

*Редколегія журналу продовжує публікацію статей провідних вчених, спеціалістів про тенденції та перспективи розвитку різних розділів сучасної хімії. Стан сучасної лазерної техніки та технологій на її основі багато в чому визначається створенням нелінійно-оптичних, як правило неорганічних, матеріалів із специфічними властивостями. До таких належить і ортофосфат калію–титану. Опис перспектив синтезів, у тому числі оригінальних, на його основі саме таких важливих сполук та матеріалів і присвячений огляд, виконаний під керівництвом члена-кореспондента НАН України М.С. Слободяника — завідувача кафедри неорганічної хімії Київського національного університету ім. Тараса Шевченка.*

УДК 546.185

М.С. Слободяник, І.В. Затовський

### КАЛІЙ ТИТАНИЛ-ФОСФАТ ТА ЙОГО СТРУКТУРНІ АНАЛОГИ

Розглянуто методи отримання та процеси вирощування кристалів нелінійно-оптичного лазерного матеріалу ортофосфату калію–титану —  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР) та його структурних аналогів. Описано відомі на сьогодні гомо- та гетеровалентно заміщені оксидні сполуки, які за будовою відносять до сімейства КТР, та наведено їх основні кристалографічні характеристики. На основі запропонованої структурної моделі накреслено перспективи подальшого створення нелінійно-оптичних матеріалів на основі кристалічних матриць типу КТР.

Швидкий розвиток лазерних технологій впродовж останніх тридцяти років викликав інтерес до нелінійно-оптичних (NLO) матеріалів з особливими характеристиками. Для широкого практичного використання такі матеріали мають відповідати різнобічним вимогам до їх властивостей і шляхів отримання, серед яких необхідно відмітити наступні: високий NLO-коефіцієнт генерації випромінювання вторинних гармонік; прозорість у широкому діапазоні довжин хвиль; стійкість до руйнування випромінюванням значних потужностей; простота та незначна собівартість отримання монокристалічного матеріалу з високою оптичною якістю. За відповідністю цим вимогам монокристали подвійного ортофосфату калію–титану  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР) на сьогодні визнано одними з кращих для використання в якості перетворювачів частот випромінювання у лазерах малої та середньої потужності. Увага дослідників до КТР підвищилася після промислового впровадження твердотільних діодних лазерів широкого хвильового діапазону, наприклад, таких, як Millennium та Verdi [1]. В якості нелінійно-оптичного модулятора в цих лазерах на сьогодні використовують триборат літію  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO). Застосування зазначеного модулятора зазвичай обме-

жує потужністю значеннями 5–10 В [2], а використання кристалів КТР в якості перетворювача частот лазерного випромінювання може істотно збільшити ширину частотних діапазонів і потужність подібних діодних лазерів.

Значну увагу дослідників також сконцентровано на отриманні та вивченні властивостей кристалів ізоморфних КТР. Прогрес у даному напрямку пов'язують із створенням нових електрооптичних матеріалів, що могли б задовольнити потреби сучасної лазерної техніки та електроніки. Дослідження у вищезгаданих напрямках умовно можуть бути розділені на фундаментальні та прикладні. Фундаментальні праці спрямовано на одержання та встановлення закономірностей склад–структура–властивості допованих кристалів КТР та його ізоморфних аналогів [3–7]. Прикладні роботи першочергово орієнтовані на пошук умов росту високоякісних кристалів КТР та отримання на їх основі лазерного матеріалу [8].

До структурних аналогів КТР прийнято відносити сполуки загального складу  $\text{AMOHO}_4$  з тривимірною аніонною підґраткою, що побудована з нескінченних ланцюжків октаєдрів  $\text{MO}_6$ , які поєднано певним чином тетраедрами  $\text{XO}_4$ . Такі аніонні підґратки формують системи каналів,

у яких розташовано катіони-компенсатори, зазвичай одно- або двовалентні метали. При цьому на особливості будови та властивості структурних аналогів КТР значний вплив має як природа каркасоутворюючих перехідних металів та аніонних тетраедрів  $\text{XO}_4$ , так і особливості катіона-компенсатора.

При одержанні допованих кристалів КТР та синтезі його сполук-аналогів найбільш актуальним питанням є виявлення зміни фізико-хімічних характеристик одержаного матеріалу в залежності від його складу та будови. На сьогодні отримано та досліджено значну кількість аналогів КТР та допованих кристалів. Більшості з них притаманні подібні фізичні та нелінійно-оптичні властивості, які виявлено у кристалів чистого  $\text{KTiOPO}_4$ , а за рядом характеристик деякі з аналогів також мають значні переваги. Наприклад, кристали  $\text{RbTiOPO}_4$  (RTP) мають вищу оптичну якість та є перспективними у створенні нових електрооптичних пристроїв [9, 10]. В роботах, присвячених вирощуванню фосфатних кристалів, констатується зміна властивостей матриць при їх легуванні. Зокрема, важливим є те, щоб одержані кристали були нецентросиметричними, що є необхідною але недостатньою умовою наявності в кристалах оптичної активності та п'єзоелектричних властивостей. Ряд легованих кристалів КТР має кращі характеристики щодо генерації вторинної гармоніки (SHG), конверсійної ефективності та порогів руйнування. Однак в більшості випадків ці кристали не знаходять такого широкого застосування (у порівнянні з кристалами КТР). Це пов'язано з наявністю в їх структурі неоднорідностей та дефектів. Важливим також є фактор економічної рентабельності при одержанні легованого матеріалу. З цих причин на сьогодні найкращими кристалами у плані практичного застосування сполук сімейства КТР прийнято вважати чисті  $\text{KTiOPO}_4$ .

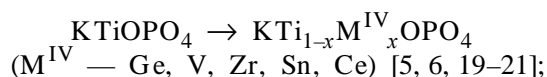
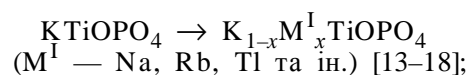
У 2005 році глобальний світовий ринок нелінійно-оптичних матеріалів було оцінено у 856.1 млн. доларів, а до 2009 року його вартість згідно з прогнозами [11] становитиме 1656 млн. доларів. Частка КТР, KDP, BBO, CLBO, LBO та їх ізоморфних аналогів, що використовується для електрооптичних та лазерних пристроїв, складала близько 18.5 % загального ринку. Серед цих матеріалів до 2009 року найбільш швидкі темпи росту попиту очікують саме для матеріалів на основі КТР [11]. Аналіз світового ринку NLO-матеріалів за останні 10 років показав, що у 2000 році частка КТР складала близько 8 % [12]. Таким

чином, попит на матеріали на основі КТР та його аналогів не лише є досить стабільним, а й має тенденцію до росту.

**Класифікація, методи одержання та вирощування монокристалів.** Інтенсивні дослідження  $\text{KTiOPO}_4$  та його структурних аналогів розпочалися з середини 70-х років минулого століття та обумовлені значними перспективами використання сполук даного класу в нелінійній оптиці та лазерній техніці [13]. Хоча у загальному випадку склад  $\text{AMOXO}_4$  (A — одно- чи двовалентний метал, M — метали III–IV періодів, X — неметали IV–V періоду) описує всі можливі варіанти сполук-аналогів КТР, далеко не всі представники цього класу є ізоструктурними  $\text{KTiOPO}_4$  або близькими за будовою. Вирішальним фактором у цьому випадку залишається аналіз будови конкретної сполуки та виявлення наявності чи відсутності певної архітектури у побудові аніонної підґратки.

Застосування принципів гомо- та гетеровалентного заміщення дозволило синтезувати значну кількість КТР-аналогів. При цьому вдалося одержати як тверді розчини, ізоструктурні КТР, так і структурні аналоги, що мають суттєві відмінності у будові.

Часткове гомовалентне заміщення позицій калію, титану чи фосфору в  $\text{KTiOPO}_4$  в основному приводить до кристалізації ізоструктурних твердих розчинів, що описуються наступними схемами:



Ізоструктурні КТР тверді розчини також можуть утворюватися при одночасному гомовалентному заміщенні декількох позицій.

Повне гомовалентне заміщення певної кристалографічної позиції в більшості випадків приводить до значної структурної перебудови, яку обумовлено різницею йонних радіусів, природою та координаційними вимогами замісників. Такі сполуки найчастіше не є ізоструктурними КТР, а являються його структурними аналогами, наприклад, у ряді  $\text{LiTiOPO}_4$  [23],  $\text{NaTiOPO}_4$  [24],  $\text{KTiOPO}_4$  [25].

Принцип часткового або повного гетеровалентного заміщення позицій у матриці КТР також реалізовано для значної кількості випадків.

Таке заміщення може відбуватися як без зміни заряду аніонної підґратки  $[\text{MOxO}_4]^-$ , так і з пониженням її загального від'ємного заряду. В останньому випадку кристалографічні позиції катіонів-компенсаторів залишаються частково вакантними. Комбіноване гетеровалентне заміщення різних кристалографічних позицій для матриць типу  $\text{AMOxO}_4$  ілюструє приклад подвійних фторфосфатів  $\text{KM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$  ( $\text{M}^{\text{III}}$  — Al, Sc, Fe, Cr) [5, 26, 27] або фторарсенатів  $\text{KScFAsO}_4$  [28], які є ізоструктурними КТР.

Реалізовані принципи різних типів заміщень для КТР та формування споріднених кристалічних матриць показано на рис. 1.

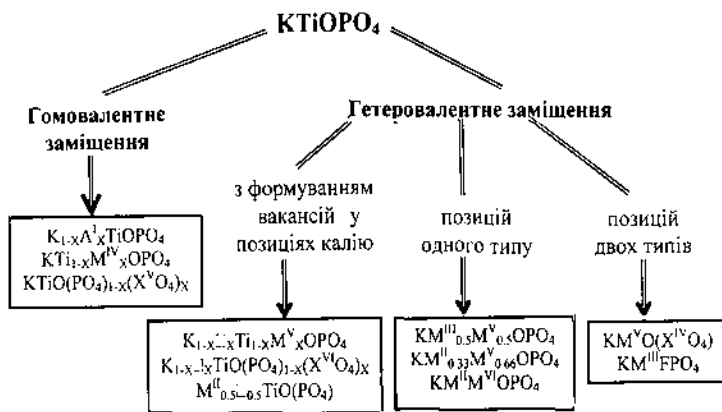


Рис. 1. Принципи різних типів заміщень для КТР та формування споріднених оксидних матриць.

