

## НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВИТЛОКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Лазорьяк Б.И., Стефанович С.Ю., Морозов В.А.

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, д.1, e-mail: bilazoryak@gmail.com*

В докладе приведены обобщенные данные по свойствам витлокитоподобных фосфатов и ванадатов в том числе монокристаллов и твердых растворов. Рассматриваемые фазы обладают полифункциональными свойствами, например, сегнето- (или антисегнето-) электрические, люминесцентные, нелинейно-оптические и ионная проводимость. Выявлены и обоснованы критерии вклада разных факторов в формирование нелинейно-оптических свойств. Повышение нелинейно-оптической активности обусловлено следующими факторами: а) наличие катионов с не поделенной электронной парой ( $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ); б) размещение различных катионов в позициях M1 и M2 и/или различным распределением двух и более катионов по позициям M1 и M2; в) большая разница расстояний между M1 - M3 и M2 - M3 позициями; д) расщепление позиции M4 на две/три подпозиции  $M4_1$ ,  $M4_2$  и  $M4_3$ ; е) расщепление позиции M3 на две  $M3_1$  и  $M3_2$ . Все эти факторы увеличивают нелинейную оптическую активность при введении в структуру катионов с радиусом более 0.8 Å. Показано, что нелинейно-оптические свойства могут быть изменены на порядок посредством замещения катионов  $Ca^{2+}$  на  $Pb^{2+}$  ( $Ba^{2+}$ ) или  $Bi^{3+}$ . Показано, что увеличение содержания свинца в системе  $Ca_{10.5-x}Pb_x(VO_4)_7$  приводит к увеличению окна проводимости и как следствие возрастает ионная проводимость (до  $10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup> (800 K)). Обоснованы три возможные пути передвижения больших катионов кальция и свинца в структуре. С использованием кристаллохимических данных обоснован механизм фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик или анти-сегнетоэлектрик-параэлектрик. Выявлены причины появления полидоменности в витлокитоподобных монокристаллах и предложены способы ее устранения. Установлено, что введение небольшого числа других катионов в структуру может радикально менять свойства на противоположные. Замещение катионов кальция в позиции M5 на магний или цинк в  $Ca_9R(PO_4)_7$  с образованием  $Ca_8MeR(PO_4)_7$  (Me = Mg, Zn; R = PЗЭ, Y) сопровождается изменением свойств из сегнетоэлектрических на антисегнето-электрические. Примесное количество катионов в монокристаллах также существенно влияет на величину ионной проводимости и температуру фазового перехода сегнето- (антисегнето-) электрик.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 16-13-10340.*