $(2.2 \pm 0.1) \times d_{15}(Nb : КТР)$	[9]
45	K _{0.921} Ti _{0.921} Nb _{0.079} OPO ₄	d_{15} (1.064 мкм) = $0.75 \times d_{15}(КТР) \pm 10\%$ d_{24} (1.064 мкм) = $1.13 \times d_{24}(КТР) \pm 10\%$ d_{33} (1.064 мкм) = $0.9 \times d_{33}(КТР) \pm 10\%$	

Таблица 1. Продолжение

№	Кристалл	Характеристики нелинейно-оптических свойств		Литература
46	$K_{0.98}Ti_{0.98}Nb_{0.02}OPO_4$	4.56 ± 0.18	(X _{2ω} (относительно KDP))	[8]
47	$K_{0.96}Ti_{0.96}Nb_{0.04}OPO_4$	4.97 ± 0.18		
48	$K_{0.89}Ti_{0.89}Nb_{0.11}OPO_4$	2.39 ± 0.25		
49	$K_{0.99}Ti_{0.99}Sb_{0.01}OPO_4$	4.18 ± 0.22		
50	$K_{0.97}Ti_{0.97}Sb_{0.07}OPO_4$	4.50 ± 0.18		
51	$K_{0.83}Ti_{0.83}Sb_{0.17}OPO_4$	1.02 ± 0.05		
52	$KTi_{0.97}Zr_{0.03}OPO_4$	4.58 ± 0.21		
53	$KTi_{0.96}Zr_{0.04}OPO_4$	4.33 ± 0.2		
54	$K_{0.88}Ti_{0.98}Zr_{0.06}OP_{0.99}O_4$	$1.8 (I/I_{KTA})$		[21]
55	$K_{0.88}Ti_{0.93}Zr_{0.11}OP_{0.99}O_4$	$1.7 (I/I_{KTA})$		
56	$KTi_{0.5}V_{0.5}OPO_4$	$0.0008 (I/I_{KTP})$		[22]
57	$KTi_{0.75}V_{0.25}OPO_4$	$0.05 (I/I_{KTP})$		[5]
58	$KTi_{0.85}V_{0.15}OPO_4$	$0.1 (I/I_{KTP})$		
59	$KTi_{0.95}V_{0.05}OPO_4$	$0.13 (I/I_{KTP})$		[22]
60	$KTi_{0.9975}V_{0.0025}OPO_4$	$1 (I/I_{KTP})$		
61	$K_{0.67}Ti_{0.5}V_{0.5}OPO_4$	$0.20 (I/I_{KTP})$		[5]
62	$K_{0.75}Ti_{0.75}V_{0.25}OPO_4$	$0.24 (I/I_{KTP})$		
63	$K_{0.85}Ti_{0.85}V_{0.15}OPO_4$	$0.36 (I/I_{KTP})$		
64	$K_{0.5}Ti_{0.5}Nb_{0.5}OPO_4$	$0.9 (I/I_{KTP})$		[23]
65	$K_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{0.5}OPO_4$	$0.8 (I/I_{KTP})$		
66	$KGa_{0.5}Nb_{0.5}OPO_4$	$1 (I/I_{SiO_2})$		[3]
67	$KFe_{0.5}Nb_{0.5}OPO_4$	$2.7 (I/I_{SiO_2})$		
68	$K_{0.5}Nb_{0.5}V_{0.5}OPO_4$	$0.5 (I/I_{KTP})$		[23]
69	$K_{0.5}Ta_{0.5}V_{0.5}OPO_4$	$0.4 (I/I_{KTP})$		
70	$KTiO(PO_4)_{0.5}(AsO_4)_{0.5}$	$6000 (I/I_{SiO_2})$		[3]
71	$K_{0.97}Ti_{0.99}OAs_{0.53}P_{0.49}O_4$	$1.6 (I/I_{KTA})$		[21]
72	$KTi_{0.9}Nb_{0.1}OP_{0.9}Si_{0.1}O_4$	$1.05 (I/I_{KTP})$		[15]
73	$KTi_{0.8}Nb_{0.2}OP_{0.8}Si_{0.2}O_4$	$0.96 (I/I_{KTP})$		
74	$KTi_{0.7}Nb_{0.3}OP_{0.7}Si_{0.3}O_4$	$0.84 (I/I_{KTP})$		
75	$KTi_{0.65}Nb_{0.35}OP_{0.65}Si_{0.35}O_4$	$0.81 (I/I_{KTP})$		
76	$KTi_{0.6}Nb_{0.4}OP_{0.6}Si_{0.4}O_4$	$0.72 (I/I_{KTP})$		
77	$K_2GaGeP_2O_9(F, OH)$	$10 (I/I_{SiO_2})$		[5]
78	$KTi_{0.5}Ga_{0.5}O_{0.5}PO_4F_{0.35}(OH)_{0.15}$	$200 (I/I_{SiO_2})$		[3]
79	$KGaPO_4F_{0.7}(OH)_{0.3}$	$0.72 (I/I_{SiO_2})$	[3, 5]	
80	$RbTi_{0.98}Nb_{0.02}OPO_4$	$0.97 (I/I_{KTP})$	[10]	
81	$RbTi_{0.96}Nb_{0.04}OPO_4$	$1.23 (I/I_{KTP})$		
82	$RbTi_{0.93}Nb_{0.07}OPO_4$	$0.73 (I/I_{KTP})$		
83	$Rb_{0.855}Ti_{0.955}Nb_{0.045}OPO_4$	$1.2 (I/I_{KTP})$	[11]	
84	$RbTi_{0.927}Nb_{0.056}Er_{0.017}OPO_4$	$0.7 (I/I_{KTP})$		
85	$Rb_{0.855}Ti_{0.95}Ta_{0.04}OPO_4$	$0.95 (I/I_{KTP})$	[24]	
86	$RbTi_{0.95}Ta_{0.03}Y_{0.02}OPO_4$	$0.80 (I/I_{KTP})$		
87	$RbGa_{0.5}Nb_{0.5}OPO_4$	$1 (I/I_{SiO_2})$	[3]	
88	$(NH_4)_{0.5}H_{0.5}TiOPO_4^{**}$	$60 (I/I_{SiO_2})$	[5]	
		$40 (I/I_{SiO_2})$	[12]	