Для одержання КТР та його аналогів застосовують три підходи — кристалізацію із розчинів у розплавах, гідротермальний та твердофазний синтези. Перші два методи використовують для вирощування чистих та допованих кристалів  $\text{KTiOPO}_4$ , твердих розчинів на його основі, а також фосфатних і арсенатних аналогів. Цими методами вдається отримувати кристали значних розмірів та високої оптичної якості. Твердофазні реакції здебільше застосовують у пошукових роботах, які направлені на виявлення нових можливостей утворення структурних аналогів КТР (силікатних, германатних та ін.). Такий підхід є досить ефективним для попередньої оцінки наявності нелінійно-оптичних властивостей у нових сполук та базується на ряді відомих закономірностей між складом і будовою [1, 3, 7, 8].

Метод кристалізації із розчинів у розплавах найбільш широко використовують для вирощування чистих та допованих кристалів КТР (спонтанна кристалізація і ріст на затравку). Для отримання чистого  $\text{KTiOPO}_4$  здебільшого засто-

совують псевдопотрійний розчин–розплав  $\text{K}_2\text{O}—\text{P}_2\text{O}_5—\text{TiO}_2$ . Монокристали КТР часто вирощують у присутності "фонових" аніонів (вольфрамати, молібдати, ванадати, борати та ін.). В той же час "фонові" аніони розчину–розплаву можуть бути "захоплені" кристалом, що, як правило, негативно впливає на його оптичні характеристики.

Закономірності та процеси кристалізації подвійних фосфатів у розчинах–розплавах системи  $\text{K}_2\text{O}—\text{P}_2\text{O}_5—\text{TiO}_2$  досліджено досить детально [4, 29—31]. В області співвідношень К/Р від 0.7—2.0 та вмісту  $\text{TiO}_2$  до 30 % мол. для даної системи характерним є утворення подвійних фосфатів двох складів —  $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$  та  $\text{KTiOPO}_4$ . Спонтанна кристалізація КТР відбувається у

розчинах–розплавах при співвідношеннях К/Р = 1.2—1.5, а найбільш оптимальним інтервалом для вирощування кристалів є значення К/Р від 1.25 до 1.4. Кристалізацію при одержанні монокристалів звичайно проводять в температурному інтервалі 1050—650 °С (в залежності від вихідного вмісту  $\text{TiO}_2$  у розчині–розплаві) зі швидкістю 0.5—5 °/год. Детальний аналіз процесів масопереносу у розчинах–розплавах  $\text{K}_2\text{O}—\text{P}_2\text{O}_5—\text{TiO}_2$  при вирощуванні кристалів КТР на затравку було проведено у роботі [32].

Метод кристалізації із розчинів у розплавах дозволяє отримати кристали  $\text{KTiOPO}_4$  із значними лінійними розмірами 60×60×50 мм [33]. Однак необхідно зазначити, що при одержанні розчин–розплавним методом оптично якісних кристалів КТР значну роль відіграє не лише правильний підбір умов росту та співвідношення вихідних компонентів, а і чистота реагентів. Так, у роботі [34] проведено порівняльний аналіз кристалів КТР, що отримані з використанням високочистих та комерційних реагентів. При цьому були зафіксовані відмінності в оптичних і механічних характеристиках одержаних зразків. Ряд включень (наприклад,  $\text{Fe}^{3+}$  та інші перехідні метали) є надзвичайно небажаними при вирощуванні кристалів КТР для промислових лазерів. Це пов'язано з високими енергіями та значним періодом випромінювання у потужних зеленіх лазерах з діодною накачкою. "Сірі сліди", що виникають при опроміненні та фоторефракційному ефекті у кристалах КТР, є наслідком наявності включень у кристалах, тому намагаються не допускати їх утворення.

Досить цікавим способом отримання кристалів КТР є нова технологія синтезу, що викорис-

товує метод нарощування на затравку TSSG (top-seeded solution growth). Даний метод полягає у введенні затравки на поверхню розчину–розплаву, що дозволяє вирощувати кристали КТР, які не містять включень. Основи даного методу та методика експерименту розглянуто у роботі [35].

Нині високоякісні кристали КТР також отримують методом гідротермального синтезу [36] з використанням різних типів мінералізаторів та кристалізаційних режимів. Одним з перших даний метод для вирощування монокристалів КТР застосовано у системі  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{—TiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  (інтервал кристалізації  $850\text{—}650\text{ }^\circ\text{C}$ ) [13]. Використання в якості мінералізаторів  $\text{KNO}_3$  [37, 38] або  $\text{KF+H}_2\text{O}_2$  [39] дозволило значно пом'якшити температурні умови кристалізації ( $425\text{—}375\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Використовуючи метод кристалізації розчинів у розплавах для систем загального складу  $\text{A}_2\text{O—X}^{\text{V}}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2$  (A — Li, Na, K, Rb, Cs;  $\text{X}^{\text{V}}$  — P, As), також синтезували значну кількість ізоструктурних КТР сполук та його аналогів:  $\text{LiTiOPO}_4$  [23, 40],  $\text{NaTiOPO}_4$  [24, 41],  $\text{RbTiOPO}_4$  (RTP) [10],  $\text{RbTiOAsO}_4$  (RTA) [9],  $\text{CsTiOAsO}_4$  (СТА) [9]. Якщо такі розчини–розплави одночасно містять різні лужні метали, то отримані сполуки найчастіше є твердими розчинами, наприклад:  $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TiOPO}_4$  [14, 15],  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$  [13, 18],  $\text{K}_{1-x}\text{Ti}_x\text{TiOPO}_4$  [14, 18],  $\text{Rb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{TiOPO}_4$  [18],  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{TiOPO}_4$  [14],  $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{TiOAsO}_4$  [9] і т.п. Області кристалізації для вищезгаданих фосфатів та арсенатів зазвичай значно різняться в залежності від природи лужного металу. Синтез КТР-аналогів, що містять  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4^{4+}$  та  $\text{H}^+$ , наприклад  $\text{A}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{TiOPO}_4$  (A — Na, K) [42], також може бути здійснено при використанні гідротермальних умов. У ряді випадків синтезовані тверді розчини та аналоги мають близькі до КТР оптичні характеристики або навіть їх переважають. Так, RTP ( $\text{RbTiOPO}_4$ ) майже не відрізняється за нелінійно-оптичними властивостями, але йому притаманний вищий електрооптичний ефект, а для КТА ( $\text{KTiOAsO}_4$ ) спостерігається збільшення нелінійно-оптичного коефіцієнту. Порівняльні характеристики електрооптичних властивостей КТР-аналогів розглянуто в ряді робіт [13, 19], а також в огляді [1].

У лужно-фосфатних розчинах–розплавах  $\text{A}_2\text{O—P}_2\text{O}_5\text{—M}^{\text{IV}}\text{O}_2$  (A — лужний метал,  $\text{M}^{\text{IV}}$  — Zr, Hf, Ge, V, Sn, Th) встановлено утворення лише двох ізоструктурних КТР фосфатів —  $\text{KSnOPO}_4$  [4] та  $\text{KGeOPO}_4$  [43, 44].

Методи кристалізації із розчинів у розплавах також застосовують для отримання допованих крис-

талів КТР та твердих розчинів на його основі. З цією метою до системи  $\text{K}_2\text{O—P}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2$  додають певні кількості оксидів трьох-, чотирьох- чи п'ятивалентних металів або їх комбінації. Одержання монокристалів  $\text{KTiOPO}_4$ , що доповано РЗЕ (Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb), описано у роботах [45—47]. Встановлено, що КТР, який містить  $\text{Er}^{+3}$ , є перспективним фотолюмінісцентним матеріалом [48]. Гранична концентрація рідкоземельних елементів у отриманих твердих розчинах  $\text{KTi}_{1-x}\text{R}_x\text{OPO}_4$  підвищується від 0.005 до 0.058 % мас. при переході від Nd до Yb. При входженні у склад КТР йонів чотирьохвалентних германію або стануму звичайно спостерігається пониження оптичної нелінійності [20, 49—51]. В той же час часткове заміщення  $\text{Ti}^{+4}$  на  $\text{Ce}^{+4}$  у матриці  $\text{KTiOPO}_4$  не впливає істотно на оптичні характеристики у порівнянні з чистим КТР. При легуванні церієм вдається виростити кристали великих розмірів та високою оптичною якістю [1].

Значні перспективи практичного застосування мають монокристали  $\text{KTiOPO}_4$ , що містять п'ятивалентний ніобій, однак їх оптичні властивості суттєво залежать від кількості цього елемента у кристалічній матриці [1, 52—61]. Так, у системі  $\text{K}_2\text{O—P}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2\text{—Nb}_2\text{O}_5$  було одержано більше 30 легованих кристалів  $\text{KTiOPO}_4$ , що містили від 2 до 20 % ніобію. При вмісті ніобію в кристалах близько 7.5 % мол. зафіксовано покращення показників SHG для генерації синього лазерного спектру [60]. Однак далеко не у всіх випадках для ніобійвмісних кристалів оптичні властивості в порівнянні з КТР покращуються.

При синтезі фторфосфатних та гетеровалентно заміщених аналогів КТР також може бути використана розчин–розплавна кристалізація. Так, методом спонтанної кристалізації у системах  $\text{K}_2\text{O—KF—P}_2\text{O}_5\text{—M}_2\text{O}_3$  (M — Fe, Cr) отримані ізоструктурні КТР фторфосфати  $\text{KFeFPO}_4$  та  $\text{KCrFPO}_4$  [5, 26]. У багатокомпонентних системах з використанням цього ж підходу одержані гетеровалентно заміщені фосфати, які за основним мотивом аніонної підгратки віднесено до КТР-сімейства:  $\text{KM}^{\text{III}}_{0.5}\text{M}^{\text{V}}_{0.5}\text{OPO}_4$  ( $\text{M}^{\text{V}}$  — Nb, Ta;  $\text{M}^{\text{III}}$  — Fe, Cr, In) [62],  $\text{KM}^{\text{II}}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{OPO}_4$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Mg, Mn, Co, Ni) [63] та  $\text{KNi}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{OPO}_4$  [64].

Монокристали КТР та споріднені сполуки, що отримані в змішаних розплавах–розчинниках, як правило, містять включення інших катіонів або аніонів. Так, кристали КТР, що отримані у ванадато-фосфатних системах  $\text{A}_2\text{O—V}_2\text{O}_5\text{—P}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2$  (A — Li, Na, K, Rb), є інтенсивно забарвлені та мають склад  $\text{ATi}_{1-x}\text{V}_x\text{OPO}_4$  [5]. Вход-

ження чотиривалентного ванадію у кристалічну матрицю за гомовалентним механізмом заміщення є наслідком часткового самодовільного відновлення  $V^5 \rightarrow V^{4+}$ , що має місце у ванадато-фосфатних розплавах за високих температур. У випадку молібдато- або вольфрамато-фосфатних систем вдається досить швидко виростити кристали  $KTiOPO_4$  значних розмірів (25×30×50 мм) [65], однак їх оптична якість не завжди є високою — такі кристали містять певну кількість молібдену чи вольфраму.

