

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ
КТiOPO₄, ЛЕГИРОВАННЫХ ГАФНИЕМ© 2011 г. Н. Е. Новикова, И. А. Верин, Н. И. Сорокина, О. А. Алексеева,
Е. И. Орлова*, В. И. Воронкова*

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: natnov@ns.crys.ras.ru

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 30.09.2010 г.

При комнатной температуре проведено повторное прецизионное рентгеноструктурное исследование монокристаллов $\text{KTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{OPO}_4$ ($x = 0.015(2)$, $0.035(1)$ и $0.128(1)$). Установлено, что внедрение атомов гафния в структуру кристаллов KTiOPO_4 не приводит к существенным изменениям в каркасе и влияет только на размещение атомов калия в канале. Во всех трех изученных структурах выявлены смещения атомов калия относительно их основных и дополнительных положений в структуре беспримесного КТР; максимальные смещения относительно дополнительных позиций К1' и К1'' наблюдаются в структуре с $x = 0.035$. При этой концентрации гафния уменьшается заселенность основных позиций атомов калия по сравнению с кристаллом КТР и увеличивается заселенность дополнительных позиций, что усиливает неравномерность распределения электронной плотности в окрестности калиевых позиций. Следствием этого может являться увеличение нелинейной восприимчивости кристаллов КТР с концентрацией гафния в них 3.5% по сравнению с кристаллами беспримесного КТР.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы семейства титанил-фосфата калия KTiOPO_4 (КТР) имеют ряд преимуществ перед другими кристаллами, используемыми в нелинейной оптике и электрооптике, превосходя их по величине нелинейно-оптических и электрооптических коэффициентов [1–3].

К настоящему времени установлено, что по сравнению с кристаллами КТР величина сигнала генерации второй гармоники (ГВГ) возрастает в 1.6 раза в кристаллах KTiOAsO_4 (КТА), которые остаются изоструктурными КТР при полном замещении фосфора мышьяком [4], на 20% при частичном замещении титана ниобием [5], практически вдвое при частичном замещении титана цирконием [6, 7] и на 35–40% в кристаллах КТР, легированных гафнием [8].

В результате прецизионных рентгеноструктурных исследований монокристаллов $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$ [9] и КТА [10] экспериментально доказано, что оптическая восприимчивость кристаллов семейства КТР связана не только с наличием в структуре цепочек из TiO_6 -октаэдров с чередующимися длинными и короткими связями Ti–O, но и со строением тетраэдров PO_4 и размещением щелочных катионов в каналах структуры. В частности, внедрение циркония в структуру КТР усиливает неравномерность распределения электронной плотности в окрестности позиций атомов калия, что определяет вклад щелочных катионов в нели-

нейность данного семейства кристаллов, причем значительный, поскольку при этом уменьшается нелинейность, возникающая из-за разницы между длинными и короткими связями Ti–O [9]. Авторами [8] синтезированы, изучены свойства и строение монокристаллов КТР, легированных гафнием, близким по свойствам к цирконию. Экспериментальные данные были получены при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur S производства фирмы Oxford Diffraction, оборудованном двумерным CCD-детектором. В процессе исследования трех монокристаллов $\text{KTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{OPO}_4$ ($x = 0.014(1)$, $0.035(1)$, $0.125(1)$) уточнены геометрические и тепловые параметры всех атомов. Ошибка в заселенности (Ti, Hf)-позиций – в третьем знаке после запятой, в заселенности К-позиций – во втором знаке [8]. Установлено, что гафний входит в обе существующие в структуре независимые позиции атомов титана и во всех трех случаях аналогично цирконию преимущественно заселяет вторую титановую позицию. При внедрении в структуру КТР атомов гафния, как и в случае циркония [9], происходит симметризация (Ti,Hf) O_6 -октаэдров. Однако это структурное исследование не позволило получить данные о распределении ионов калия по позициям в каналах структуры той же степени точности, которая была достигнута при изучении структуры монокристаллов $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$.

Таблица 1. Характеристики, данные экспериментов и параметры уточнения структур КТР, легированных гафнием