Таблица 1. Окончание

№	Кристалл	Характеристики нелинейно-оптических свойств	Литература
89	$(\text{NH}_4)_{0.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.5}\text{TiOPO}_4$	700 (I/I_{SiO_2}) 650 (I/I_{SiO_2})	[3, 5] [12, 5]
90	$\text{Cs}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiOAsO}_4$	6700 (I/I_{SiO_2})	[3]
91	$\text{Na}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{TiOAsO}_4$	790 (I/I_{SiO_2}) 0.87 ($I/I_{\text{КТР}}$)***	[5, 6] [14]
92	$\text{Na}_{0.98}\text{K}_{0.02}\text{TiOAsO}_4$	0.01 ($I/I_{\text{КТР}}$)	
93	$\text{K}_{0.54}\text{Li}_{0.46}\text{TiOAsO}_4$	970 (I/I_{SiO_2}) 1.07 ($I/I_{\text{КТР}}$)***	[6] [14]
94	$\text{Ag}_{0.98}\text{K}_{0.02}\text{TiOAsO}_4$	10 (I/I_{SiO_2})	[6]
95	$(\text{NH}_4)_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiOAsO}_4$	100 (I/I_{SiO_2})	[3]
96	Sc: КТА (0.22 % dopant)	$d_{24} (1.32 \text{ мкм}) = 1.4 \times d_{15}(\text{КТР})$	[16]
97	$\text{K}_{0.80}\text{Ti}_{0.26}\text{Zr}_{0.78}\text{OAs}_{1.01}\text{O}_4$	1.2 ($I/I_{\text{КТА}}$)	[21]
98	$\text{KTi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{OAs}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_4$	1.04 ($I/I_{\text{КТР}}$)	[15]
99	$\text{KTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{OAs}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$	1.03 ($I/I_{\text{КТР}}$)	
100	$\text{KTi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{OAs}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$	0.98 ($I/I_{\text{КТР}}$)	
101	$\text{KTi}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{OAs}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$	0.90 ($I/I_{\text{КТР}}$)	
102	$\text{K}_{0.94}\text{Nb}_{0.12}\text{Ti}_{0.91}\text{OAs}_{0.89}\text{Ge}_{0.09}\text{O}_4$	1.3 ($I/I_{\text{КТА}}$)	[21]
103	$\text{K}_{1.02}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.76}\text{OAs}_{0.75}\text{Ge}_{0.23}\text{O}_4$	1.1 ($I/I_{\text{КТА}}$)	
104	$\text{K}_{1.03}\text{Nb}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{OAs}_{0.48}\text{Ge}_{0.51}\text{O}_4$	1.1 ($I/I_{\text{КТА}}$)	
105	$\text{KNb}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{OAs}_{0.48}\text{Ge}_{0.51}\text{O}_4$	1.3 ($I/I_{\text{КТА}}$)	
106	$\text{K}_{0.98}\text{Nb}_{0.46}\text{Ti}_{0.56}\text{OAs}_{0.58}\text{Ge}_{0.39}\text{O}_4$	1.2 ($I/I_{\text{КТА}}$)	
107	$\text{KGa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{OAsO}_4$	1 (I/I_{SiO_2})	[3]
108	$\text{RbGa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{OAsO}_4$	5.5 (I/I_{SiO_2})	

* В [3] указано значение 1100 со ссылкой на [5], в которой значение составляет 2400.

** В [25] указано значение 140 со ссылкой на [12], в которой значение составляет 40, а в [3] указано значение 6 со ссылкой на [5], где это значение составляет 60.

*** В [14] приведены значения интенсивности выхода второй гармоники по отношению к кристаллу KTiOPO_4 со ссылкой на [6], где они даны по отношению к кристаллу кварца. Приведенные в [14] значения соответствуют значениям из [6], разделенным на величину I/I_{SiO_2} для кристалла KTiOPO_4 (также взятую из [6]).

интенсивности ГВГ по сравнению с кристаллами КТА и КТР соответственно.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ ИНВАРИАНТНОСТИ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА КТР ОТНОСИТЕЛЬНО ОПЕРАЦИИ ИНВЕРСИИ

Полной характеристикой псевдосимметрии любого из исследуемых кристаллов по отношению к операции инверсии является трехмерная карта распределения степени инвариантности их структур (электронной плотности) относительно данной операции (далее – псевдоинверсии), вычисляемой для различных положений точек инверсии в пределах их элементарных ячеек. Для получения таких карт выбран шаг сканирования элементарной ячейки по осям a , b и c , равный 0.05, по отношению к параметрам ячейки, принятым за единицу. Для 118 кристаллов (рис. 1), структура которых известна, рассчитаны трехмерные карты псевдоинверсии с использованием

функционала (1). Для расчетов использовались компьютерная программа и методика, описанные в [54]. При этом функция электронной плотности раскладывается в ряд Фурье по структурным амплитудам ([1], формулы (5) и (6)). На рис. 2 представлены типичные примеры сечений трехмерных карт распределения степени псевдоинверсии для структур кристаллов KTiOPO_4 , KSnOPO_4 , KTiOAsO_4 , $\text{Cs}_{0.625}\text{K}_{0.375}\text{TiOAsO}_4$ (показаны сечения плоскостью $z = 0.25$).

В структурах, соответствующих рис. 2, начало координат выбрано на винтовой оси второго порядка, а координаты максимумов псевдоинверсии по осям x и y оказываются равными 0.25. Сечения плоскостью $z = 0.25$ на рис. 2 выбраны вследствие того, что z -координата максимумов псевдоинверсии для структур указанных кристаллов также равна 0.25.

Данная ситуация характерна для большинства исследованных структур, что согласуется с тем