На початку 90-х років минулого століття були синтезовані силікатні та германатні структурні аналоги КТР. Склад цих сполук описує загальна формула  $AM^V O(X^{IV}O_4)$ . Вперше вони були отримані методом твердофазної взаємодії при дослідженнях фазоформування у системах  $A_2O-M_2O_5-XO_2$  (A — Li, Na, K, Rb, Cs, Tl; M — Nb, Ta, Sb; X — Ge, Si) [66]. Сполуки одержано шляхом спікання стехіометричних кількостей карбонатів та оксидів при 900—1400 °С. Для вирощування кристалів  $KSbOGeO_4$  [66,67],  $TlSbOGeO_4$  [68],  $KTaOGeO_4$  [69],  $RbSbOGeO_4$  [70],  $KSbO(Ge_{0.32}Si_{0.68})O_4$  [71],  $LiTaOGeO_4$  [70] використано розчин-розплавну кристалізацію у відповідних системах. Ряд сполук було також синтезовано методом йонного обміну в розплавах нітратів натрію або срібла:  $NaSbOGeO_4$ ,  $AgSbOGeO_4$ ,  $NaSbOSiO_4$  та  $AgSbOSiO_4$  [72].

**Особливості будови КТР та його аналогів.** Попередні висновки щодо наявності у кристалів сімейства КТР нелінійно-оптичних властивостей можуть бути зроблені на основі структурних даних. Як вже зазначалося, необхідною але не достатньою умовою наявності у кристалів таких властивостей є нецентросиметричність елементарної комірки.

Будову подвійного ортофосфату калію-титану  $KTiOPO_4$  вперше було з'ясовано у 1974 році на основі рентгеноструктурних досліджень [25]. Кристали КТР за кімнатної температури належать до орторомбічної сингонії та кристалізуються у нецентросиметричній просторовій групі  $Pna2_1$ . Елементарна комірка містить по два типи нееквівалентних атомів К, Ті та Р, що відповідає кристалографічній формулі  $K_2(TiO)_2(PO_4)_2$ . Аніонну підгратку КТР побудовано з нескінченних ланцюжків октаедрів  $TiO_6$ , які поєднано різнонаправленими тетраедрами  $PO_4$  (рис. 2). Октаедри  $TiO_6$  зв'язані між собою через протилежні вершини за цис-транс принципом. Усі октаедри  $TiO_6$  суттєво деформовані — у ланцюжку  $-Ti-O-Ti-O-$  один зв'язок  $Ti-O$  є значно коротшим.

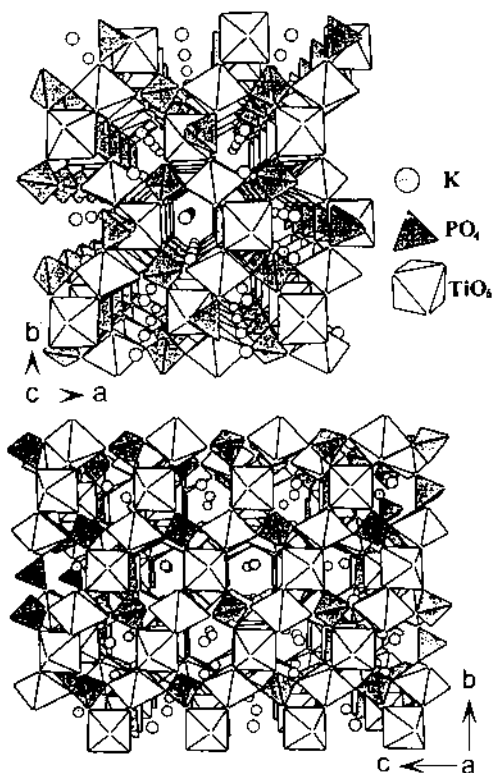


Рис. 2. Стереографічна проекція структури  $KTiOPO_4$  вздовж кристалографічних осей  $c$  та  $a$ .

Для октаедрів  $Ti(1)O_6$  та  $Ti(2)O_6$  довжини п'яти зв'язків  $Ti-O$ , відповідно, знаходяться у межах 1.992(4)—2.160(4) та 1.995(4)—2.101(4) Å, а один рівний 1.717(4) та 1.738(4) Å. Вважають, що саме таке нерівноцінне кисневе оточення титану має вирішальний вплив на нелінійно-оптичні властивості КТР. Тому при аналізі будови КТР-аналогів значну увагу приділяють геометрії та ступеню викривлення каркасоутворюючих октаедрів  $MO_6$ . У загальному випадку на формування геометрії аніонної підгратки  $[(MO)_2(XO_4)_2]^{x-}$  істотний вплив має природа катіона-компенсатора, що розташований у каналах структури. До недавнього часу вважалося, що у структурі КТР атоми калію займають дві кристалографічні позиції. Однак, як показали останні прицельні дослідження даної структури [73], вже при кімнатній температурі атоми калію є досить рухливими, а кожна з позицій  $K(1)$  та  $K(2)$  розділена на дві рівноцінні підпозиції з відстанями 0.287(13) та 0.255(13) Å. Для кристалів КТР за температури близько 935 °С спостерігається поліморфний перехід, що супроводжується зміною нецентросиметричної елементарної комірки (пр.гр.  $Pna2_1$ ) на центросиметричну (пр.гр.  $Pnan$ ) [73]. Така перебу-

## Т а б л и ц я 1

Вплив природи катіона-компенсатора на формування аніонної підґратки  $[(\text{TiO})_2(\text{PO}_4)_2]^{2-}$  у КТР та принципи поєднання і спотворення  $\text{TiO}_6$ -октаєдрів

Сполука та просторова група	Параметри кристалічної ґратки	Принцип поєднання $\text{TiO}_6$ -октаєдрів	Зв'язки $\text{Ti-O}$ , Å		Спотворення $\text{TiO}_6$ -октаєдрів $\cdot 10^{-2}$ *	За даними
			$\text{Ti-O}_{\text{мін}}$	$\text{Ti-O}_{\text{макс}}$		
$\alpha\text{-LiTiOPO}_4$ , $P-1$	$a=6.904(1)$ , $b=7.197(2)$ , $c=7.903(1)$ Å; $\alpha=90.45(2)^\circ$ , $\beta=91.31^\circ$ , $\gamma=117.19(2)^\circ$ ; $V=349.13(360)$ Å <sup>3</sup>	Транс-транс	1.698(1)	1.994(1)	0.48	[74]
			1.669(1)	2.141(2)	0.47	
$\beta\text{-LiTiOPO}_4$ , $Pnma$	$a=7.394(2)$ , $b=6.371(2)$ , $c=7.228(1)$ Å; $V=340.49(15)$ Å <sup>3</sup> $a=7.4000(5)$ , $b=6.3752(3)$ , $c=7.2347(4)$ Å; $V=341.31(3)$ Å <sup>3</sup>	Транс-транс	1.695(2)	2.266(2)	0.73	[23]
						[75]
$\alpha\text{-NaTiOPO}_4$ , $P2_1/a$	$a=7.156(1)$ , $b=8.507(2)$ , $c=7.390(1)$ Å; $\beta=125.94(1)^\circ$ ; $V=364.23(264)$ Å <sup>3</sup> $a=6.556(1)$ , $b=8.483(1)$ , $c=7.140(1)$ Å; $\beta=115.25(1)^\circ$ ; $V=359.15(170)$ Å <sup>3</sup>	Транс-транс	1.692(2)	2.042(2)	0.65	[76]
						[77]
$\beta\text{-NaTiOPO}_4$ , $P2_122$	$a=8.755(1)$ , $b=9.124(1)$ , $c=10.518(2)$ Å; $V=840.18(21)$ Å <sup>3</sup>	Цис-цис	1.845(8)	2.134(9)	0.45	[78]
			1.814(9)	2.084(8)	0.37	
$\text{KTiOPO}_4$ , $Pna2_1$	$a=12.814(6)$ , $b=10.616(5)$ , $c=6.404(2)$ Å; $V=871.16(64)$ Å <sup>3</sup> $a=12.164(14)$ , $b=10.897(14)$ , $c=6.033(6)$ Å; $V=869.07(17)$ Å <sup>3</sup> $a=12.19(3)$ , $b=6.99(1)$ , $c=10.84(2)$ Å; $V=868.19(29)$ Å <sup>3</sup> $a=12.02(2)$ , $b=6.95(1)$ , $c=10.89(2)$ Å; $V=866.91(29)$ Å <sup>3</sup> $a=12.209(9)$ , $b=6.052(6)$ , $c=10.932(9)$ Å; $V=869.92(13)$ Å <sup>3</sup> $a=12.982(9)$ , $b=6.937(4)$ , $c=10.5853(9)$ Å; $V=866.17(13)$ Å <sup>3</sup> $a=12.816(3)$ , $b=6.4045(5)$ , $c=10.5889(8)$ Å; $V=866.17(13)$ Å <sup>3</sup>	Цис-транс	1.718(4)	2.101(4)	0.86	[25]
			1.738(4)		0.26	[79]
						[19]
						[80]
						[81]
						[82]
						[70]
$\text{PH-KTiOPO}_4$ , $Pna2_1$	$a=12.477(9)$ , $b=6.22(3)$ , $c=10.58(4)$ Å; $V=793.37(75)$ Å <sup>3</sup> $a=12.90(6)$ , $b=6.24(2)$ , $c=10.69(3)$ Å; $V=795.32(52)$ Å <sup>3</sup> $a=12.87(9)$ , $b=6.11(4)$ , $c=9.66(5)$ Å; $V=779.09(85)$ Å <sup>3</sup>	Цис-транс				[83]
						[84]
						[84]
$\text{RbTiOPO}_4$ , $Pna2_1$	$a=12.9484(16)$ , $b=10.5508(12)$ , $c=6.4942(9)$ Å; $V=887.21(19)$ Å <sup>3</sup> $a=12.974(2)$ , $b=6.494(2)$ , $c=10.564(6)$ Å; $V=890.05(67)$ Å <sup>3</sup> $a=6.518(1)$ , $b=10.582(2)$ , $c=12.995(2)$ Å; $V=896.31(26)$ Å <sup>3</sup>	Цис-транс				[85]
						[22]
						[86]

\* Деформацію  $\text{TiO}_6$ -октаєдрів розраховано у відповідності до формули:  $\forall = 1/6 \cdot \sum [(R_i - R)/R]^2$  ( $R_i$  — довжини зв'язків  $\text{Ti-O}$ ;  $R$  — середня довжина зв'язку  $\text{Ti-O}$ ).

дова зумовлює зникнення нелінійно-оптичних властивостей кристалу. Наявність поліморфних модифікацій у широкому температурному інтервалі (від рідкого гелію до 1000 °С) для сполук з основним структурним мотивом КТР ускладнює прогнозування наявності для них нелінійно-оптичних властивостей.