Химическая формула	KTi _{0.985} Hf _{0.015} OPO ₄	KTi _{0.965} Hf _{0.035} OPO ₄	KTi _{0.872} Hf _{0.128} OPO ₄
<i>M</i>	199.3	201.9	214.1
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	ромбическая, <i>Pna2</i> ₁ , 8	ромбическая, <i>Pna2</i> ₁ , 8	ромбическая, <i>Pna2</i> ₁ , 8
<i>a</i> , Å	12.825 (1)	12.835(1)	12.885(1)
<i>b</i> , Å	6.406(1)	6.409(1)	6.426(1)
<i>c</i> , Å	10.594(1)	10.601(1)	10.637(1)
<i>V</i> , Å ³	870.414(1)	872.126(1)	880.737(1)
<i>D_x</i> , г/см ³	3.04	3.07	3.23
Излучение; λ, Å	MoK _α ; 0.71069	MoK _α ; 0.71069	MoK _α ; 0.71069
μ, см ⁻¹	0.352	0.385	0.593
<i>T</i> , К	293	293	293
Диаметр образца, мм	0.184	0.170	0.231
Дифрактометр	Enraf-Nonius CAD-4F	Enraf-Nonius CAD-4F	Enraf-Nonius CAD-4F
Тип сканирования	ω/2θ	ω/2θ	ω/2θ
Учет поглощения; <i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	сфера; 0.627, 0.650	сфера; 0.615, 0.640	сфера; 0.372, 0.418
θ _{max} , град	76.59	76.58	59.89
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 35 0 ≤ <i>k</i> ≤ 17 0 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 35 0 ≤ <i>k</i> ≤ 16 0 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31 0 ≤ <i>k</i> ≤ 15 0 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Число отражений: измененных/независимых (<i>N</i> ₁), <i>R_{ср}</i> /с <i>I</i> > 3σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	18361/5722, 0.042/5421	18150/7833, 0.026/7264	13532/5950, 0.017/5807
Метод уточнения	МНК по <i>F</i>	МНК по <i>F</i>	МНК по <i>F</i>
Весовая схема	1/(σ ² (<i>F</i>) + 0.000289 <i>F</i> ²)	1/(σ ² (<i>F</i>) + 0.000064 <i>F</i> ²)	1/(σ ² (<i>F</i>) + 0.000441 <i>F</i> ²)
Число параметров	177*	182**	172***
Учет экстинкции, коэффициент	тип 1 Lorentz изотропн. (Becker & Coppens, [11]) 3.0(2)	тип 1 Lorentz изотропн. (Becker & Coppens, [11]) 0.93(7)	тип 1 Lorentz изотропн. (Becker & Coppens, [11]) 1.2(2)
<i>R_w</i> по <i>N</i> ₁	0.0245/0.0281	0.0200/0.0209	0.0188/0.0276
<i>R_w</i> по <i>N</i> ₂	0.0237/0.0280	0.0186/0.0208	0.0176/0.0276
<i>S</i>	1.05	1.05	1.02
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	-0.35/0.24	-0.43/0.31	-0.69/0.73
Программы	JANA2006[12]	JANA2000[13]	JANA2000[13]

* Атом К1" уточнен в изотропном приближении.

** Все атомы уточнены в анизотропном приближении.

*** Атомы К1" и К2" уточнены в изотропном приближении.

Поэтому для оценки вклада щелочных катионов в нелинейность серии кристаллов КТР, легированных гафнием, представляло особый интерес проведение дополнительных прецизионных рентгеноструктурных исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурное исследование проводилось на тех же образцах, что и в [8], на четырехкратном автоматическом дифрактометре CAD-4F фирмы Enraf Nonius. Данный прибор позволяет получить наилучшее разрешение по sinθ/λ и

более точно измерить интенсивности слабых отражений. Параметры элементарных ячеек определялись по 24 отражениям в области углов θ ~ 20°–23°. Основные экспериментальные данные и параметры уточнения структур приведены в табл. 1. Трехмерные массивы структурных амплитуд получены в 1/4 сферы обратного пространства при максимальных величинах sinθ/λ = 1.37, 1.37 и 1.22 Å⁻¹ (последовательность экспериментов в соответствии с табл. 1). Продолжительность экспериментов составляла 30 дней. Для контроля ориентации образцов из списка базисных отражений, по которым уточнялись парамет-

ры элементарных ячеек, были выбраны три отражения, для контроля интенсивности — три для кристалла с содержанием гафния порядка 1% и по одному для кристаллов с концентрацией гафния порядка 3 и 12%. Контроль ориентации осуществлялся через каждые 300 отражений, контроль интенсивности — через каждый час общего времени экспозиции рентгеновского излучения. Время, которое затрачивалось только на измерение отражений, суммировалось в течение всего эксперимента. За время экспериментов дрейф интенсивностей контрольных отражений не превышал 0.7%, максимальные угловые отклонения контрольных ориентационных отражений от их первоначального положения были 0.093° , 0.056° и 0.136° град, в среднем эти отклонения составляли 0.031° , 0.024° и 0.047° соответственно.

При измерении интегральных интенсивностей отражений максимальная скорость сканирования (сильные отражения) была 4.12 град/мин, минимальная скорость (слабые отражения) — 0.5 град/мин. Критерий измерения отражений — соотношение $\sigma(I)/I$, где I — интенсивность отражения. Если после предварительного сканирования соотношение $\sigma(I)/I$ было > 1 , отражение отбраковывалось. Измерение фона проводилось статическим способом — в течение определенного промежутка времени слева и справа на краях интервала сканирования.

Усреднение полученных массивов экспериментальных данных привело к более низким значениям R -факторов усреднения (4.2, 2.6 и 1.7% (табл. 1)) по сравнению с [8] (5.4, 5.9 и 4.6%). Полученные таким образом более точные значения интенсивностей отражений позволили более точно, чем в [8], определить координаты атомов, заселенность атомами своих позиций и межатомные расстояния. Основные величины межатомных расстояний приведены в табл. 2. Точность определения заселенности атомами калия своих позиций повысилась до третьего знака после запятой. Произошли изменения межатомных расстояний в третьем знаке после запятой (ошибка — в четвертом знаке).