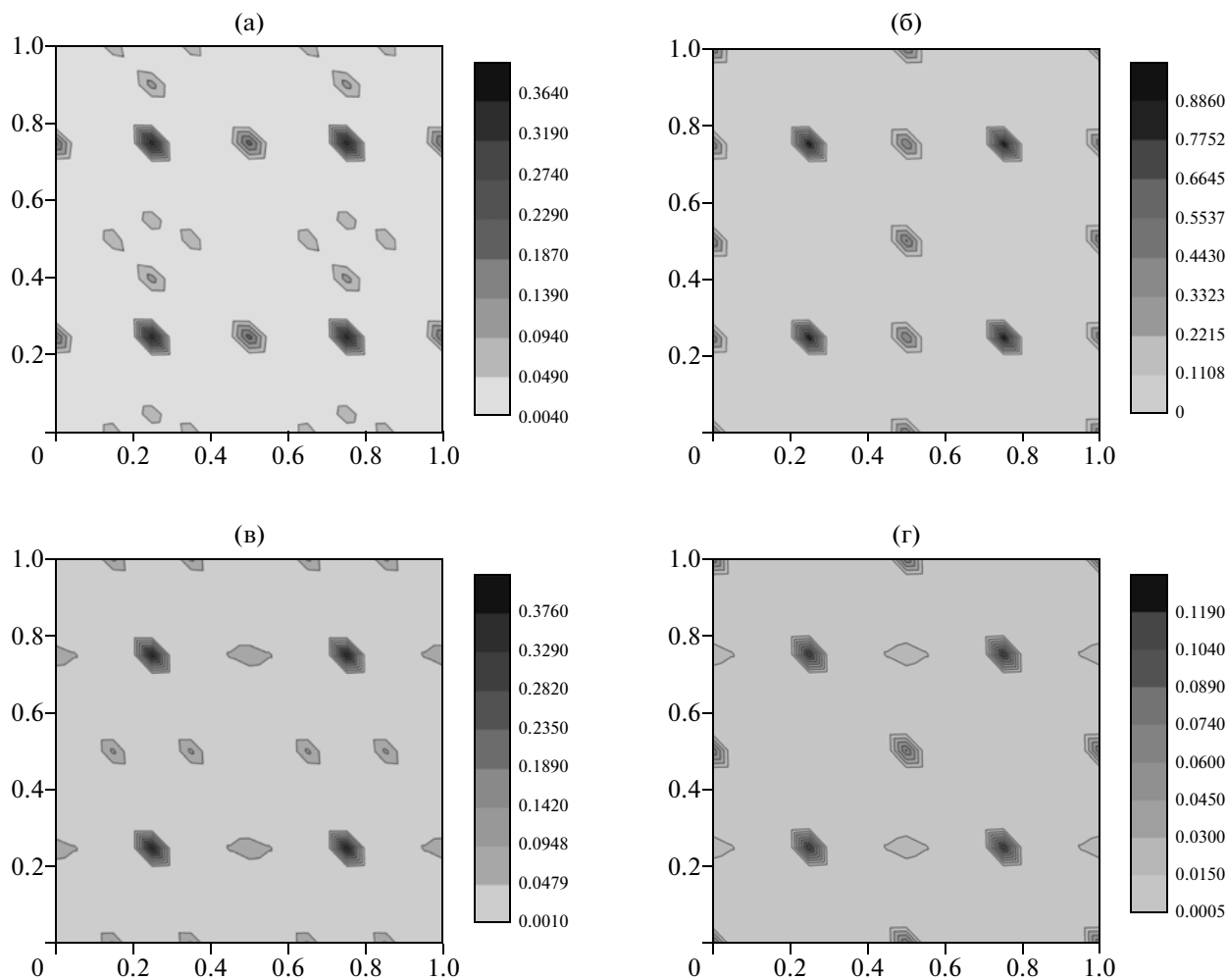


Рис. 2. Сечение трехмерных карт распределения степени псевдоинверсии структуры кристаллов плоскостью $z = 0.25$: а – KTiOPO_4 (CSD-№ 20970); б – KSnPO_4 (CSD-№ 68706); в – KTiOAsO_4 (CSD-№ 202158); г – $\text{Cs}_{0.625}\text{K}_{0.375}\text{TiOAsO}_4$ (CSD-№ 74595).

обстоятельством, что при повышении температуры в кристаллах семейства КТР происходит фазовый переход в centrosymmetric пр. гр. $Pnan$. Действительно, при добавлении операции инверсии ко множеству операций симметрии пр. гр. $Pna2_1$, которой описывается структура кристаллов семейства КТР при комнатной температуре, получим группу $Pnan$, в которой центр инверсии относительно винтовой оси второго порядка имеет координаты $(0.25, 0.25)$. Таким образом, в полярной фазе максимумы псевдоинверсии структур типа КТР расположены именно в тех точках, где будут иметь место центры инверсии этих кристаллов в их высокосимметричной неполярной фазе. С учетом данного обстоятельства псевдосимметрию электронной плотности каждого рассматриваемого кристалла с известной структурой будем характеризовать максимальным значением псевдоинверсии η_{\max} на трехмерной карте, а точки с координатами, соответствующими найденным значениям η_{\max} , будем называть центрами псевдоинверсии.

В силу произвольности выбора начала координат при рентгеноструктурном анализе координаты центров псевдоинверсии могут отличаться от значения 0.25. В группе $Pna2_1$ [55] начало координат по оси z может быть выбрано в любой точке, а по осям x и y либо на оси второго порядка, либо на пересечении плоскостей симметрии, поэтому x - и y -координаты центров псевдоинверсии могут быть равны или $(0.25, 0.25)$, или $(0, 0)$.

Для уточнения координат центров псевдоинверсии и величин η_{\max} проведен дополнительный расчет распределения степени псевдоинверсии с относительным шагом сканирования 0.025 по осям элементарной ячейки. При фиксированных уточненных значениях x - и y -координат центров псевдоинверсии был проведен повторный расчет распределения псевдоинверсии в направлении оси z с относительным шагом сканирования 0.001.

В табл. 2 приведены рассчитанные с помощью описанной методики максимальные значения псевдоинверсии η_{\max} и z -координаты центров

Таблиц 2. Максимальные значения псевдоинверсии η_{\max} и z -координаты центров псевдоинверсии $z(\eta_{\max})$ для ряда структур кристаллов семейства КТР

№	Кристалл	CSD-№ [56]	η_{\max} , ± 0.005 $z(\eta_{\max})$	№	Кристалл	CSD-№ [56]	η_{\max} , ± 0.005 $z(\eta_{\max})$
1	KTiOPO ₄	20970	0.363 0.254	60	K _{0.893} Ti _{0.833} Sb _{0.166} OPO ₄ *	250300	0.956 0.250
2	RbTiOPO ₄	281379	0.350 0.451	61	KSn _{0.53} Ti _{0.47} OPO ₄	250087	0.705 0.249
3	TiTiOPO ₄	81436	0.534 0.205	62	KSn _{0.064} Ti _{0.934} OPO ₄	91534	0.461 0.253
4	KSnOPO ₄	68706	0.886 0.250	63	KSn _{0.75} Ti _{0.25} OPO ₄	250088	0.840 0.250
5	KGeOPO ₄	39735	0.812 0.251	64	KSn _{0.504} Ti _{0.496} OPO ₄	72720	0.769 0.241
6	KVOPO ₄	79651	0.314 0.254	65	K _{0.998} Ti _{0.998} W _{0.002} OPO ₄	82601	0.394 0.254
7	KTiOAsO ₄	202158	0.375 0.258	66	KTi _{0.99} Zr _{0.01} OPO ₄	418713	0.408 0.068
8	RbTiOAsO ₄	71907	0.276 0.243	67	KTi _{0.975} Zr _{0.025} OPO ₄	418715	0.415 0.068
9	CsTiOAsO ₄	280315	0.539 0.252	68	KTi _{0.981} Zr _{0.019} OPO ₄	418714	0.425 0.068
10	KSnOAsO ₄	80976	0.846 0.247	69	KTi _{0.97} Zr _{0.03} OPO ₄	173235	0.404 0.254
11	RbSnOAsO ₄	80977	0.714 0.234	70	KTi _{0.96} Zr _{0.04} OPO ₄	173233	0.414 0.254
12	KSbOSiO ₄	69429	0.884 0.250	71	KTi _{0.88} Hf _{0.12} OPO ₄	421394	0.473 0.001
13	NaSbOSiO ₄	66354	0.474 0.250	72	KTi _{0.97} Hf _{0.03} OPO ₄	421393	0.432 0.253
14	KSbOGeO ₄	39463	0.634 0.252	73	KTi _{0.99} Hf _{0.01} OPO ₄	421392	0.410 0.254
15	RbSbOGeO ₄	71933	0.557 0.248	74	KTiOP _{0.5} As _{0.5} O ₄	72051	0.585 0.255
16	NaSbOGeO ₄	39788	0.408 0.251	75	KTiOP _{0.38} As _{0.62} O ₄	80024	0.546 0.259
17	TiSbOGeO ₄	84128	0.449 0.252	76	KTiOP _{0.56} As _{0.44} O ₄	80023	0.473 0.259
18	KTaOGeO ₄	39585	0.686 0.250	77	KTiOP _{0.58} As _{0.42} O ₄	71904	0.485 0.242
19	AgSbOSiO ₄	39789	0.644 0.250	78	KTiOP _{0.75} As _{0.25} O ₄	80022	0.440 0.257
20	BiCdOVO ₄	91474	0.580 0.133	79	KTiOP _{0.57} As _{0.43} O ₄	400850	0.520 0.261
21	KFeFPO ₄	39560	0.702 0.250	80	K _{0.5} Na _{0.5} Sn _{0.5} Ti _{0.5} OPO ₄	67585	0.695 0.269
22	NH ₄ FeAsO ₄ F	170672	0.880 0.208	81	K _{0.5} Rb _{0.5} Sn _{0.5} Ti _{0.5} OPO ₄	67587	0.648 0.257
23	NH ₄ FePO ₄ F	75110	0.826 0.251	82	K ₂ (Cr _{0.63} Ti _{0.37})(Cr _{0.43} Ti _{0.57})(PO ₄) ₂ (F _{0.65} O _{0.35})(F _{0.41} O _{0.59})	87835	0.776 0.257
24	NH ₄ GaPO ₄ F	89953	0.920 0.251	83	Na _{0.505} Rb _{0.495} TiOPO ₄	71240	0.505 0.325
25	CsScFAsO ₄	87817	0.355 0.309	84	Tl _{0.23} Rb _{0.77} TiOPO ₄	81438	0.362 0.201