Вплив природи та йонного радіусу катіона-компенсатора на особливості формування аніонної підґратки  $[(\text{TiO})_2(\text{XO}_4)_2]^{2-}$  матриці КТР вдало ілюструється на прикладі ряду лужних металів (табл. 1). Незважаючи на різницю в будові, подвійні фосфати ряду  $\text{LiTiOPO}_4$ ,  $\text{NaTiOPO}_4$ ,  $\text{KTiOPO}_4$  та  $\text{RbTiOPO}_4$  (виключаючи  $\text{CsTiOPO}_4$ ), слід віднести до родини КТР-подібних структур: у всіх випадках основою їх кристалічного каркасу є ланцюжок різнорозвернутих та різнодеформованих октаедрів  $\text{TiO}_6$ , що скріплені різноорієнтованими  $\text{PO}_4$ -тетраедрами.

У залежності від природи лужного металу  $\text{TiO}_6$ -октаедри поєднано у нескінченні ланцюжки за різними принципами (рис. 3), що відповідає

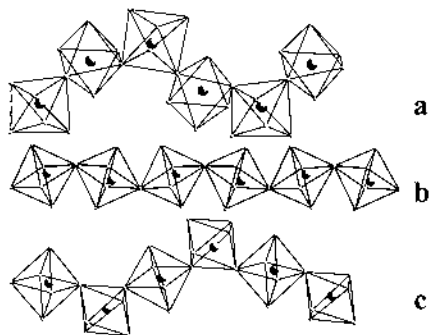


Рис. 3. Принципи формування нескінченних ланцюжків при поєднанні  $\text{TiO}_6$ -октаедрів у фосфатах ряду  $\text{ATiOPO}_4$  (A — Li, Na, K): a — цис-цис-поєднання ( $\beta\text{-NaTiOPO}_4$ ); b — транс-транс-поєднання ( $\alpha$ - і  $\beta\text{-LiTiOPO}_4$ ,  $\alpha\text{-NaTiOPO}_4$ ); c — цис-транс-поєднання ( $\text{KTiOPO}_4$ ,  $\text{RbTiOPO}_4$ ).

транс-транс ( $\alpha$ - і  $\beta\text{-LiTiOPO}_4$ ,  $\alpha\text{-NaTiOPO}_4$ ), цис-цис ( $\beta\text{-NaTiOPO}_4$ ) та цис-транс ( $\text{KTiOPO}_4$ ,  $\text{RbTiOPO}_4$ ) типу зв'язування. Усі подвійні фосфати ряду  $\text{ATiOPO}_4$  (A — Li, Na, K) мають по дві поліморфні модифікації,  $\alpha$ -високо- та  $\beta$ -низькотемпературну. Перехід  $\alpha \rightarrow \beta$  відбувається близько температур 935, 910 та 875 °С відповідно для калієвого, натрієвого та літійового фосфатів [3].

Параметри кристалічних ґраток ряду сполук та твердих розчинів на основі КТР, що сформовані за принципами гомовалентного заміщення, наведено у табл. 2.

Гомовалентно заміщені аналоги КТР при кімнатній температурі зазвичай є ізоструктурними до чистого  $\text{KTiOPO}_4$ , однак температура  $\alpha \rightarrow \beta$  поліморфного переходу для них може суттєво різнитися.

Фторфосфатні та фторарсенатні гетеровалентно заміщені КТР-аналоги ( $\text{AM}^{\text{III}}\text{FX}^{\text{V}}\text{O}_4$ ) є ізоструктурними  $\text{KTiOPO}_4$  лише при певних співвідношеннях йонних радіусів каркасоформуючих елементів (табл. 3).

Найбільша структурна різноманітність КТР-подібних сполук виявлена за останній час для гетеровалентно заміщених фосфатів складів  $\text{KM}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}}_{0.5}\text{OPO}_4$ ,  $\text{KM}^{\text{II}}_{0.33}\text{M}^{\text{V}}_{0.66}\text{OPO}_4$  та  $\text{KM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{VI}}_{0.5}\text{OPO}_4$  (табл. 3). Ці фосфати здебільшого кристалізуються у центросиметричних просторових групах та можуть мати різні ступені викривлення каркасоформуючих октаедрів  $\text{MO}_6$ .

Германатні та силікатні структурні аналоги КТР (склади  $\text{AM}^{\text{V}}\text{OX}^{\text{IV}}\text{O}_4$ ) кристалізуються у просторових групах  $\text{Pna}2_1$  та  $\text{Pnan}$  (табл. 3). Для більшості з них характерним є практично правильне кисневе октаедричне оточення п'ятивалентного металу.

Закономірності між складом, структурою та властивостями для кристалів — структурних аналогів КТР — встановлено далеко не повною мірою. В той же час виявлено, що застосування принципів гомо- та гетеровалентного заміщення до кристалічних матриць типу КТР дозволяє істотно змінити та покращити корисні оптичні характеристики даного лазерного матеріалу [124].

**Дослідження нелінійно-оптичних та електрофізичних властивостей кристалів сімейства КТР.** Успішне створення нових оптичних пристроїв з використанням кристалів сімейства КТР першочергово залежить від всебічного розуміння впливу складу та мікро- і макроструктури конкретного матеріалу на його електрооптичні характеристики. Тому розглядають не лише можливість генерації вторинних гармонік кристалами, а й особливості доменної будови, поляризації кристалів, діелектричної проникності, наявності електричних полів, фазових переходів, частоти випромінювання та ін. Зважаючи на велику кількість публікацій у даній області, у цьому огляді ми лише наводимо декілька узагальнюючих робіт та визначаємо напрямки подальших досліджень.

Одну з перших робіт, в якій кристали загального складу  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{TiOPO}_4$  ( $x = 0.0\text{—}1.0$ ) були охарактеризовані як перспективні NLO-матеріали, опубліковано у 1976 році американськими науковцями [13]. В широкому інтервалі температур

## Т а б л и ц я 2

Параметри кристалічних ґраток ряду гомовалентно замічених аналогів КТР загальних складів  $\text{KTi}_{1-x}\text{M}^{\text{IV}}_x\text{OPO}_4$  та  $\text{K}_{1-x}\text{M}^{\text{I}}_x\text{TiOXO}_4$  (X — P, As)

Склад	Параметри кристалічної ґратки				За даними
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	
$\text{KTi}_{1-x}\text{V}_x\text{OPO}_4$ (x=0–0.02) $\text{KVOPO}_4$	12.81–12.79 12.7640(8), 10.5153(9), 6.3648(4), 854.27(11), [87]	6.40–6.38	10.60–10.57		[5]
	12.816(5)	6.388(2)	10.556(5)	864.21(60)	[88]
$\text{KTi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{OPO}_4$ (x=0–0.4)	12.78–12.73	6.39–6.37	10.53–10.55		[89]
$\text{KTi}_{0.96}\text{Ge}_{0.04}\text{OPO}_4$	12.7788(15)	6.4002(6)	10.5268(8)	860.957(1)	[51]
$\text{KTi}_{0.94}\text{Ge}_{0.06}\text{OPO}_4$	12.7633(10)	6.3992(5)	10.4988(13)	857.489(2)	[50]
$\text{KTi}_{0.82}\text{Ge}_{0.18}\text{OPO}_4$	12.7252(16)	6.3944(7)	10.4212(20)	847.980(2)	[51]
$\text{KGeOPO}_4$	12.6013(10)	6.3051(5)	10.0091(8)	794.8(52)	[44]
$\text{KTi}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{OPO}_4$	12.819(1)	10.584(1)	6.399(1)	868.2(1)	[90]
$\text{KTi}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{OPO}_4$	12.9764(3)	10.6461(2)	6.4669(1)	893.39(3)	[91]
$\text{KTi}_{0.47}\text{Sn}_{0.53}\text{OPO}_4$	12.993(1)	10.661(1)	6.471(1)	896.4(3)	[92]
$\text{KTi}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{OPO}_4$	13.076(1)	10.690(1)	6.540(1)	909.6(1)	[92]
$\text{KSnOPO}_4$	13.145(3)	6.526(2)	10.378(3)	890.27(43)	[19]
$\text{KSnOPO}_4$	13.170(2)	6.5387(9)	10.745(1)	925.30(21)	[93]
$\text{K}_{0.565}\text{Li}_{0.34}\text{TiOPO}_4$	12.741(2)	6.357(1)	10.535(2)	853.28(25)	[94]
$\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TiOPO}_4$ (x=0–0.9)	12.86–12.66	6.45–6.26	10.63–10.50		[14]
$\text{K}_{0.84}\text{Na}_{0.16}\text{TiOPO}_4$	12.7991(14)	6.3822(4)	10.5858(6)	864.7(1)	[15]
$\text{K}_{0.52}\text{Na}_{0.48}\text{TiOPO}_4$	12.7561(7)	10.6043(1)	6.3187(0)	854.72(5)	[95]
$\text{K}_{0.43}\text{Na}_{0.57}\text{TiOPO}_4$	12.7378(9)	10.6081(15)	6.3077(5)	852.32(15)	[96]
$\text{K}_{0.42}\text{Na}_{0.58}\text{TiOPO}_4$	12.7298(21)	10.6073(13)	6.3074(4)	851.68(18)	[96]
$\text{K}_{0.05}\text{Na}_{0.95}\text{TiOPO}_4$	12.611(2)	6.2810(9)	10.595(2)	839.23(24)	[77]
$\text{K}_{0.008}\text{Na}_{0.992}\text{TiOPO}_4$	12.555(2)	6.258(2)	10.554(2)	829.22(34)	[82]
$\text{K}_{0.857}\text{Rb}_{0.143}\text{TiOPO}_4$	12.8500(8)	6.4136(3)	10.5912(7)	872.87(9)	[97]
$\text{K}_{0.84}\text{Rb}_{0.16}\text{TiOPO}_4$	12.858(3)	6.4125(7)	10.592(1)	873.33(24)	[97]
$\text{K}_{0.57}\text{Rb}_{0.43}\text{TiOPO}_4$	12.891(2)	6.427(1)	10.488(2)	868.94(25)	[98]
$\text{K}_{0.535}\text{Rb}_{0.465}\text{TiOPO}_4$	12.908(6)	6.436(3)	10.597(5)	880.36(71)	[22]
$\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{TiOPO}_4$	12.896(10)	10.5929(8)	6.4299(5)	878.36(69)	[99]
$\text{K}_{0.15}\text{Ag}_{0.85}\text{TiOPO}_4$	12.534(2)	6.2939(9)	10.524(1)	830.21(19)	[77]
$\text{K}_{0.82}\text{Tl}_{0.18}\text{TiOPO}_4$	12.842(2)	6.414(1)	10.588(1)	872.12(21)	[17]
$\text{K}_{0.812}\text{Tl}_{0.188}\text{TiOPO}_4$	12.842(2)	6.414(1)	10.588(2)	872.12(25)	[18]
$\text{K}_{0.59}\text{Tl}_{0.41}\text{TiOPO}_4$	12.879(2)	6.434(1)	10.588(2)	877.36(25)	[100]
$\text{KTiOAsO}_4$	13.130(2)	6.581(1)	10.781(1)	931.57(22)	[101]
$\text{KTiOAsO}_4$	13.2386(23)	6.6417(12)	10.7189(17)	942.48(28)	[102]
$\text{KTiOAsO}_4$	13.2185(11)	6.6234(9)	10.7374(10)	940.07(17)	[102]
$\text{KTiOAsO}_4$	13.1924(20)	6.6172(13)	10.7450(19)	938.00(29)	[102]
$\text{KTiOAsO}_4$	13.1185(5)	6.5656(2)	10.7804(3)	928.52(5)	[102]
$\text{RbTiOAsO}_4$	13.218(1)	6.6500(9)	10.761(1)	945.89(17)	[103]
$\text{RbTiOAsO}_4$	13.218(1)	6.6500(9)	10.761(1)	945.89(17)	[103]
$\text{RbTiOAsO}_4$	13.264(2)	6.682(2)	10.7697(9)	954.52(33)	[22]