Информация об исследованных структурах депонирована в Банк данных неорганических структур ICSD (CSD № 422170, 422171, 422172).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходной модели для уточнения были взяты координаты атомов в структурах, опубликованных в [8]. Уточнение количества атомов Hf в позициях Ti1 и Ti2 осуществлялось методом пошагового сканирования [14] в предположении, что каждая из них заселена совместно атомами титана и гафния на 100%. Окончательным значениям заселенностей приписывались величины, соответствующие середине доверительно-

го интервала, в пределах которого фактор расхождения сохранял свое минимальное значение. Ошибка уточнения определялась как половина доверительного интервала. Результаты показали, что, как и в [8], гафний во всех трех структурах входит в обе независимые позиции атомов титана, но преимущественно заселяет позицию Ti2 (рис. 1). Это обусловлено тем фактом, что атом Ti1 образует более искаженный октаэдр по сравнению с Ti2 [15], а гафний, как и цирконий, свойственно формирование правильных октаэдров. Внедрение атомов Hf в структуру КТР приводит к уменьшению искажения $(\text{Ti1,Hf})\text{O}_6$ - и $(\text{Ti2,Hf})\text{O}_6$ -октаэдров (табл. 2, 3) и не приводит к каким-либо существенным изменениям в строении PO_4 -тетраэдров. Таким образом, как и в [9], уменьшается нелинейность, возникающая из-за разницы между длинными и короткими связями $(\text{Ti, Hf})\text{—O}$. Следует напомнить, что в данной серии кристаллов величина сигнала ГВГ возрастает на 35–40% по сравнению с кристаллами КТР [8].

В результате исследования строения монокристаллов КТА [10] установлено, что основной причиной значительного увеличения сигнала ГВГ в кристаллах КТА по сравнению с кристаллами КТР является изменение геометрии тетраэдрических анионов в результате замещения атомов фосфора атомами мышьяка, которое усиливает неравномерность распределения электронной плотности в местах соединения TiO_6 -октаэдров и PO_4 -тетраэдров в каркасе, т.е. в цепочках P2—O—Ti1—O—P1 , P2—O—Ti2—O—P1 , Ti1—O—P1—O—Ti2 и Ti1—O—P2—O—Ti2 (рис. 1). Для оценки относительных изменений в звеньях цепочек Ti—O—P в [10] был введен параметр Δ — степень отклонения от среднего значения разности межатомных расстояний Ti—O и P—O . Для связанных между собой атомов Ti, P и O, образующих звенья цепочек Ti—O—P , параметр Δ определялся как $\Delta = \frac{(d_{\text{Ti—O}} - d_{\text{P—O}}) - \Delta_0}{\Delta_0}$, где $\Delta_0 = d_{(\text{Ti—O})_{\text{ср}}} - d_{(\text{P—O})_{\text{ср}}}$.

Значения этого параметра для разных звеньев цепочек Ti—O—P структур КТР, $\text{KTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{OPO}_4$ ($x = 0.015(2)$, $0.035(1)$, $0.128(1)$) и $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$ [9] приведены в табл. 4. В структуре КТР существуют звенья Ti2—O5—P1 , Ti1—O3—P1 и Ti1—O7—P2 (рис. 1), в которых величина Δ максимальна — ~16.44 и 18%. Эта разница в межатомных расстояниях Ti—O и P—O аналогично разнице между чередующимися короткими и длинными связями Ti—O в цепочках октаэдров приводит к неравномерному распределению электронной плотности в этих местах каркаса. При легировании кристаллов КТР гафнием, как было отмечено ранее, наблюдаются изменения длин связей в $(\text{Ti1, Hf})\text{O}_6$ - и $(\text{Ti2, Hf})\text{O}_6$ -октаэдрах, однако существенных относительных изменений в звеньях цепочек Ti—O—P не происходит — параметр Δ существенно не

Таблица 2. Межатомные расстояния в структурах монокристаллов KTiOPO_4 и $\text{KTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{OPO}_4$ ($x = 0.015(2), 0.035(1)$ и $0.128(1)$)