Таблица 2. Продолжение

№	Кристалл	CSD-№ [56]	η_{\max} , ± 0.005 $z(\eta_{\max})$	№	Кристалл	CSD-№ [56]	η_{\max} , ± 0.005 $z(\eta_{\max})$
26	KAlFPO ₄	39445	0.612 0.250	85	Rb _{0.766} Ti _{0.234} TiOPO ₄	85100	0.363 0.201
27	KCrPO ₄ F	39440	0.687 0.498	86	RbTi _{0.927} Nb _{0.056} Er _{0.017} OPO ₄	96408	0.335 0.015
28	KGaFPO ₄	80893	0.771 0.264	87	Rb _{0.98} Ti _{0.99} Nb _{0.01} OPO ₄	250274	0.303 0.198
29	RbScFAsO ₄	87816	0.485 0.233	88	Rb _{0.855} Ti _{0.955} Nb _{0.045} OPO ₄	[11]	0.261 0.197
30	Ag _{0.85} K _{0.15} TiOPO ₄	67540	0.442 0.053	89	RbTi _{0.97} Zr _{0.03} OPO ₄	417985	0.311 0.200
31	Ba _{0.06} K _{0.88} TiOPO ₄	280413	0.426 0.254	90	RbTi _{0.98} Zr _{0.02} OPO ₄	418599	0.254 0.197
32	K _{0.981} Cr _{0.019} TiOPO ₄	98245	0.410 0.245	91	RbTi _{0.98} Zr _{0.016} OPO ₄	418598	0.317 0.201
33	K _{0.565} Li _{0.34} TiOPO ₄ *	83482	0.755 0.259	92	Rb ₂ TiGe _{0.121} Ti _{0.879} O ₂ (PO ₄) ₂	281380	0.342 0.198
34	Na _{0.95} K _{0.05} TiOPO ₄	67539	0.371 0.260	93	Na _{0.5} Rb _{0.5} Sn _{0.5} Ti _{0.5} OPO ₄	67586	0.452 0.495
35	K _{0.845} Na _{0.155} TiOPO ₄	85092	0.406 0.254	94	KNb _{0.5} V _{0.5} OPO ₄	86787	0.730 0.250
36	Na _{0.114} K _{0.886} K(TiO) ₂ (PO ₄) ₂	281363	0.400 0.246	95	KGa _{0.5} Ge _{0.5} F _{0.5} O _{0.5} PO ₄	80894	0.881 0.262
37	Na _{0.48} K _{0.52} TiOPO ₄	71239	0.378 0.255	96	K _{0.5} Rb _{0.5} SnOPO ₄	67584	0.638 0.253
38	K _{0.42} Na _{0.58} TiOPO ₄	71928	0.407 0.265	97	Cs _{0.6} K _{0.4} TiOAsO ₄	74597	0.389 0.263
39	K _{0.433} Na _{0.567} TiOPO ₄	71929	0.406 0.252	98	Cs _{0.61} K _{0.39} TiOAsO ₄	74596	0.464 0.151
40	Na _{0.992} K _{0.008} TiOPO ₄	59284	0.377 0.251	99	Cs _{0.595} K _{0.405} TiOAsO ₄	74598	0.638 0.253
41	K _{0.5} Rb _{0.5} TiOPO ₄	71243	0.363 0.325	100	Cs _{0.625} K _{0.375} TiOAsO ₄	74595	0.265 0.239
42	K _{0.84} Rb _{0.16} TiOPO ₄	81251	0.378 0.244	101	K _{0.534} Li _{0.34} TiOAsO ₄ *	83483	0.385 0.263
43	K _{0.88} Rb _{0.12} TiOPO ₄	88030	0.377 0.255	102	Na _{0.87} K _{0.13} TiOAsO ₄	67541	0.436 0.259
44	K _{1.14} Rb _{0.86} TiOPO ₄	400849	0.271 0.257	103	K _{1.65} V(V _{0.78} W _{0.22})O ₂ (AsO ₄) ₂	260558	0.807 0.253
45	K _{0.535} Rb _{0.465} TiOPO ₄	71905	0.270 0.246	104	KAlNbO ₂ ((As _{0.8} Nb _{0.2})O ₄) ₂	[57]	0.881 0.251
46	K _{0.857} Rb _{0.143} TiOPO ₄	81250	0.365 0.245	105	Cs _{0.068} Rb _{0.95} TiOAsO ₄	280501	0.376 0.243
47	Sr _{0.06} Cr _{0.05} K _{0.87} Ti _{0.95} OPO ₄	280412	0.514 0.248	106	Cs _{0.62} Rb _{1.38} TiO ₂ (AsO ₄) ₂	280502	0.331 0.255
48	K _{0.59} Tl _{0.41} TiOPO ₄	39777	0.190 0.199	107	Cs _{1.12} Rb _{0.85} (TiO) ₂ (AsO ₄) ₂	280503	0.286 0.252
49	K _{0.812} Tl _{0.188} TiOPO ₄	85099	0.217 0.255	108	Cs _{1.43} Rb _{0.57} (TiO) ₂ (AsO ₄) ₂	280504	0.372 0.344
50	KGe _{0.042} Ti _{0.958} OPO ₄	39950	0.439 0.254	109	Cs _{1.73} Rb _{0.27} (TiO) ₂ (AsO ₄) ₂	280505	0.371 0.345