Склад	Параметри кристалічної ґратки				За даними
	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	
KTiOP <sub>0.57</sub> As <sub>0.43</sub> O <sub>4</sub>	12.950(3)	6.478(2)	10.677(2)	895.69(38)	[98]
KTiOP <sub>0.56</sub> As <sub>0.44</sub> O <sub>4</sub>	12.948(4)	6.476(2)	10.664(3)	894.19(46)	[105]
KTiOP <sub>0.5</sub> As <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>	12.9695(8)	10.6898(7)	6.4932(4)	900.23(10)	[106]
KTiOP <sub>0.38</sub> As <sub>0.62</sub> O <sub>4</sub>	13.009(7)	6.512(3)	10.707(5)	907.04(77)	[105]
K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> Sn <sub>0.5</sub> OPO <sub>4</sub>	12.8826(4)	10.6384(4)	6.3898(2)	875.72(5)	[107]
K <sub>0.5</sub> Rb <sub>0.5</sub> Sn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> OPO <sub>4</sub>	13.0440(5)	10.6304(4)	6.4961(3)	900.77(6)	[107]

Т а б л и ц я 3

## Параметри кристалічних ґраток ряду гетеровалентно заміщених структурних аналогів КТР

Склад	Пр.гр.	Параметри кристалічної ґратки				За даними
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	
KFeFPO <sub>4</sub>	<i>P2<sub>1</sub>nb</i>	10.656(4)	12.885(6)	6.370(2)	874.62(59)	[108]
	<i>P2<sub>1</sub>nb</i>	10.651(2)	12.883(3)	6.370(1)	874.07(30)	[109]
	<i>P2<sub>1</sub>nb</i>	10.651(2)	12.883(3)	6.370(1)	874.07(30)	[27]
	<i>P2<sub>1</sub>nb</i>	10.650(4)	12.861(6)	6.362(2)	871.40(59)	[27]
	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	12.847(3)	6.353(1)	10.642(2)	868.57(29)	[80]
KCrFPO <sub>4</sub>	<i>Pc2<sub>1</sub>n</i>	6.346(1)	10.555(2)	12.776(2)	855.76(25)	[110]
KAlFPO <sub>4</sub>	<i>Pn2<sub>1</sub>a</i>	12.522(4)	10.149(4)	6.226(4)	791.24(65)	[111]
	<i>Pnna</i>	12.612(5)	10.172(3)	6.205(1)	796.03(41)	[112]
KGaFPO <sub>4</sub>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	12.717(2)	6.3021(8)	10.431	835.98(23)	[113]
RbScFAsO <sub>4</sub>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	13.687(4)	6.804(2)	11.248(2)	1047.5(5)	[28]
CsScFAsO <sub>4</sub>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	13.900(2)	6.9413(8)	11.219(2)	1082.4(2)	[28]
KMg <sub>0.333</sub> Nb <sub>0.667</sub> OPO <sub>4</sub>	<i>P4<sub>3</sub>22</i>	6.535(1)		10.841(2)	462.98(13)	[63]
KNi <sub>0.333</sub> Nb <sub>0.667</sub> OPO <sub>4</sub>	<i>P4<sub>3</sub>22</i>	6.5322(6)		10.8595(13)	463.37(8)	—*
KCo <sub>0.33</sub> Nb <sub>0.67</sub> OPO <sub>4</sub>	<i>P4<sub>3</sub></i>	6.5564(4)		10.8579(9)	466.74(6)	[114]
KMn <sub>0.33</sub> Nb <sub>0.67</sub> OPO <sub>4</sub>	<i>P4<sub>1</sub></i>	6.56530(10)		10.8311(3)	466.855(16)	[114]
KIn <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> OPO <sub>4</sub>	<i>P4<sub>3</sub></i>	6.5618(5)		10.9501(17)	471.48(9)	—*
KV <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> OPO <sub>4</sub>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	12.933(1)	6.4713(3)	10.7273(6)	897.8(1)	[115]
KFe <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> OPO <sub>4</sub>	<i>Pnan</i>	10.705(3)	12.9675(13)	6.4638(7)	897.3(3)	[116]
KCr <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> OPO <sub>4</sub>	<i>Pnan</i>	10.672(2)	12.849(3)	6.4635(13)	886.3(3)	[116]
KMg <sub>0.5</sub> W <sub>0.5</sub> OPO <sub>4</sub> **	<i>P1</i>	9.141(2)	9.160(2)	10.736(4)	898.89(47)	[117]
KNi <sub>0.5</sub> W <sub>0.5</sub> OPO <sub>4</sub>	<i>P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</i>	9.161(1)		10.678(2)	896.14(22)	[63]
KSbOGeO <sub>4</sub>	<i>Pnan</i>	13.273(2)	6.633(1)	10.740(2)	945.55(27)	[118]
RbSbOGeO <sub>4</sub>	<i>Pnan</i>	13.432(4)	6.712(2)	10.702(3)	964.85(49)	[118]
TlSbOGeO <sub>4</sub>	<i>Pnan</i>	13.3603(0)	6.668(0)	10.7647(0)	958.98(0)	[119]
TlSbOGeO <sub>4</sub>	<i>Pnan</i>	13.3727(0)	6.6779(0)	10.7684(0)	961.63(0)	[119]
TlSbOGeO <sub>4</sub>	<i>Pnan</i>	13.359(2)	6.668(1)	10.758(1)	958.30(22)	[120]
TlSbOGeO <sub>4</sub>	<i>Pnan</i>	13.355(3)	6.666(2)	10.754(2)	957.37(40)	[68]
TlSbOGeO <sub>4</sub>	<i>Pnan</i>	13.331(2)	6.659(1)	10.740(2)	953.40(27)	[121]
KTaOGeO <sub>4</sub>	<i>Pnan</i>	13.4452(0)	6.691(0)	10.9871(0)	988.43(1)	[119]

Склад	Пр.гр.	Параметри кристалічної ґратки				За даними
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	
KSbOSiO <sub>4</sub>	<i>Pnan</i>	13.035(3)	6.503(1)	10.609(2)	899.29(30)	[118]
AgSbOSiO <sub>4</sub>	<i>Pnan</i>	12.781(4)	6.307(2)	10.754(3)	866.88(46)	[122]
AgSbOSiO <sub>4</sub>	<i>Pnan</i>	12.720(4)	6.305(2)	10.728(2)	860.38(42)	[123]
AgSbOSiO <sub>4</sub>	<i>Pnan</i>	12.769(3)	6.299(3)	10.725(5)	862.63(61)	[123]

\* Неопубліковані дані; \*\*  $\alpha = 90.28(2)^\circ$ ,  $\beta = 90.52(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90.11(2)^\circ$ .

для кристалів трьох складів були виміряні інтенсивності генерації вторинної гармоніки, що відповідала довжині хвилі 530 нм та була генерована когерентним випромінюванням — 1064 нм. На основі отриманих результатів і теоретичних розрахунків зроблено висновок, що аномально високі значення NLO-характеристики пов'язані в першу чергу з наявністю в структурі значно скороченого зв'язку Ti—O (близько 1.73 Å). В подальшому кількість робіт, присвячених дослідженню NLO-властивостей сполук сімейства КТР, стрімко зростає. В 80-х роках для допованих кристалів КТР були показані різноманітні можливості генерації вторинних гармонік у залежності від довжини хвилі первинного випромінювання лазерів різних типів. Так, при опроміненні кристалів КТР змішаним випромінюванням ( $\lambda$  1064 та 809 нм) як результат вторинної генерації отримано випромінювання синьої частини спектру [125]. Сьогодні синє когерентне випромінювання одержано від багатьох кристалів КТР, наприклад, у випадку їх допущання церієм (первинне опромінення з  $\lambda$  1320 та 660 нм, отримана гармоніка — 440 нм) [126]. Також інтенсивно продовжують досліджувати NLO-характеристики кристалів сімейства КТР, що пов'язані з процесами генерації вторинних гармонік зеленої частини спектру ( $\lambda$  500—510 нм) [127]. Серед останніх публікацій, що присвячені дослідженню генерацій вторинних гармонік та вивченню доменної будови кристалів КТР та RTP, необхідно також згадати цикл робіт шведських науковців [128—140]. У дисертаційних роботах [141, 142] поєднані основні результати даних досліджень та показані шляхи вдосконалення нелінійно-оптичних модулаторів на основі КТР для сучасних оптичних приладів.

Хоча на сьогодні використання NLO-матеріалів на основі КТР є широкомасштабним, проблема щодо отримання кристалів зі стабільними оптичними характеристиками залишається виріше-

ною лише частково. Це зумовлено суттєвими відмінностями електрооптичних характеристик кристалів, які вирощено різними методами або за різних умов. Останнім часом було показано, що дана проблема пов'язана з мікроструктурою та дефектами, які виникають у ході росту монокристалу. Так, у роботі [143] розглянуто оптичні характеристики кристалів КТР, які вирощені методом TSSG у розчинах-розплавах системи K<sub>2</sub>O—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—TiO<sub>2</sub> за різних співвідношень К/Р (від 1.15 до 2.0) та у різних температурних інтервалах. При цьому було встановлено ряд кореляцій між оптичною однорідністю, морфологією кристалів, стехіометрією складу та принципами формування дефектів у структурі КТР. Оптичне тестування кристалів показало, що в залежності від умов отримання вони можуть бути використані для модулаторів лазерного випромінювання у різних типах приладів. Так, високоомні кристали, вирощені при високих температурах та значному вмісті калію у розчині-розплаві, можуть повністю конкурувати з „гідротермальним” КТР у високопотужних подвоювачах частот. Натомість, кристали, що отримані із „бідних” калієм розплавів, мають переваги при використанні у низькопотужних приладах.