Расстояния, Å	KTiOPO_4	$\text{KTi}_{0.985}\text{Hf}_{0.015}\text{OPO}_4$	$\text{KTi}_{0.965}\text{Hf}_{0.035}\text{OPO}_4$	$\text{KTi}_{0.872}\text{Hf}_{0.128}\text{OPO}_4$
Ti1–O1	1.7213(4)	1.7264(8)	1.7323(6)	1.7536(9)
–O2	1.9776(4)	1.9740(8)	1.9739(6)	1.9540(9)
–O3	2.1485(4)	2.1484(8)	2.1460(6)	2.1422(8)
–O4	1.9596(4)	1.9647(8)	1.9678(6)	1.9842(8)
–O7	2.0493(6)	2.0453(7)	2.0483(6)	2.0553(7)
–O8	1.9884(4)	1.9892(7)	1.9911(6)	1.9947(8)
Среднее значение	1.974	1.975	1.977	1.981
$\Delta_{ d_{\text{max}}-d_{\text{min}} }$	0.427	0.422	0.414	0.389
Ti2–O1	2.0911(4)	2.0828(8)	2.0792(6)	2.0604(9)
–O2	1.7432(4)	1.7565(8)	1.7614(6)	1.8084(9)
–O5	2.0412(3)	2.0429(6)	2.0456(5)	2.0577(7)
–O6	1.9800(3)	1.9797(6)	1.9826(5)	1.9923(7)
–O9	1.9701(4)	1.9745(8)	1.9751(6)	1.9869(9)
–O10	1.9907(4)	1.9892(9)	1.9948(6)	2.0057(9)
Среднее значение	1.969	1.971	1.973	1.985
$\Delta_{ d_{\text{max}}-d_{\text{min}} }$	0.348	0.326	0.318	0.252
P1–O3	1.5187(5)	1.5220(9)	1.5206(7)	1.5214(9)
–O4	1.5497(5)	1.5474(9)	1.5472(7)	1.5455(9)
–O5	1.5430(4)	1.5448(7)	1.5426(5)	1.5443(7)
–O6	1.5412(4)	1.5424(7)	1.5415(6)	1.5437(8)
Среднее значение	1.538	1.539	1.538	1.539
$\Delta_{ d_{\text{max}}-d_{\text{min}} }$	0.031	0.025	0.027	0.024
P2–O7	1.5342(4)	1.5374(7)	1.5347(6)	1.5349(8)
–O8	1.5291(4)	1.5291(8)	1.5283(6)	1.5267(9)
–O9	1.5475(5)	1.5475(9)	1.5483(6)	1.5486(9)
–O10	1.5368(5)	1.5378(9)	1.5355(7)	1.5395(9)
Среднее значение	1.537	1.538	1.537	1.537
$\Delta_{ d_{\text{max}}-d_{\text{min}} }$	0.018	0.018	0.020	0.022
K1–O1	2.7151(7)	2.7219(9)	2.7181(10)	2.7245(10)
–O2	2.9656(6)	2.9673(10)	2.9639(10)	2.9805(10)
–O3	2.8845(6)	2.8783(10)	2.8822(10)	2.8826(10)
–O4	2.7500(7)	2.7518(9)	2.7598(10)	2.7666(10)
–O5	2.7251(7)	2.7227(8)	2.7289(10)	2.7416(10)
–O7	2.8554(6)	2.8524(10)	2.8532(10)	2.8821(10)
–O9	3.0379(6)	3.0355(10)	3.0324(10)	3.0389(10)
–O10	2.7492(7)	2.7617(10)	2.7566(10)	2.7619(10)
Среднее значение	2.835	2.836	2.837	2.847
$\Delta_{ d_{\text{max}}-d_{\text{min}} }$	0.323	0.314	0.314	0.314
K2–O1	3.0455(7)	3.0430(10)	3.0443(10)	3.0551(10)
–O2	2.7662(7)	2.7663(10)	2.7692(10)	2.7708(10)
–O3	2.6754(7)	2.6807(10)	2.6769(10)	2.6841(10)
–O4	2.9640(7)	2.9593(10)	2.9617(10)	2.9656(10)
–O5	3.0298(6)	3.0188(10)	3.0259(10)	3.0280(10)
–O6	3.1425(7)	3.1468(10)	3.1576(10)	3.1806(10)
–O7	2.8144(7)	2.8104(10)	2.8185(10)	2.8210(10)
–O9	2.8945(7)	2.9031(10)	2.8932(10)	2.8974(10)
–O10	3.0175(7)	3.0197(10)	3.0183(10)	3.0392(10)
Среднее значение	2.928	2.928	2.930	2.938
$\Delta_{ d_{\text{max}}-d_{\text{min}} }$	0.467	0.466	0.481	0.497

Таблица 2. Окончание

Расстояния, Å	KTiOPO_4	$\text{KTi}_{0.985}\text{Hf}_{0.015}\text{OPO}_4$	$\text{KTi}_{0.965}\text{Hf}_{0.035}\text{OPO}_4$	$\text{KTi}_{0.872}\text{Hf}_{0.128}\text{OPO}_4$
K1'–O1	2.692(4)	2.655(2)	2.778(9)	2.699(9)
–O2	3.188(4)	3.124(4)	3.253(10)	3.237(7)
–O3	3.028(4)	3.026(4)	2.977(10)	3.045(7)
–O4	2.653(4)	2.702(2)	2.621(10)	2.665(8)
–O5	2.734(4)	2.743(3)	2.684(10)	2.741(7)
–O7	3.118(3)	3.082(6)	3.086(10)	3.172(5)
–O8	3.341(4)	3.428(3)	3.251(9)	3.336(9)
–O9	3.246(4)	3.184(4)	3.275(10)	3.269(7)
–O10	2.743(4)	2.707(2)	2.868(9)	2.769(8)
Среднее значение	2.971	2.961	2.977	2.993
$\Delta_{ d_{\text{max}}-d_{\text{min}} }$	0.688	0.773	0.654	0.671
K1'–K1	0.284(3)	0.233(6)	0.330(10)	0.317(6)
K2'–O1	3.260(5)	3.198(9)	3.239(7)	3.232(10)
–O2	2.696(6)	2.701(9)	2.703(9)	2.678(10)
–O3	2.600(6)	2.602(9)	2.610(10)	2.645(10)
–O4	3.185(5)	3.124(9)	3.164(8)	3.191(10)
–O5	3.344(3)	3.268(5)	3.311(4)	3.315(8)
–O6	2.926(6)	3.018(9)	2.950(10)	2.951(10)
–O7	2.821(5)	2.854(9)	2.815(8)	2.833(10)
–O9	2.900(6)	2.839(9)	2.910(10)	2.923(10)
–O10	3.258(5)	3.157(9)	3.246(8)	3.272(10)
Среднее значение	2.999	2.973	2.994	3.004
$\Delta_{ d_{\text{max}}-d_{\text{min}} }$	0.744	0.666	0.701	0.670
K2'–K2	0.321(3)	0.249(5)	0.294(5)	0.300(8)
K1''–O1	2.809(6)	2.787(10)	2.778(9)	2.868(9)
–O2	3.190(5)	3.254(10)	3.253(10)	3.232(10)
–O3	2.891(5)	2.963(10)	2.977(10)	2.866(10)
–O4	2.692(6)	2.631(10)	2.621(10)	2.657(9)
–O5	2.590(6)	2.653(10)	2.684(10)	2.627(9)
–O7	2.896(1)	3.054(10)	3.086(10)	2.944(10)
–O8	3.319(5)	3.246(10)	3.251(9)	3.285(10)
–O9	3.142(5)	3.254(10)	3.275(10)	3.199(10)
–O10	2.971(6)	2.902(10)	2.868(9)	3.009(9)
Среднее значение	2.944	2.972	2.977	2.965
$\Delta_{ d_{\text{max}}-d_{\text{min}} }$	0.729	0.623	0.654	0.658
K1''–K1	0.277(6)	0.320(10)	0.227(6)	0.324(9)
K1''–K1'	0.286(5)	0.234(8)	0.170(10)	0.310(10)
K2''–O1	3.020(4)	3.020(10)	3.013(9)	3.003(10)
–O2	2.757(5)	2.802(10)	2.758(8)	2.734(9)
–O3	2.805(4)	2.795(10)	2.811(8)	2.842(9)
–O4	3.008(3)	2.955(10)	3.005(9)	3.030(9)
–O5	2.978(1)	2.930(20)	2.968(9)	2.973(10)
–O6	3.004(3)	3.049(10)	3.020(9)	3.028(9)
–O7	2.710(5)	2.677(10)	2.716(8)	2.739(10)
–O9	3.133(4)	3.152(10)	3.134(8)	3.138(9)
–O10	3.170(4)	3.156(10)	3.168(9)	3.188(9)
Среднее значение	2.954	2.993	2.955	2.964
$\Delta_{ d_{\text{max}}-d_{\text{min}} }$	0.460	0.479	0.452	0.454
K2''–K2	0.246(4)	0.250(10)	0.249(7)	0.257(8)
K2''–K2'	0.414(4)	0.430(20)	0.390(10)	0.390(10)