Таблица 2. Окончание

№	Кристалл	CSD-№ [56]	η_{\max} , ± 0.005 $z(\eta_{\max})$	№	Кристалл	CSD-№ [56]	η_{\max} , ± 0.005 $z(\eta_{\max})$
51	$\text{KGe}_{0.063}\text{Ti}_{0.937}\text{OPO}_4$	39882	0.467 0.253	110	$\text{Cs}_{1.4}\text{Rb}_{0.6}(\text{TiO})_2(\text{AsO}_4)_2$	280506	0.369 0.159
52	$\text{KGe}_{0.184}\text{Ti}_{0.816}\text{OPO}_4$	39951	0.568 0.252	111	$\text{Cs}_{1.72}\text{Rb}_{0.28}(\text{TiO})_2(\text{AsO}_4)_2$	280507	0.373 0.340
53	$\text{K}_{0.84}\text{Ti}_{0.92}\text{Nb}_{0.08}\text{OPO}_4$	67120	0.546 0.254	112	$\text{Cs}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{TiOAsO}_4$	280508	0.330 0.109
54	$\text{K}_{0.89}\text{Nb}_{0.11}\text{Ti}_{0.89}\text{OPO}_4$	250046	0.822 0.252	113	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{AsO}_4)_{0.19}(\text{PO}_4)_{0.81}\text{F}$	420019	0.877 0.208
55	$\text{K}_{0.93}\text{Nb}_{0.07}\text{Ti}_{0.93}\text{OPO}_4$	250016	0.593 0.252	114	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{AsO}_4)_{0.37}(\text{PO}_4)_{0.63}\text{F}$	420020	0.865 0.207
56	$\text{K}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{Ti}_{0.96}\text{OPO}_4$	91556	0.480 0.253	115	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{AsO}_4)_{0.74}(\text{PO}_4)_{0.26}\text{F}$	420021	0.898 0.207
57	$\text{K}_{0.97}\text{Nb}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{OPO}_4$	54149	0.439 0.253	116	$\text{NH}_4\text{VAsO}_4\text{F}_{0.8}\text{O}_{0.2}$	419640	0.852 0.207
58	$\text{K}_{0.99}\text{Ti}_{0.988}\text{Sb}_{0.0125}\text{OPO}_4^*$	250298	0.430 0.254	117	$(\text{NH}_4)_2\text{Ga}_2(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)\text{F}_3$	89952	0.429 0.418
59	$\text{K}_{0.874}\text{Ti}_{0.927}\text{Sb}_{0.074}\text{OPO}_4^*$	250299	0.587 0.254	118	$(\text{NH}_4)_{0.875}\text{K}_{0.125}\text{FePO}_4\text{F}$	260152	0.772 0.167
Среднее значение $\langle \eta_{\max} \rangle$ по чистым кристаллам (29 структур)		0.606		Среднее значение $\langle \eta_{\max} \rangle$ по примесным кристаллам (89 структур)		0.490	

Примечание. Для кристаллов под номерами 2, 13, 16, 20, 25, 30, 34, 40, 41, 71, 83, 86, 92, 93, 98, 101, 102, 108–112 и 117 (x, y)-координаты центров псевдоинверсии равны (0, 0), а для остальных кристаллов они равны (0.25, 0.25).

Жирным шрифтом выделены номера кристаллов, для которых известны оценки характеристик нелинейно-оптических свойств.

* Химический состав кристаллов приведен в соответствии с указанными здесь CIF-файлами, и несколько отличается от соответствующих наименований в табл. 1, которые даны в соответствии с приведенными ссылками на первоисточники.

псевдоинверсии $z(\eta_{\max})$ для ряда структур кристаллов семейства КТР.

На рис. 3а, 3б показаны гистограммы распределения степени псевдоинверсии η_{\max} для чистых и примесных кристаллов семейства КТР.

На рис. 3а распределение чистых кристаллов семейства КТР по величине псевдоинверсии достаточно равномерно. Как указано в табл. 2, среднее значение $\langle \eta_{\max} \rangle$ для них составляет 0.606. Для примесных кристаллов ситуация иная: заметный максимум на гистограмме рис. 3б, который составляет 31%, находится в диапазоне значений псевдоинверсии 0.4–0.5, после которого начинается резкий спад. Следовательно, среди примесных кристаллов семейства КТР доля псевдоцентросимметричных структур очень низкая. Среднее значение $\langle \eta_{\max} \rangle$ для примесных кристаллов составляет 0.490. Таким образом, примесные кристаллы семейства КТР “менее симметричны” по отношению к инверсии, чем чистые составы.

Для приведенных в табл. 2 кристаллов в дополнение к расчетам псевдоинверсии их структур в целом проведены вычисления экстремумов псевдоинверсии подрешеток отдельных типов атомов

(η_{\max} (подрешетки)). Для всех 118 кристаллов табл. 2 рассчитана псевдоинверсия для беспримесных подрешеток, гистограммы распределения значений экстремумов которой показаны на рис. 3в. Для 89 примесных кристаллов табл. 2 результаты аналогичных вычислений для подрешеток атомов типов M и M' , содержащих примесные атомы, показаны на гистограммах рис. 3г. Из гистограмм рис. 3в видно, что наиболее псевдоцентросимметричными являются подрешетки атомов типов X , O , F , наименее псевдоцентросимметричными – подрешетки атомов типа M , а псевдоинверсия подрешетки M' занимает промежуточное положение ($\langle \eta_{\max} \rangle(X) = 0.857$, $\langle \eta_{\max} \rangle(O) = 0.720$, $\langle \eta_{\max} \rangle(F) = 0.870$, $\langle \eta_{\max} \rangle(M) = 0.395$, $\langle \eta_{\max} \rangle(M') = 0.661$).