Застосування кристалів КТР як нелінійних елементів для генерації вторинних та змішаних гармонік лазерного випромінювання не обмежує інтерес до інших перспектив використання даного матеріалу. Іншими цікавими аспектами є сегнетоелектричні та піроелектричні властивості, висока оптична стійкість та йонна провідність [13, 16, 144—147]. Вплив ізоморфного заміщення на області існування сегнетоелектричного стану для кристалів сімейства КТР однозначно було встановлено діелектричними та оптичними методами [124], а піроелектричні властивості КTiOPO<sub>4</sub> в області температур 4—300 К розглянуто у роботі [148].

Дослідження реальних кристалів показало, що температури фазових переходів можуть змінюватися у широких рамках, що є неявною функцією концентрації і природи різноманітних структурних дефектів. Отже, виявлення відповідних закономірностей окреслює перспективи практичного застосування матеріалів на основі кристалічних матриць типу КТР.

**Перспективи подальшого створення нелінійно-оптичних матеріалів на основі кристалічних матриць типу КТР.** Підсумовуючи аналіз особливостей архітектури кристалічних ґраток та можливих типів заміщень кристалографічних позицій атомів у КТР і споріднених сполук, які досліджено за останні 15 років, слід зазначити: взаємозв'язок склад—структура передбачає існування нових оксидних сполук — аналогів КТР. Цілеспрямований пошук таких сполук можливий при використанні різних типів заміщення кристалографічних позицій у структурній моделі КТР, яка нижче пропонується авторами.

Структурну модель КТР з точки зору кристалографічних позицій відображає формула  $AM_2YO_4$ , що відповідає наступним елементам: октаедри  $MY_2O_4$ , які поєднано через спільні вершини у нескінченні ланцюжки (М — метали II–VII періодів; Y — місткові атоми кисню чи фтору у ланцюжку  $-M-Y-M-Y-$ );  $XO_4$ -тетраедри (X — елементи III–VII періодів), що об'єднують через спільні кисневі вершини чотири  $MY_2O_4$ -октаедри (по два октаедри у сусідніх нескінченних ланцюжках); А — катіони-компенсатори або вакантні кристалографічні позиції, що знаходяться у порожнинах аніонної підґратки та впливають на її архітектуру (елементи I–III періодів).

Застосувавши принципи гомо- та гетеровалентного заміщення до моделі  $AM_2YO_4$ , можна побудувати діаграми складів для структурних аналогів КТР. Одним з прикладів такої діаграми, що відображає процеси гомовалентного заміщення та утворення вакансій у позиціях калію для КТР, наведено на рис. 4. Застосування даного підходу для конкретних випадків також передбачає вираховування співвідношення йонних радіусів і координаційних вимог для різних атомів-замісників та, відповідно, можливість прогнозування утворення безперервних чи обмежених рядів твердих розчинів на основі КТР, допованих сполук або перебудову кристалічної ґрат-

ки з формуванням споріднених чи інших кристалічних типів.

Проведений аналіз літературних даних показав, що переважна більшість отриманих та досліджених на сьогодні сполук обмежується тетраедром складу  $KTiOPO_4-ATiOPO_4-KTiOXO_4-KMOP_4$  (рис. 4), а саме тверді розчини для розрізів:  $KTiOPO_4-KTiOXO_4$  (X — As) [22, 98, 101, 102, 105, 106],  $KTiOPO_4-ATiOPO_4$  (A — Li, Na, Rb, Tl, Ag) [14, 15, 17, 18, 22, 77, 82, 94–100] та  $KTiOPO_4-KMOP_4$  (M — Ge, Sn, V, Zr, Ce) [5, 19, 44, 50, 51, 87–93, 149]. Для отриманих у цих системах кристалів нелінійно оптичні властивості можуть суттєво різнитися. Однак якісна оцінка показує, що найбільший вплив на дану характеристику, як слід було і очікувати, має заміщення позицій титану іншими чотиривалентними металами. При цьому в певних рамках заміщення інтенсивність генерації вторинної гармоніки лазерного випромінювання може як зростати [149], так і понижуватися [51]. Як згадувалося вище, суттєві зміни показників SHG для синього лазерного спектру також спостерігалися для ніобійвмісних кристалів КТР (оптимальний вміст ніобію в кристалах близько 7.5 % мол.) [1, 54–61], що на рис. 4 відповідає розрізу складів  $KTiOPO_4-K_{1-x}(Y_{4-4})P_{x(Y-4)}Ti_{1-x}M^{Y+}_xOPO_4$  (M — Nb, Y=5).

Таким чином, є підстави вважати, що першочерговим фактором, який дозволяє цілеспрямовано впливати на нелінійно-оптичні характеристики кристалів сімейства КТР, є реалізація процесу часткового заміщення позицій атомів титану іншим елементом або їх комбінаціями. Аналіз можливостей гетеровалентного або комбінованого заміщення позицій титану для КТР-матриці, у від-

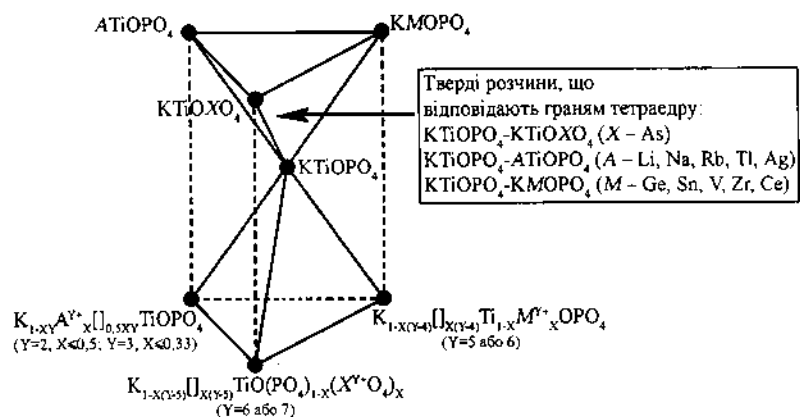


Рис. 4. Діаграма, що демонструє можливості щодо реалізації принципів гомовалентного заміщення (тетраедр складу  $KTiOPO_4-ATiOPO_4-KTiOXO_4-KMOP_4$ ) та утворення вакансій у позиціях калію для КТР.

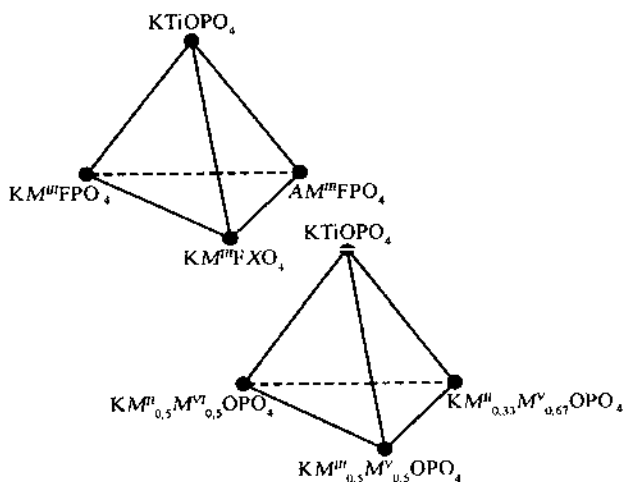


Рис. 5. Два тетраедри складів, які відображають варіанти утворення твердих розчинів на основі КТР для випадку гетеровалентного заміщення у структурній моделі  $AM^III XO_4$  двох (фторвмісні сполуки) або однієї з позицій.

повідності зі структурною моделлю  $AM^III XO_4$ , дозволяє спрогнозувати існування нових сполук та твердих розчинів, які б володіли нелінійно-оптичними властивостями. Так, на сьогодні лише епізодично досліджені фторфосфати зі структурою КТР та тверді розчини, для яких титан заміщено гетеровалентною парою металів (табл. 2). Побудова тетраедрів складу для фторвмісних КТР-аналогів у координатах  $KTiOPO_4$ — $KM^III FPO_4$ — $AM^III FPO_4$ — $KM^III FXO_4$  (рис. 5) показує, що такі сполуки є лише індивідуальними, за виключенням  $K(Cr_{0.53}Ti_{0.47})(F_{0.53}O_{0.47})PO_4$  [150]. Подібна ситуація спостерігається також для іншого тетраедру складу  $KTiOPO_4$ — $KM^III M^V_{0.5}OPO_4$ — $KM^II_{0.33}M^V_{0.66}OPO_4$ — $KM^II M^VI OPO_4$  (рис. 5), де відомі тверді розчини для розрізу  $KTiOPO_4$ — $KV_{0.5}Nb_{0.5}OPO_4$  [151].

Існування серед різних типів оксидних сполук (германатів, силікатів та ін.) КТР-аналогів відкриває ще один шлях до отримання різнозарядних змішаноаніонних каркасних матриць з нелінійно-оптичними властивостями. Такий шлях передбачає застосування комбінованих типів заміщення. Так, за останні роки на прикладі фосфато-молібдатів були показані можливості заміщення за принципом  $PO_4^{3-} \rightarrow MoO_4^{2-}$  з одержанням як твердих розчинів на основі відомих фосфатних матриць [152], так і нових структурних типів [153, 154]. Відповідно, це ставить перед дослідниками у даній галузі нові завдання — отримання та оптимізацію техніки вирощування ізо-

морфно заміщених сполук сімейства КТР певних складів та всебічне дослідження їх електрофізичних та нелінійно-оптичних властивостей.

На завершення слід відмітити, що перспективи створення нових нелінійно-оптичних матеріалів на основі кристалічних матриць типу КТР та їх аналогів полягають у встановленні закономірностей між процесами якісного і кількісного заміщення кристалографічних позицій та їх вплив на NLO-характеристики. Зважаючи на обмеженість реалізації меж та можливостей такого заміщення у рамках нецентросиметричної просторової групи, виникає потреба у створенні моделі як впливу замісників різної природи, так і процесів масопереносу в розчинах-розплавах на нелінійно-оптичні та електрофізичні властивості реальних кристалів. Подальшого вирішення чекають питання взаємозв'язку та залежності склад — будова — властивості монокристалічних матриць оксидної природи на основі КТР та їх фторвмісних аналогів.

**РЕЗЮМЕ.** Рассмотрены методы получения и выращивания кристаллов нелинейно-оптического лазерного материала КТР ( $KTiOPO_4$ ) и его структурных аналогов. Описываются известные на сегодня гомо- и гетеровалентно замещенные оксидные соединения, по структурному признаку относящиеся к КТР-семейству и приведены их основные кристаллографические характеристики. На основе предложенной структурной модели определены дальнейшие перспективы создания нелинейно-оптических материалов на основе кристаллических матриц типа КТР.