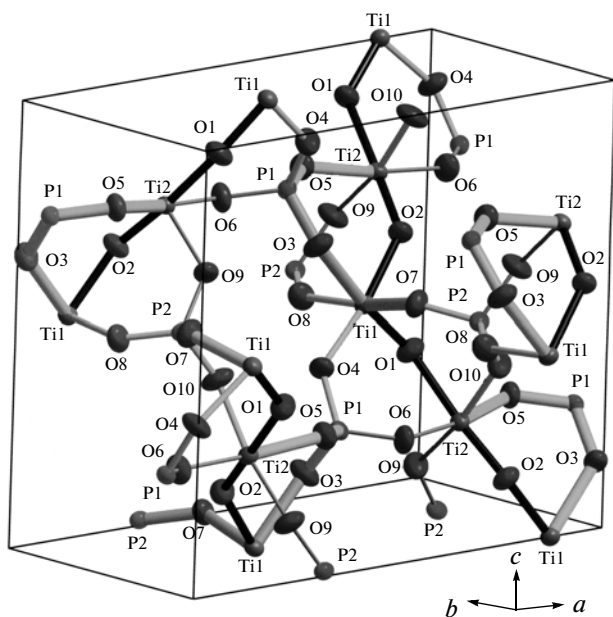


Рис. 1. Структура монокристаллов KTiOPO_4 (эллипсоиды тепловых колебаний атомов изображены с вероятностью 99%); черными линиями выделены цепочки Ti1-O1-Ti2-O2-Ti1 ; серыми – P2-O-Ti1-O-P1 и Ti1-O-P2-O-Ti2 (толщина линий зависит от величины параметра Δ).

меняется и даже уменьшается, т.е. уменьшается неравномерность распределения электронной плотности в этих местах каркаса. Таким образом, уменьшается нелинейность, возникающая из-за разницы в межатомных расстояниях $(\text{Ti}, \text{Hf})-\text{O}$ и $\text{P}-\text{O}$. Отсутствие существенных изменений в каркасе структуры КТР при легировании кристалла гафнием подтверждается и анализом углов $\text{P}-\text{O}-\text{Ti}$, $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ и $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ – эти углы меняются незначительно, в среднем на $0.2^\circ-0.7^\circ$.

В результате исследования строения монокристаллов КТР, легированных цирконием, экспериментально доказано, что оптическая восприимчивость данной серии кристаллов связана также с размещением щелочных катионов в каналах структуры [9]. Настоящее исследование показало, что с ростом концентрации гафния атомы К1 и К2 смещаются в направлении $-c$ (табл. 5). Анализ разностного распределения электронной плотности вблизи позиций атомов калия, как и в [9, 10], выявил по два пика остаточной электронной плотности вблизи позиций атомов К1 и К2, в соответствии с которыми были локализованы дополнительные позиции. Следует отметить, что в ходе предыдущего исследования [8] этого

Таблица 3. Степень отклонения от среднего значения межатомных расстояний $\text{Ti}-\text{O}$ и $\text{P}-\text{O}$ в структурах монокристаллов KTiOPO_4 , $\text{KTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{OPO}_4$ ($x = 0.015(2)$, $0.035(1)$ и $0.128(1)$) и $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$ [9]