При наличии примесей общий вид гистограммы (рис. 3г) для подрешетки M' почти не изменяется по сравнению с рис. 3в, а ее характерный максимум смещается в сторону более высоких значений псевдоинверсии и среднее значение $\langle \eta_{\max} \rangle(M')$ становится равным 0.700. Более существенно изменяется гистограмма псевдоинверсии для подрешетки типа M : ярко выраженный на

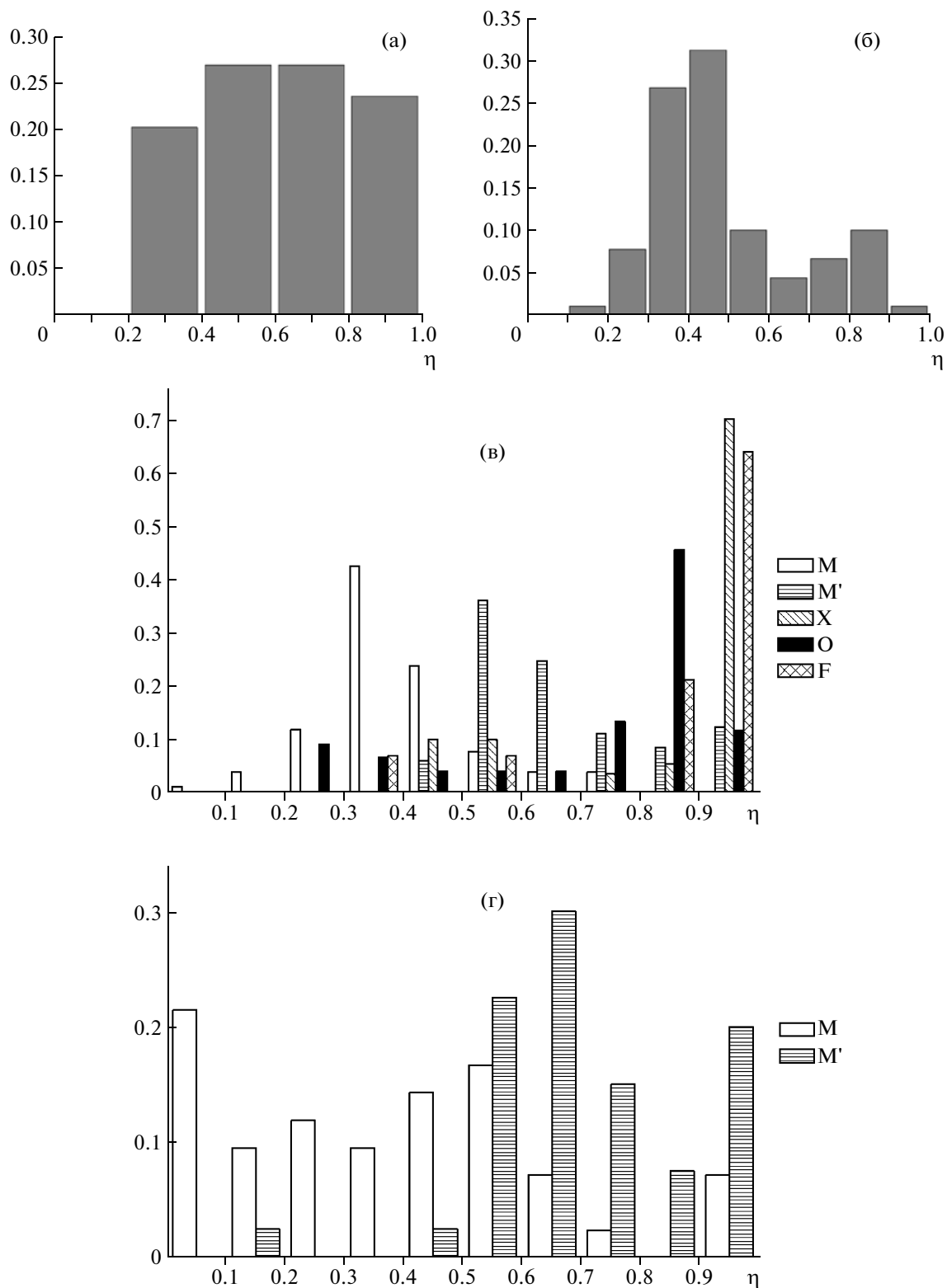


Рис. 3. Гистограмма распределения степени псевдоинверсии для: а – чистых кристаллов семейства КТР (29 структур); б – примесных кристаллов семейства КТР (89 структур); в – беспримесных подрешеток отдельных типов атомов 118 кристаллов семейства КТР табл. 2; г – примесных подрешеток отдельных типов атомов 89 кристаллов семейства КТР табл. 2.

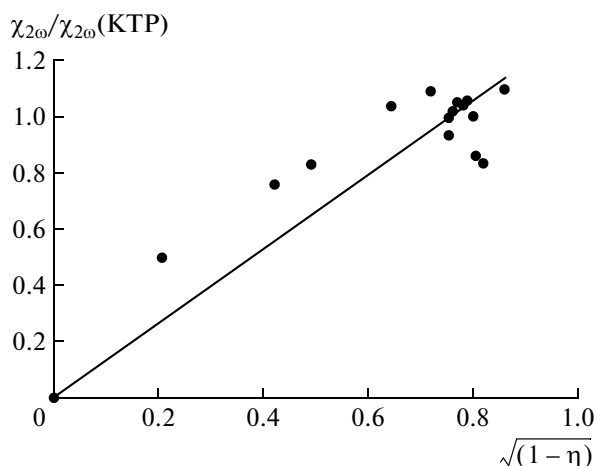


Рис. 4. Корреляция относительной эффективной квадратичной нелинейной восприимчивости $\chi_{2\omega}/\chi_{2\omega}$ (КТР) ряда кристаллов семейства КТР и их псевдоинверсии в координатах $(\sqrt{1-\eta}, \chi_{2\omega}/\chi_{2\omega}(\text{КТР}))$ (модель аппроксимации [8]).

рис. 3в максимум в диапазоне значений 0.3–0.4 на рис. 3г пропадает и распределение становится более равномерным в широком диапазоне значений псевдоинверсии, сильно увеличивается доля кристаллов с предельно ацентричными M -подрешетками. При этом среднее значение $\langle \eta_{\max}(M) \rangle$ становится равным 0.384, т.е. почти не изменяется по сравнению с $\langle \eta_{\max}(M) \rangle$ для подрешеток M без примесей. Таким образом, анализ псевдоинверсии отдельных подрешеток позволяет сделать вывод, что понижение псевдоинверсии структур в целом при переходе к примесным составам семейства КТР, отмеченное в табл. 2 и на рис. 3б, связано в значительной степени с большей чувствительностью псевдоинверсии подрешетки типа M к наличию примесных атомов. Следует отметить, что ранее в [58] для 11-ти структур типа КТР проводилось исследование псевдосимметрии методом атомных смещений [1]. В частности, было установлено, что калиевая подрешетка менее центросимметрична по сравнению с $\text{TiO}_6\text{-PO}_4$ -подсистемой, а ее псевдосимметрия по отношению к инверсии обладает большей чувствительностью к вхождению примесей.

СОПОСТАВЛЕНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА КТР И ПСЕВДОИНВЕРСИИ ИХ СТРУКТУР

В [8] была предложена модель, согласно которой между квадратичной нелинейной восприимчивостью кристаллов с симметрией структур типа КТР и их псевдоинверсией имеется корреляция следующего вида:

$$\chi_{2\omega} \sim \sqrt{1-\eta}. \quad (2)$$

Как видно из табл. 1, данные по ГВГ по отношению к опорному образцу – порошку чистого кристалла кварца SiO_2 – отличаются на порядок в различных работах для кристаллов КТР [3, 5–7] и КТА [3, 6, 7]. Исходя из этого, для иллюстрации корреляции (2) из совокупности кристаллов, указанных выше, отобрана группа составов, для которых экспериментальные данные о ГВГ получены методом порошка [26] или непосредственно по отношению к порошку чистого кристалла KTiOPO_4 , или данные можно пересчитать по отношению к нему, основываясь на конкретной публикации. Кроме этого, поскольку в большинстве источников приводятся данные об отношении интенсивностей второй гармоники на исследуемом и опорном образцах (отношение вида $I/I_{\text{КТР}} = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{КТР})$), то дополнительно провели их пересчет в оценочные значения относительной эффективной квадратичной нелинейной восприимчивости (обозначим ее через $\chi_{2\omega}/\chi_{2\omega}(\text{КТР})$). Так как в первом приближении можно полагать, что

$$I_{2\omega} \sim I_{\omega}^2 \chi_{2\omega}^2,$$

где $I_{2\omega}$ – интенсивность второй гармоники, I_{ω} – интенсивность первичного излучения, то искомого отношение $\chi_{2\omega}/\chi_{2\omega}(\text{КТР})$ оценивалось следующим образом:

$$\frac{\chi_{2\omega}}{\chi_{2\omega}(\text{КТР})} \sim \sqrt{\frac{I_{2\omega}}{I_{2\omega}(\text{КТР})}}.$$

На рис. 4 показана зависимость совокупности значений $\chi_{2\omega}/\chi_{2\omega}(\text{КТР})$ для кристаллов KTiOPO_4 (CSD-№ 20970), RbTiOPO_4 (CSD-№ 281379, [10, 11]), KTiOAsO_4 (CSD-№ 202158, [14, 15]), $\text{K}_{0.565}\text{Li}_{0.34}\text{TiOPO}_4$ (CSD-№ 83482, [14]), $\text{RbTi}_{0.927}\text{Nb}_{0.056}\text{Er}_{0.017}\text{OPO}_4$ (CSD-№ 96408, [11]), $\text{Rb}_{0.855}\text{Ti}_{0.955}\text{Nb}_{0.045}\text{OPO}_4$ ([11]), $\text{K}_{0.534}\text{Li}_{0.34}\text{TiOAsO}_4$ (CSD-№ 83483, [14]), $\text{Na}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{TiOAsO}_4$ (CSD-№ 67541, [14]), $\text{K}_{0.89}\text{Nb}_{0.11}\text{Ti}_{0.89}\text{OPO}_4$ (CSD-№ 250046, [8]), $\text{K}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{Ti}_{0.96}\text{OPO}_4$ (CSD-№ 91556, [8]), $\text{K}_{0.99}\text{Ti}_{0.988}\text{Sb}_{0.0125}\text{OPO}_4$ (CSD-№ 250298, [8]), $\text{K}_{0.874}\text{Ti}_{0.927}\text{Sb}_{0.074}\text{OPO}_4$ (CSD-№ 250299, [8]), $\text{K}_{0.893}\text{Ti}_{0.833}\text{Sb}_{0.166}\text{OPO}_4$ 250300, [8]), $\text{KTi}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{OPO}_4$ (CSD-№ 173235, [8]), $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$ (CSD-№ 173233, [8]) от величины псевдоинверсии $\eta = \eta_{\max}$ их атомных структур в координатах $(\sqrt{1-\eta}, \chi_{2\omega}/\chi_{2\omega}(\text{КТР}))$. Линейная аппроксимация зависимости рис. 4 в рамках модели, описанной в [8], характеризуется коэффициентом корреляции 0.91, а границы доверительного интервала равны (0.76, 0.97) при доверительной вероятности 0.95.

Корреляция (2) может проявляться более четко в пределах концентрационного ряда образцов одного качественного состава. Например, в ряду кристаллов $\text{KTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{OPO}_4$ наблюдается сниже-

ние интенсивности ГВГ [39] с увеличением доли олова, а расчет псевдоинверсии для ряда известных структур указанного состава показывает при этом монотонное увеличение последней (рис. 5). Кристалл предельного состава KSnOPO_4 имеет почти нулевую величину интенсивности ГВГ и самое высокое в ряду $\text{KTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{OPO}_4$ значение псевдоинверсии, равное 0.886 (табл. 1, п. 7, табл. 2, п. 4). Это согласуется с данными [58], где было установлено, что частично структура KSnOPO_4 в хорошем приближении может быть описана группой $Pnan$, и точно – группой $Pna2_1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени, несмотря на многочисленные публикации о структуре и свойствах кристаллов семейства КТР, вопрос о структурной обусловленности поведения их нелинейно-оптических свойств остается не в полной мере выясненным.

В данной работе приведены результаты исследования псевдосимметрических особенностей известных структур кристаллов семейства КТР по отношению к операции инверсии, а также предпринята попытка анализа совокупности известных нелинейно-оптических параметров этих кристаллов в связи с полученными псевдосимметрическими характеристиками. В частности, показано, что примесные структуры кристаллов семейства КТР имеют в среднем более низкую степень псевдоинверсии, чем “чистые” составы, что в ряде случаев удовлетворительно коррелирует с возрастанием относительной интенсивности второй оптической гармоники. Более четко данная корреляция может проявляться в пределах концентрационного ряда образцов одного качественного состава.

Полагаем, что для установления фундаментальных корреляций между структурными и симметрическими особенностями кристаллов (в том числе в рамках семейства КТР) и их нелинейно-оптическими свойствами, имея в качестве симметрической характеристики, например, степень псевдоинверсии, необходимо вычислять эту характеристику прежде всего для структуры в целом. Данный тезис обосновывается фундаментальными принципами симметрии в физической кристаллографии. Принцип Неймана, устанавливающий взаимосвязь между симметрией среды (кристалла) и набором запрещенных или разрешенных в данной среде физических свойств, оперирует именно симметрией среды в целом, а не симметрией ее отдельных структурных фрагментов внутри элементарной ячейки. Данный подход используется как в [8], так и в данной работе. Однако это не умаляет полезности анализа характеристик подрешеток отдельных типов атомов. Такой анализ может позволить найти подрешетки,

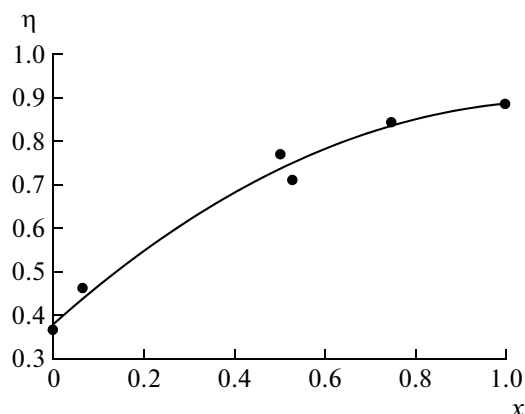


Рис. 5. Зависимость псевдоинверсии от содержания олова в кристаллах $\text{KTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{OPO}_4$ (расчет по структурным данным CSD-№ 20970, 91534, 72720, 250087, 250088, 68706).