**SUMMARY.** This paper reviews the preparation and growth of  $KTiOPO_4$  (KTP) nonlinear optical crystals and its structural analogue. KTP-related compounds are described and structurally characterized. On the basis of proposed structure model the perspectives for creation KTP-related non-linear optical materials are considered.

1. Wang J., Wei J., Liu Y. et al. // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. -2000. -**40**. -P. 3—15.
2. Xue Q. H., Zheng Q., Bu Y. K. et al. // Optics Letters. -2006. -**31**. -P. 1070—1072.
3. Yanovskii V.K., Voronkova V.I. // Phys. stat. sol. (a). -1986. -**93**. -P. 665—668.
4. Слободяник Н.С. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев., 1986.
5. Нагорний П.Г. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 1998.
6. Стусь Н.В. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1991.
7. Stucky G.D., Phillips M.L.F., Gier T.E. // Chem. Mater. -1989. -**1**, № 5. -P. 492—509.
8. Bierlein J.D., Vanherseele H. // J. Opt. Soc. Amer. B. -1989. -**6**. -P. 622—633.

9. Nordberg J., Svensson G., Bolt R.J. // J. Crystal Growth. -2001. -**224**. -P. 256—268.
10. Roth M., Angert N., Tseitlin M. et al. // Optical Materials. -2004. -**26**. -P. 465—470.
11. Non-Linear Optical Materials and Applications // BCC Research. -2005. -August.
12. Market for Non-Linear Optical Materials to Grow at Rate of over 90 Percent Per Year Between 2000 and 2005 – sales forecast – Brief Article – Statistical Data Included // Fiber Optics Business. -2000. -Nov. 15.
13. Zumsteg F.G., Bierlein J.P., Gie T.E. // J. Appl. Phys. -1976. -**47**, № 11. -P. 4980—4985.
14. Воронкова В.И., Шубенцова Е.С., Яновский В.К. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1990. -**26**, № 1. -С. 143—145.
15. Ли Д.Ю., Сорокина Н.И., Воронкова В.И. и др. // Кристаллография. -1997. -**42**, № 2. -С. 255—263.
16. Богомолов А.А., Грешишкин Р.М., Сергеев О.Н. и др. // Там же. -1997. -**42**, № 3. -С. 478—480.
17. Jannin M., Kolinsky C., Godefroy G. et al. // Eur. J. Solid state and Inorg. Chem. -1996. -**33**, № 7. -P. 607—621.
18. Сорокина Н.И., Воронкова В.И., Яновский В.К. и др. // Кристаллография. -1997. -**42**, № 1. -С. 47—53.
19. Thomas P.A., Glaser A.M., Watts B.E. // Acta crystallogr. Sec. B. -1990. -**46**. -P. 333—343.
20. Norberg S.T., Gustafsson J.B.-E. // Acta crystallogr. Sec. B. -2003. -**56**. -P. 588—595.
21. Sole R., Nikolov V., Vilalta A. et al. // J. Crystal Growth. -2002. -**237-239**. -P. 602—607.
22. Thomas P.A., Mayo S.C., Watts B.E. // Acta Crystallogr., Sect. B -1992. -**48**. -P. 401—407.
23. Нагорный П.Г., Капишук А.А., Стусь Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, вып.11. -С. 2766—2768.
24. Нагорный П.Г., Капишук А.А., Стусь Н.В., Слободяник Н.С. // Там же. -1989. -**34**, вып.12. -С. 3030—3032.
25. Tordjman I., Masse R., Guitel J.C. // Z. Kristallogr.(A). -1974. -**139**. -P. 103—115.
26. Слободяник Н.С., Корниенко З.И., Нагорный П.Г. // Укр. хим. журн. -1988. -**54**, № 11. -С. 1123—1126.
27. Белоконева Е.Л., Якубович В.К., Цирельсон В.Г., Урусов В.С. // Докл. АН СССР. -1990. -**310**. -С. 1129—1134.
28. William T., Harrison A., Phillips M.L.F. // Chem. Mater. -1999. -**11**, № 12. -P. 3555—3560.
29. Pat. 4231838 USA. -Publ. 04.11.80.
30. Слободяник Н.С., Бялковский Г.Д., Скопенко В.В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1985. -№ 6. -С. 55—58.
31. Masse R., Grenjer P. // Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. -1971. -**94**, № 3. -P. 437—439.
32. Vartak B., Kwon Yong-II., Yeckel A., Derby J.J. // J. Crystal Growth -2000. -**210**. -P. 704—718.
33. Wang X., Yuan X., Li W. et al. // Ibid. -2002. -**237-239**. -P. 672—676.
34. Hu X.B., Liu H., Wang J.Y. et al. // J. Optical Materials. -2003. -**23**. -P. 369—372.
35. Bhaumik I., Ganesamoorthy S., Bhatt R. et al. // J. Crystal Grow. -2002. -**243**. -P. 522—525.
36. Pat. 4305778 USA. -Publ. 10.08.81.
37. Laudise R.A., Cave R.J., Caporaso A.J. // J. Crystal Growth -1986. -**74**. -P. 275—280.
38. Laudise R.A., Sunder W.A., Belt R.F., Gashorov G. // Ibid. -1990. -**102**. -P. 427—433.
39. Shou-quan J., Mong-da N., Jin-ge T. et al. // Ibid. -1986. -**79**. -P. 970—973.
40. Скопенко В.В., Слободяник Н.С., Нагорный П.Г. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1985. -№ 11. -С. 55—58.
41. Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И. // Укр. хим. журн. -1989. -**55**, № 5. -С. 455—458.
42. Espina A., Trobagjo C., Khainakov S.A., Garsia J.R. // Mater. Res. Bull. -2002. -**37**. -P. 1381—1392.
43. Авдугевская К.А., Тананаев И.В., Миронова В.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1965. -**1**, № 6. -С. 894—897.
44. Воронкова В.И., Яновский В.К., Сорокина Н.И. и др. // Кристаллография. -1993. -**38**, № 5. -С. 147—151.
45. Sole R., Nicolov V., Koseva I. // Chem. Mater. -1997. -**9**, № 12. -P. 2745—2749.
46. Daskalova N., Gentsheva G., Velichkov S. // Spectrochim. Acta. Pt B. -2002. -P. 1351—1359.
47. Zaldo C., Martin M.J., Diaz F. // Mater. Lett. -2000. -**45**. -P. 107—110.
48. Kling A., Rico M., Zaldo C. et al. // Nuclear Instr. and Methods in Phys. Res. B. -2004. -**218**. -P. 271—276.
49. Буташин А.В., Милль Б.В., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю. // Журн. неорган. химии. -1994. -**39**, № 9. -С. 1433—1437.
50. Сорокина Н.И., Воронкова В.И., Яновский В.К. и др. // Кристаллография. -1995. -**40**, № 4. -С. 688—691.
51. Сорокина Н.И., Воронкова В.И., Яновский В.К. и др. // Там же. -1996. -**41**, № 3. -С. 457—460.
52. Zhang D.Y., Shen H.Y., Liu W. et al. // J. Crystal Growth. -2000. -**218**. -P. 98—102.
53. Cheng L.T., Cheng L.K., Harlow R.L., Bierlein J.D. // Appl. Phys. Lett. -1994. -**64**, № 2. -P. 155—157.
54. Zhang D.Y., Liu W., Chen W.Z. et al. // Acta Opt. Sin. -1999. -**19**, № 8 -P. 1134—1136.
55. Zhang D.Y., Shen H.Y., Liu W. et al. // Opt. Commun. -1999. -**168**. -P. 111—115.
56. Zhang D.Y., Shen H.Y., Liu W. et al. // J. Appl. Phys. -1999. -**7**. -P. 3516—3518.
57. Zhang D.Y., Shen H.Y., Liu W. et al. // J. Quantum Electron. -1999. -**35**, № 10. -P. 1447—1450.
58. Liu W., Shen H.Y., Zhang G.F. et al. // Optics Commun. -2000. -**185**. -P. 191—196.
59. Zhang D.Y., Shen H.Y., Liu W. et al. // Optical Mater. -2000. -**15**. -P. 99—102.
60. Zhang G., Zhang D., Shen H. et al. // Optics Commun. -2004. -**241**. -P. 503—506.
61. Koseva I., Nikolov V., Peshev P. // J. Alloys Compd. -2003. -**353**. -L1—L4.
62. Затовский И.В., Бабарик А.А., Слободяник Н.С. // Журн. прикл. химии. -2006. -**79**, № 11. -P. 1785—1788.
63. McCarron E.M.III, Calabrese J.C., Gier T.E. // J. Solid State Chem. -1993. -**102**, № 2. -P. 354—361.
64. Peuchert U., Bohaty L., Froehlich R. // Acta Crystallogr. Sec. C. -1995. -**51**. -P. 1719—1721.
65. Cheng L.K., Bierlein J.D., Ballman A.A. // J. Crystal Growth. -1991. -**110**. -P. 697—703.