Связь	KTiOPO_4	$\text{KTi}_{0.985}\text{Hf}_{0.015}\text{OPO}_4$	$\text{KTi}_{0.965}\text{Hf}_{0.035}\text{OPO}_4$	$\text{KTi}_{0.872}\text{Hf}_{0.128}\text{OPO}_4$	$\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$
Ti1-O1	-0.1280	-0.1259	-0.1234	0.1148	-0.1252
$-\text{O2}$	0.0018	-0.0005	-0.0016	-0.0137	-0.0015
$-\text{O3}$	0.0884	0.0878	0.0855	0.0814	0.0878
$-\text{O4}$	-0.0073	-0.0052	-0.0046	0.0016	-0.0040
$-\text{O7}$	0.0381	0.0356	0.0361	0.0375	0.0367
$-\text{O8}$	0.0073	0.0072	0.0071	0.0069	0.0076
Ti2-O1	0.0620	0.0567	0.0538	0.0380	0.0570
$-\text{O2}$	-0.1147	-0.1088	-0.1072	-0.0890	-0.1108
$-\text{O5}$	0.0367	0.0365	0.0368	0.0366	0.0373
$-\text{O6}$	0.0056	0.0044	0.0049	0.0037	0.0055
$-\text{O9}$	0.0006	0.0018	0.0011	0.0009	0.0003
$-\text{O10}$	0.0110	0.0092	0.0110	0.0104	0.0111
P1-O3	-0.0125	-0.0110	-0.0113	-0.0114	-0.0116
$-\text{O4}$	0.0076	0.0055	0.0060	0.0042	0.0063
$-\text{O5}$	0.0033	0.0038	0.0030	0.0034	0.0040
$-\text{O6}$	0.0021	0.0022	0.0023	0.0030	0.0023
P2-O7	-0.0018	-0.0004	-0.0015	-0.0014	-0.0013
$-\text{O8}$	-0.0054	-0.0058	-0.0057	-0.0067	-0.0049
$-\text{O9}$	0.0068	0.0062	0.0073	0.0075	0.0066
$-\text{O10}$	-0.0001	-0.0001	-0.0009	0.0016	0.0000
$\Delta_{\text{Ti1-O2} - \text{Ti1-O1}}$	0.2563	0.2476 (-3.4%)	0.2416 (-5.7%)	0.2004 (-21.8%)	0.2445 (-4.6%)
$\Delta_{\text{Ti2-O1} - \text{Ti2-O2}}$	0.3479	0.3263 (-6.2%)	0.3178 (-8.7%)	0.2520 (-27.6%)	0.3313 (-4.8%)