псевдосимметрические характеристики которых показывают более заметную чувствительность, например, при переходе к примесным составам, а следовательно, могут в большей степени определять поведение псевдосимметрических характеристик структур кристаллов в целом и их физических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чупрунов Е.В. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 5.
2. Чупрунов Е.В., Солдатов Е.А., Тархова Т.Н. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 3. С. 759.
3. Stucky G.D., Phillips M.L.F., Gier T.E. // Chem. Mater. 1989. V. 1. P. 492.
4. Сорокина Н.И., Воронкова В.И. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 82.
5. Phillips M.L.F., Gier T.E., Eddy M.M. et al. // Solid State Ionics. 1989. V. 32/33. P. 147.
6. Phillips M.L.F., Harrison W.T.A., Stucky G.D. // SPIE Inorganic Crystals for Optics, Electro-Optics, and Frequency Conversion. 1991. V. 1561. P. 84.
7. Phillips M.L.F., Harrison W.T.A., Stucky G.D. et al. // Chem. Mater. 1992. V. 4. P. 222.
8. Иванов В.А., Бурдов В.А., Марычев М.О. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 714.
9. Nikogosyan D.N. Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey. USA: Springer Science+Business Media, 2005. 800 p.
10. Carvajal J.J., Nikolov V., Sole R. et al. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 3171.
11. Carvajal J.J., Garcia-Mun J.L., Sole R. et al. // Chem. Mater. 2003. V. 1. P. 2338.
12. Eddy M.M., Gier T.E., Keder N.L. et al. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 1856.
13. Phillips M.L.F., Harrison W.T.A., Stucky G.D. // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 3245.

14. Hagerman M.E., Poeppelmeier K.R. // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 602.
15. Rangan K.K., Prasad B.R., Subramanian C.K., Gopalakrishnan J. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 4291.
16. Cheng L.K., Cheng L.T., Bierlein J.D., Zumsteg F.C. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. P. 346.
17. Cheng L.T., Cheng L.K., Bierlein J.D., Zumsteg F.C. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. P. 2618.
18. Милль Б.В., Буташин А.В., Стефанович С.Ю. // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. С. 947.
19. Harrison W.T.A., Phillips M.L.F. // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 3555.
20. Zumsteg F.C., Bierlein J.D., Gier T.E. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 4980.
21. Chani V.I., Shimamura K., Endo S., Fukuda T. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 171. P. 472.
22. Phillips M.L.F., Harrison W.T.A., Giers T.E. et al. // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 2158.
23. Gopalakrishnan J., Rangan K.K., Prasad B.R., Subramanian C.K. // J. Solid State Chem. 1994. V. 111. P. 41.
24. Peña A., Carvajal J.J., Massons J., et al. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 4069.
25. Landolt-Börnstein. New Series III/36B1. № 35B-1 9e.
26. Kurtz S.K., Perry T.T. // J. Appl. Phys. July. 1968. V. 39. P. 3798.
27. Dougherty J.P., Kurtz S.K.L. // Appl. Cryst. 1976. V. 9. P. 145.
28. Maker P.D., Terhune R.W., Nisenoff M., Savage C.M. // Phys. Rev. Lett. 1962. V. 8. P. 21.
29. Jerphagnon J., Kurtz S.K. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. P. 1739.
30. Thomas P.A., Watts B.E. // Solid State Commun. 1990. V. 73. P. 97.
31. Лосевская Т.Ю., Алексеева О.А., Яновский В.К. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 5. С. 809.
32. Алексеева О.А., Бломберг М.К., Молчанов В.Н. и др. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 4. С. 710.
33. Yanovski V.K., Voronkova V.I., Losevskaya T.Yu. et al. // Crystallography Reports. 2002. V. 47. P. S99.
34. Алексеева О.А., Сорокина Н.И., Верин И.А. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 2. С. 238.
35. Воронкова В.И., Яновский В.К., Лосевская Т.Ю. и др. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 1. С. 131.
36. Дудка А.П., Верин И.А., Молчанов В.Н. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 1. С. 43.
37. Сорокина Н.И., Воронкова В.И., Яновский В.К. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 3. С. 457.
38. Вэнь Л., Сорокина Н.И., Воронкова В.И. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 3. С. 429.
39. Вэнь Л., Воронкова В.И., Яновский В.К. и др. // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 3. С. 359.
40. Кротова О.Д., Сорокина Н.И., Верин И.А. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 992.
41. Воронкова В.И., Яновский В.К., Леонтьева И.Н. и др. // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 12. С. 1505.
42. Алексеева О.А., Дудка А.П., Сорокина Н.И. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 4. С. 686.
43. Новикова Н.Е., Верин И.А., Сорокина Н.И. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 2. С. 247.
44. Алексеева О.А., Кротова О.Д., Сорокина Н.И. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 4. С. 605.
45. Atuchin V.V., Alekseeva O.A., Kesler V.G. et al. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 2349.
46. Воронкова В.И., Леонтьева И.Н., Сорокина Н.И. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 6. С. 1043.
47. Орлова Е.И., Харитоновна Е.П., Новикова Н.Е. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 440.
48. Орлова Е.И., Новикова Н.Е., Гагор А.И. др. // Кристаллография. 2010. Т. 53. № 4. С. 637.
49. Вэнь Л., Воронкова В.И., Яновский В.К. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 3. С. 423.
50. Агапова Е.И., Воронкова В.И., Харитоновна Е.П. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 311.
51. Алексеева О.А., Дудка А.П., Новикова Н.Е. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 597.
52. Peña A.R. Doctoral thesis. Física I Cristallografia de Materials (FICMA). Tarragona. 2007.
53. Anderson M.T., Phillips M.L.F., Sinclair M.B., Stucky G.D. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 248.
54. Сомов Н.В., Чупрунов Е.В. // Кристаллография: Лаб. практикум / Под ред. Чупрунова Е.В. М.: Изд-во физ.-мат. лит, 2005. С. 80.
55. International tables for crystallography. V. A. Space-group symmetry. Edited by Theo Hahn. Springer. 2005.
56. База данных Inorganic Crystal Structure Data-base. Version 2010 – 1 (<http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html/>).
57. Nakagawa T., Matsumoto T., Chani V.I., Fukuda T. // Acta Cryst. C. 1999. V. 55. P. 1391.
58. Godfrey K.W., Thomas P.A., Watts B.E. // Mater. Sci. Eng. B. 1991. V. 9. № 4. P. 479.