66. Белоконова Е.Л., Миль Б.В., Бутащин А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1991. -**27**, № 8. -С. 1708—1713.
67. Crosnier M.-P., Guyomard D., Verbaere A., Piffard Y. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. -1990. -**27**. -P. 845—854.
68. Белоконова Е.Л., Миль Б.В. // Журн. неорган. химии. -1992. -**37**. -С. 252—256.
69. Белоконова Е.Л., Миль Б.В. // Там же. -1992. -**37**. -С. 998—1003.
70. Norberg S.T., Svensson G., Albertsson J. // Acta Crystallogr. Sec. C. -2001. -**57**. -P. 510—512.
71. Malcherek T. // Acta Crystallogr. Sec. B. -2002. -**58**. -P. 607—612.
72. Миль Б.В., Бутащин А.В., Стефанович С.Ю. // Журн. неорган. химии. -1993. -**38**. -С. 947—949.
73. Norberg S.T., Ishizawa N. // Acta Crystallogr. Sec. C. -2005. -**61**. -P. i99—i102.
74. Гейфман И.Н., Фурманова Н.Г., Нагорный П.Г. и др. // Кристаллография. -1993. -**38**. -С. 88—94.
75. Robertson A., Fletcher J.G., Skakle J.M.S., West A.R. // J. Solid State Chem. -1994. -**109**. -P. 53—59.
76. Нагорный П.Г., Капиук А.А., Стусь Н.В., Слободяник Н.С. // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**. -С. 2766—2769.
77. Phillips M.L.F., Harrison W.T.A., Stucky G.D. et al. // Chem. Mater. -1992. -**4**, № 1. -P. 222—233.
78. Нагорный П.Г., Капиук А.А., Стусь Н.В., Слободяник Н.С. // Кристаллография. -1990. -**35**. -С. 634—637.
79. Волошина И.В., Герр Р.Г., Антипин М.Ю. и др. // Там же. -1985. -**30**. -С. 668—676.
80. Белоконова Е.Л., Словохотова О.Л., Антипин М.Ю. и др. // Докл. АН СССР. -1992. -**322**. -С. 520—524.
81. Hansen N.K., Protas J., Marnier G. // Acta Crystallogr. Sec. B. -1991. -**47**. -P. 660—672.
82. Dahaoui S., Hansen N.K., Menaert B. // Acta Crystallogr. Sec. C. -1997. -**53**. -P. 1173—1176.
83. Allan D.R., Nemes R.J. // J. Phys.: Condens. Matter. -1992. -**4**. -L395—L398.
84. Allan D.R., Nemes R.J. // Ibid. -1996. -**8**. -P. 2337—2363.
85. Kaduk J.A., Jarman R.H. // Z. Kristallogr. -1993. -**204**. -P. 285, 286.
86. Ляхов А.С., Селевич А.Ф., Веренич А.И. // Журн. неорган. химии. -1993. -**38**. -С. 1121—1124.
87. Benhamada L., Grandin A., Borel M.M. et al. // Acta Crystallogr. Sec. C. -1991. -**47**. -P. 1138—1141.
88. Phillips M.L.F., Harrison W.T.A., Gier T.E. et al. // Inorg. Chem. -1990. -**29**. -P. 2158—2163.
89. Скопенко В.В., Слободяник Н.С., Стусь Н.В., Нагорный П.Г. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1990. -№ 10. -С. 54—56.
90. Лю Вэнь, Сорокина Н.И., Воронкова В.И. и др. // Кристаллография. -2000. -**45**. -С. 429—431.
91. Crennell S.J., Owen J.J., Cheetham A.K. et al. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. -1991. -**28**. -P. 397—407.
92. Кротова О.Д., Сорокина Н.И., Верин И.А. и др. // Кристаллография. -2003. -**48**. -С. 992—999.
93. Phillips M.L.F., Harrison W.T.A., Stucky G.D. // Inorg. Chem. -1990. -**29**. -P. 3245—3247.
94. Harrison W.T.A., Phillips M.L.F., Stucky G.D. // Chem. Mater. -1997. -**9**. -P. 1138—1144.
95. Crennell S.J., Owen J.J., Grey C.P. et al. // J. Mater. Chem. -1991. -**1**. -P. 113—119.
96. Crennell S.J., Morris R.E., Cheetham A.K., Jarman R.H. // Chem. Mater. -1992. -**4**. -P. 82—88.
97. Thomas P.A., Duhlev R., Teat S.J.A. // Acta Crystallogr. Sec. B. -1994. -**50**. -P. 538—543.
98. Harrison W.T.A., Phillips M.L.F., Stucky G.D. // Z. Kristallogr. -1995. -**210**. -P. 295—297.
99. Crennell S.J., Cheetham A.K., Kaduk J.A., Jarman R.H. // J. Mater. Chem. -1991. -**1**. -P. 297, 298.
100. Воронкова В.И. // Кристаллография. -1994. -**39**. -С. 430—433.
101. Mayo S.C., Thomas P.A., Teat S.J. et al. // Acta Crystallogr. Sec. B. -1994. -**50**. -P. 655—662.
102. Northrup P.A., Parise J.B., Cheng L.K. et al. // Chem. Mater. -1994. -**6**. -P. 434—440.
103. Almgren J., Streltsov V.A., Sobolev A.N., Albertsson J. // Acta Crystallogr. Sec. B. -1999. -**55**. -P. 712—720.
104. Protas J., Marnier G., Boulanger B., Menaert B. // Acta Crystallogr. Sec. C. -1989. -**45**. -P. 1123—1125.
105. Abrabri M., Rafiq M., Larbot A., Durand J. // J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. -1995. -**92**. -P. 104—119.
106. Crennell S.J., Cheetham A.K., Jarman R.H. et al. // J. Mater. Chem. -1992. -**2**. -P. 383—386.
107. Crennell S.J., Cheetham A.K., Kaduk J.A., Jarman R.H. // Ibid. -1992. -**2**. -P. 785—792.
108. Мартыненко Е.Н., Якубович О.В., Симонов М.А., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. -1979. -**264**. -С. 875—878.
109. Белоконова Е.Л., Якубович О.В., Цирельсон В.Г., Урусов В.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы -1990. -**26**, № 3. -С. 595—601.
110. Слободяник М.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И., Капиук А.А. // Журн. неорган. химии -1991. -**36**. -С. 1390—1392.
111. Словохотова О.Л., Илюшин Н.С., Триодина Н.С. и др. // Журн. структур. химии. -1991. -**32**, № 2. -С. 103—109.
112. Kirkby S.J., Lough A.J., Ozin G.A. // Z. Kristallogr. -1996. -**210**. -P. 956.
113. Harrison W.T.A., Phillips M.L.F., Stucky G.D. // Chem. Mater. -1995. -**7**. -P. 1849—1856.
114. Babaryk A.A., Zatonvsky I.V., Baumer V.N. et al. // J. Solid State Chem. -2007. -**180**. -P. 1990—1997.
115. Rangan K.K., Verbaere A., Gopalakrishnan J. // Mater. Res. Bull. -1998. -**33**. -P. 395—399.
116. Babaryk A.A., Zatonvsky I.V., Baumer V.N. et al. // Acta Crystallogr. Sec. C. -2006. -**62**. -P. i91—i93.
117. Peuchert U., Bohaty L., Schreuer J. // Acta Crystallogr. Sec. C. -1997. -**53**. -P. 11—14.
118. Favard J-F., Verbaere A., Piffard Y., Tourmoux M. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. -1994. -**31**. -P. 995—1008.
119. Belokoneva E.L., Knight K.S., David W.I.F., Mill B.V. // J. Phys.: Condens. Matter. -1997. -**9**. -P. 3833—3851.
120. Белоконова Е.Л., Долгушин Ф.М., Антипин М.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. -1993. -**38**. -С. 631—636.
121. Белоконова Е.Л., Долгушин Ф.М., Антипин М.Ю. и др. // Там же. -1994. -**39**. -С. 1080—1086.

122. Белоконева Е.Л., Милль Б.В. // Там же. -1994. -**39**. -С. 363—369.
123. Белоконева Е.Л., Милль Б.В. // Там же. -1996. -**41**. -С. 739—746.
124. Satyanarayan M.N., Deepthy A.N., Bhat H.L. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. -1999. -**24**. -P. 103—189.
125. Baumert J.C., Schellenberg F.M., Lenth W. et al. // Appl. Phys. Lett. -1987. -**51**. -P. 2192—2194.
126. Zhang J., Wang J., Ge B. et al. // J. Crystal Growth. -2004. -**267**. -P. 517—521.
127. Jaque D., Romero J.J., Huang Y., Luo Z.D. // Appl. Optics. -2002. -**41**. -P. 6394—6398.
128. Fragemann A., Pasiskevicius V., Laurell F. // Opt. Lett. -2005. -**30**. -P. 2296—2298.
129. Fragemann A., Pasiskevicius V., Laurell F. // Opt. Expr. -2005. -**13**. -P. 6482—6489.
130. Fragemann A., Pasiskevicius V., Karlsson G., Laurell F. // Ibid. -2003. -**11**. -P. 1297—1302.
131. Fragemann A., Pasiskevicius V., Laurell F. // Appl. Phys. Lett. -2004. -**85**. -P. 375—377.
132. Fragemann A., Pasiskevicius V., Nordborg J. et al. // Ibid. -2003. -**83**. -P. 3090—3092.
133. Petrov V., Noack F., Rotermund F. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -2003. -**42**. -L1327—L1329.
134. Pasiskevicius V., Fragemann A., Laurell F. et al. // Appl. Phys. Lett. -2003. -**82**. -P. 325—327.
135. Canalias C., Pasiskevicius V., Fragemann A., Laurell F. // Ibid. -2003. -**83**. -P. 734—736.
136. Pelton M., Marsden P., Ljunggren D. et al. // Opt. Expr. -2004. -**12**. -P. 3573—3580.
137. Wittborn J., Canalias C., Rao K.V. et al. // Appl. Phys. Lett. -2002. -**80**. -P. 1622—1624.
138. Canalias C., Hirohashi J., Pasiskevicius V., Laurell F. // J. Appl. Phys. -2005. -**97**. -P. 124105.
139. Canalias C., Pasiskevicius V., Clemens R., Laurell F. // Appl. Phys. Lett. -2003. -**82**. -P. 4233—4235.
140. Canalias C., Pasiskevicius V., Fokine M., Laurell F. // Ibid. -2005. -**86**. -P. 181105.
141. Canalias C. Doct. Thes. Laser Phys. and Quantum Optics Royal Inst. of Technology. -Stockholm, 2005.
142. Fragemann C. Doct. Thes. Laser Phys. and Quantum Optics Royal Inst. of Technology. -Stockholm, 2005.
143. Roth M., Angert N., Tseitlin M. et al. // Optical Materials -2001. -**16**. -P. 131—136.
144. Калесникас В.А., Павлова Н.И., Рез И.С., Грузас И.П. // Литов. физ. сб. -1982. -**22**. -С. 87—90.
145. Яновский В.К., Воронкова В.И., Леонов А.П., Стефанович С.Ю. // Физика тв. тела. -1985. -**27**. -С. 2516—2119.
146. Леонов А.П., Воронкова В.И., Стефанович С.Ю., Яновский В.К. // Письма в ЖЭТФ. -1985. -**11**. -С. 85.
147. Jiang Q., Lovejoy A., Thomas P.A. et al. // Appl. Phys. -2000. -**33**. -P. 2831—2836.
148. Шалдин Ю.В., Матястик С., Рабаданов М.Х. и др. // Физика тв. тела. -2006. -**48**. -С. 858—863.
149. Воронкова В.И., Яновский В.К., Леонтьева И.Н. и др. // Неорган. материалы. -2004. -**40**, № 12. -С. 1505—1507.
150. Якубович О.В., Масса В., Демьянец Л.Н., Урусов В.С. // Докл. АН России. Сер. Физ. -1999. -**367**, № 6. -С. 753—759.
151. Gopalakrishnan J., Rangan K.K., Prasad B.R., Subramanian S.K. // J. Solid State Chem. -1994. -**111**. -P. 41—47.
152. Суханов М.В., Петьков В.И., Куражковская В.С., Еремин Н.Н. // Журн. неорган. химии. -2006. -**51**. -С. 773—779.
153. Ben Amara M., Dabbabi // Acta Crystallogr. Sec. C. -1987. -**43**. -P. 616—618.
154. Zatovsky I.V., Terebilenko K.V., Slobodyanik N.S. et al. // J. Solid State Chem. -2006. -**179**. -P. 3565—3570.