

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 М1 и М2 и/или различным распределением двух и более катионов по позициям М1 и М2; в) большая разница расстояний между М1 - М3 и М2 - М3 позициями; д) расщепление позиции М4 на две/три подпозиции $M4_1$, $M4_2$ и $M4_3$; е) расщепление позиции М3 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⁻¹ (800 К)). 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 М5 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.