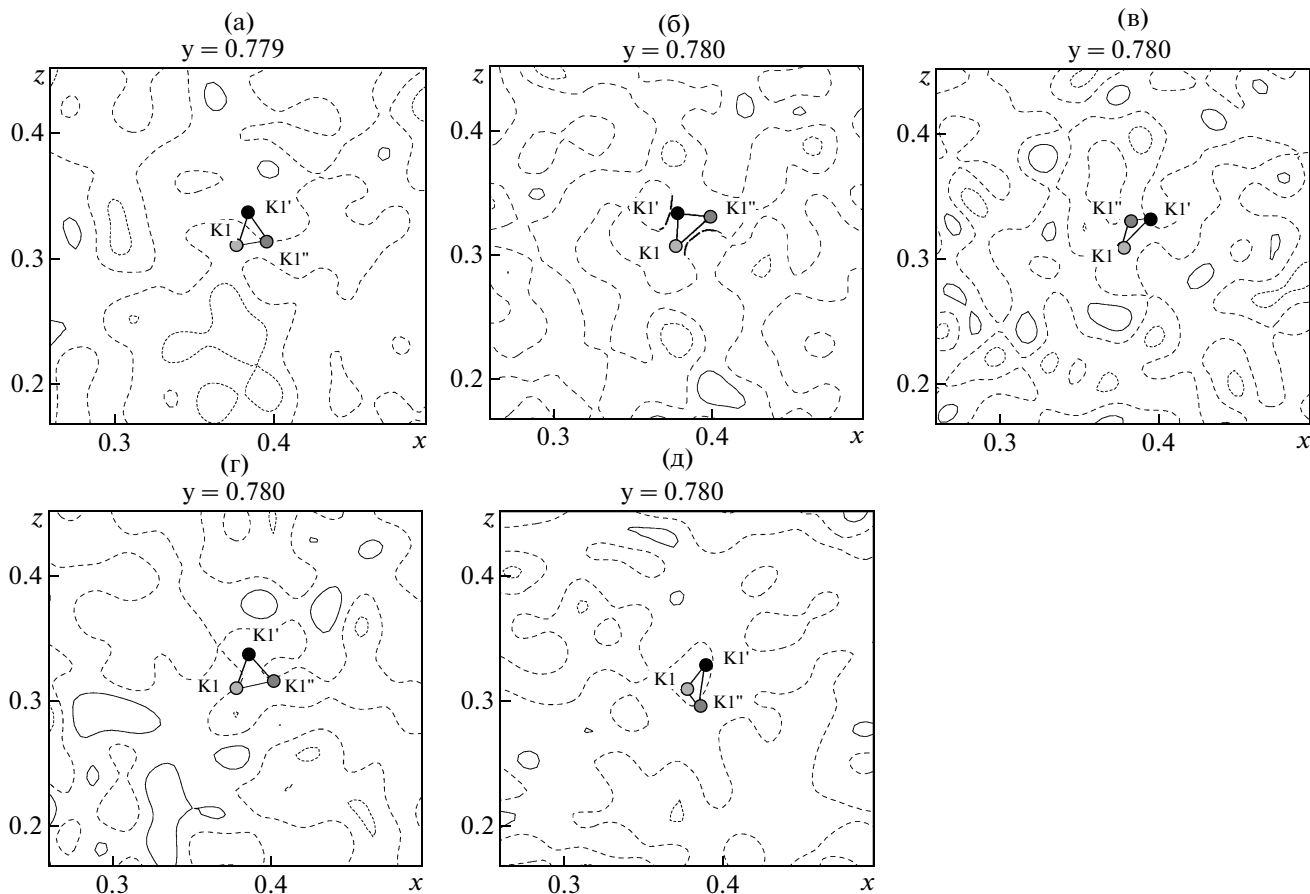


Рис. 2. Карты разностного распределения электронной плотности вблизи позиции атома K1 для модели структуры со статистическим распределением атомов калия в монокристаллах: беспримесного КТР [15] (а); $\text{KTi}_{0.985}\text{Hf}_{0.015}\text{OPO}_4$ (б); $\text{KTi}_{0.965}\text{Hf}_{0.035}\text{OPO}_4$ (в); $\text{KTi}_{0.872}\text{Hf}_{0.128}\text{OPO}_4$ (г) $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$ [9] (д). Шаг изолиний – 0.1 \AA^{-3} . Кружками обозначены атомы К.

сделать не удалось – было локализовано только по одной дополнительной позиции. Заселенность основных и дополнительных калиевых позиций уточнялась методом пошагового сканирования [14]. Выявлено также смещение атомов калия относительно своих дополнительных положений в структуре КТР (рис. 2, табл. 5). Смещения атомов

калия относительно основных и дополнительных положений в структуре КТР приводят к перераспределению электронной плотности в канале структуры.

Наибольшие смещения атомов K1' и K1'' наблюдаются в кристалле $\text{KTi}_{0.965}\text{Hf}_{0.035}\text{OPO}_4$, в котором

Таблица 4. Степень отклонения Δ от среднего значения разности межатомных расстояний Ti–O и P–O в структурах монокристаллов KTiOPO_4 , $\text{KTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{OPO}_4$ ($x = 0.015(2)$, $0.035(1)$ и $0.128(1)$) и $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$ [9]

Связи	KTiOPO_4	$\text{KTi}_{0.985}\text{Hf}_{0.015}\text{OPO}_4$	$\text{KTi}_{0.965}\text{Hf}_{0.035}\text{OPO}_4$	$\text{KTi}_{0.872}\text{Hf}_{0.128}\text{OPO}_4$	$\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$
Ti2–O6–P1	0.0181	0.0123	0.0140	0.0058	0.0123
Ti2–O5–P1	0.1559	0.1530	0.1563	0.1511	0.1490
Ti1–O4–P1	–0.0599	–0.0429	–0.0419	–0.0075	–0.0402
Ti1–O3–P1	0.4445	0.4367	0.4275	0.4045	0.4370
Ti1–O7–P2	0.1787	0.1622	0.1673	0.1721	0.1753
Ti1–O8–P2	0.0510	0.0529	0.0518	0.0541	0.0563
Ti2–O9–P2	–0.0218	–0.0139	–0.0211	–0.0216	–0.0217
Ti2–O10–P2	0.0507	0.0425	0.0647	0.0406	0.0500

Таблица 5. Смещения атомов калия δ в структурах монокристаллов $\text{KTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{OPO}_4$ ($x = 0.015(2)$, $0.035(1)$ и $0.128(1)$) и $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$ [9] (строки 1–4 соответственно) относительно их положений в KTiOPO_4

Направления смещений	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Атомы	K1			K2		
Величины смещений	0.0005(1)	0.0005(1)	-0.0010(1)	-0.0003(3)	-0.0008(2)	-0.0014(2)
	-0.0003(1)	0.0004(1)	-0.0017(1)	0.0002(3)	0.0009(2)	-0.0015(2)
	0.0000(1)	0.0007(1)	-0.0028(1)	0.0002(3)	0.0021(2)	-0.0036(2)
	-0.0007(1)	0.0007(1)	0.0008(1)	0.0005(3)	0.0034(1)	-0.0017(3)
Атомы	K1'			K2'		
Величины смещений	0.0057(4)	-0.0017(9)	-0.0044(4)	0.0037(6)	0.0008(20)	-0.0077(4)
	0.0101(5)	0.0063(9)	-0.0039(6)	-0.0001(5)	-0.0010(20)	-0.0044(4)
	0.0012(5)	0.0023(9)	-0.0002(3)	0.0011(6)	-0.0030(20)	-0.0064(5)
	0.0041(4)	0.0074(8)	-0.0052(4)	-0.0012(4)	-0.0090(20)	-0.0105(4)
Атомы	K1''			K2''		
Величины смещений	-0.0004(6)	-0.0060(10)	0.0140(20)	-0.0021(7)	0.0028(10)	-0.0050(20)
	-0.0153(6)	-0.0160(10)	0.0145(20)	0.0004(5)	0.0008(8)	-0.0020(10)
	0.0043(6)	-0.0020(10)	-0.0010(20)	0.0021(5)	-0.0012(8)	-0.0040(10)
	-0.0116(5)	-0.0253(10)	-0.0171(20)	0.0031(5)	0.0115(8)	-0.0013(8)

Таблица 6. Заселенность позиций атомов калия и расстояния между этими позициями в структурах монокристаллов KTiOPO_4 , $\text{KTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{OPO}_4$ ($x = 0.015(2)$, $0.035(1)$ и $0.128(1)$) и $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$ [9]

Заселенность позиций атомов калия						
Позиция	K1	K1'	K1''	K2	K2'	K2''
KTiOPO_4	0.838(1)	0.092(1)	0.058(1)	0.843(2)	0.061(2)	0.090(2)
$\text{KTi}_{0.985}\text{Hf}_{0.015}\text{OPO}_4$	0.863(7)	0.080(7)	0.050(7)	0.851(9)	0.080(9)	0.060(8)
$\text{KTi}_{0.965}\text{Hf}_{0.035}\text{OPO}_4$	0.823(3)	0.099(3)	0.080(3)	0.817(2)	0.090(2)	0.087(2)
$\text{KTi}_{0.872}\text{Hf}_{0.128}\text{OPO}_4$	0.869(2)	0.078(2)	0.040(2)	0.845(2)	0.080(2)	0.059(2)
$\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$	0.770(4)	0.135(6)	0.091(6)	0.722(6)	0.146(6)	0.126(7)
Расстояния, Å						
Позиции	K1–K1'	K1–K1''	K2–K2'	K2–K2''	K1'–K1''	K2'–K2''
KTiOPO_4	0.284(3)	0.277(6)	0.321(3)	0.246(4)	0.286(5)	0.414(4)
$\text{KTi}_{0.985}\text{Hf}_{0.015}\text{OPO}_4$	0.233(6)	0.320(10)	0.234(8)	0.249(5)	0.250(10)	0.430(20)
$\text{KTi}_{0.965}\text{Hf}_{0.035}\text{OPO}_4$	0.330(10)	0.227(6)	0.294(5)	0.249(7)	0.170(10)	0.390(10)
$\text{KTi}_{0.872}\text{Hf}_{0.128}\text{OPO}_4$	0.317(6)	0.324(9)	0.300(8)	0.257(8)	0.310(10)	0.390(10)
$\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$	0.263(6)	0.180(6)	0.275(6)	0.186(7)	0.371(8)	0.278(9)

зарегистрирован максимум сигнала ГВГ [8]. Аналогичная ситуация реализуется и в $\text{KTi}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}\text{OPO}_4$ (табл. 5), в котором также зафиксирована максимальная величина сигнала ГВГ. Кроме того, в этих двух соединениях существенно уменьшается заселенность основных позиций атомов калия по сравнению с кристаллом КТР и увеличивается заселенность дополнительных позиций (табл. 6), что также приводит к перераспределению элект-

ронной плотности в каналах структуры – возрастанию ее концентрации в области дополнительных позиций атомов калия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате дополнительных прецизионных рентгеноструктурных исследований монокристаллов КТР, легированных гафнием, при ком-

натной температуре установлено, что при внедрении гафния в структуру КТР каркас структуры меняется незначительно. Происходит его симметризация — сокращается разница между длинными и короткими связями (Ti, Hf)—O в (Ti, Hf) O_6 -октаэдрах и уменьшается степень отклонения от среднего значения разности межатомных расстояний (Ti, Hf)—O и P—O в звеньях цепочек (Ti, Hf)—O—P. Таким образом, уменьшается неравномерность распределения электронной плотности в каркасе и уменьшается нелинейность, возникающая из-за разницы между длинными и короткими связями (Ti, Hf)—O и разницы в межатомных расстояниях (Ti, Hf)—O и P—O.

Одновременно наблюдаются смещения атомов калия относительно их положений в структуре КТР, что приводит к перераспределению электронной плотности в каналах структуры. Максимальные смещения сопровождаются возрастанием концентрации электронной плотности в области дополнительных позиций атомов калия и усилением неравномерности распределения электронной плотности в канале. Следствием этого может быть увеличение нелинейной восприимчивости этих кристаллов и возрастание сигнала ГВГ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Ведущих научных школ (грант № НШ-4034.2010.5) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-00577-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zumsteg F.G., Bierlein J.D., Gier T.E.* // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 4980.
2. *Stucky G.D., Phillips M.L.F., Gier T.E.* // Chem. Mater. 1989. V. 1. P. 492.
3. *Hagerman M.E., Poeppelmer K.R.* // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 602.
4. *Bierlein J.D., Vanherzeele H., Ballman A.A.* // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. P. 783.
5. *Tomas P.A., Watts B.E.* // Solid State Commun. 1990. V. 73. № 2. P. 97.
6. *Chani V.I., Shimamura K., Fukuda T.* // Jpn. J. Appl. Phys. Part 1. 1995. V. 34. № 3. P. 1615.
7. *Воронкова В.И., Яновский В.К., Леонтьева И.Н. и др.* // Неорг. материалы. 2004. Т. 40. № 12. С. 1505.
8. *Орлова Е.И., Харитонова Е.П., Новикова Н.Е. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 440.
9. *Новикова Н.Е., Верин И.А., Сорокина Н.И. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 2. С. 247.
10. *Новикова Н.Е., Верин И.А., Сорокина Н.И. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 448.
11. *Becker P.J., Coppens P.* // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129.
12. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Jana2006. Structure Determination Software Programs. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. 2006.
13. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Jana2000. Structure Determination Software Programs. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2000.
14. *Мурадян Л.А., Радаев С.Ф., Симонов В.И.* // Методы структурного анализа. М.: Наука, 1989. С. 5.
15. *Новикова Н.Е., Верин И.А., Сорокина Н.И. и др.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 999.