

На правах рукописи



КОРОТКОВ АНТОН СЕРГЕЕВИЧ

**МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ**

01.04.07 Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук**

Барнаул – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физики полупроводников
им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук, доцент
Атучин Виктор Валерьевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
Попов Валерий Андреевич

кандидат физико-математических наук
Пугачев Алексей Маркович

Ведущая организация:

Тюменский государственный университет

Защита состоится «25» ноября 2010 года в 11.00 час. на заседании диссертационного совета
Д 212.004.04 Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова по
адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Алтайского государственного технического
университета.

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат физико-
математических наук



Романенко В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из фундаментальных проблем материаловедения является разработка универсальных методов прогнозирования структуры и свойств кристалла на основе его химического состава. Универсальность предполагает прежде всего независимость метода предсказания от химического состава кристалла. Обычно прогнозирование структурных мотивов связано с определенным классом химических соединений, в частности, для боратов это одни стехиометрические соотношения (числа анионов к катионам, индивидуальное для каждого из координационных чисел катиона), для фосфатов – другие и так далее [1-3]. До настоящего времени прогноз, в большинстве случаев, делался на основе подобия химических составов (например, KTiOPO_4 , KTiOAsO_4 , CsTiOPO_4 [4] – обладающих схожими структурными и химическими свойствами), что, естественно, ограничивало возможности прогноза стехиометрией определенного состава. Предсказание же физических свойств (рефракции, ширины запрещенной зоны) являлось так же индивидуализированным для различных химических классов кристаллов: оксидов, халькогенидов, галогенидов и других. Например, наиболее известные классические труды Шэннона и Бацанова по оксидным кристаллам касаются прогноза (расчетов) молекулярных рефракций, но не показателя преломления кристалла – величины, являющейся наиболее востребованной характеристикой для практических приложений. [5, 6].

В материаловедении кристаллических сред можно выделить три основных необходимых составляющих прогнозирования:

1. Прогноз возможности существования кристалла как химического соединения;
2. Прогноз структуры кристалла;
3. Прогноз физических свойств.

Несмотря на ключевую исходную роль первой составляющей прогноза, ее решение до сих пор не найдено как в рамках кристаллохимии, так и термодинамики. Поэтому в настоящей работе рассматривается прогнозирование структуры и физических свойств кристаллов уже известных соединений. Согласно теореме Нетер набор физических свойств и структура кристаллов однозначно взаимосвязаны [7, 8]. Тем не менее, сам прогноз точечной группы симметрии кристалла в общем случае является не менее сложным, чем вопрос о самой возможности существования кристалла. Поэтому в настоящей работе основное внимание уделено прогнозированию структурных мотивов кристаллической решетки кристаллов – пространственных ансамблей катионных полиэдров (каркасы, слои, цепочки, изолированные кластеры). В рамках традиционного подхода для установления типа кристаллической структуры соединения как минимум необходим реальный синтез монофазных образцов и проведение рентгеноструктурного анализа. Экспериментальное определение физических параметров нового

соединения возможно, как правило, лишь после получения монокристаллов достаточно больших размеров ($\sim 1\text{см}^3$), с высокой однородностью состава и низкой дефектностью, что сопряжено со значительными технологическими трудностями. Применение методов прогнозирования позволяет существенно ограничить число перспективных материалов и таким образом существенно снизить объем последующих экспериментальных исследований новых кристаллических сред.

В настоящей работе разработаны методики прогнозирования, позволяющие предсказывать расчетным путем ряд оптических характеристик (показатель преломления, ширину запрещенной зоны, диапазон прозрачности, нелинейную оптическую восприимчивость второго порядка) произвольного по химическому и стехиометрическому составу неорганического соединения, включая смешанные кристаллы. Прогноз оптических свойств кристаллов осуществляется на основе известных электронных поляризуемостей и радиусов ионов элементов (по системе Шеннона), составляющих сложный неорганический кристалл. Объектом прогнозирования избраны сложные оксидные кристаллы.

В настоящей работе прогнозирование структурных и физических свойств новых соединений осуществляется феноменологически на основе анализа имеющегося массива данных по свойствам уже изученных соединений. Ввиду необходимости обработки выборки значительного объема необходимо отметить еще один известный подход в прогнозировании – нейросетевой метод. Структура вещества и его физические свойства являются сложными, зачастую неявными функциями параметров атомов, составляющих химическое соединения: заряда ядра, числа электронных слоев, количества их электронов и т.д. [9-10]. Нейросети - это перспективный путь поиска решения неявных сложных функциональных зависимостей в больших массивах данных [11]. Однако, несмотря на довольно высокую эффективность нейросетевых алгоритмов (достоверность прогнозов может составлять 80-90%), они обладают существенным недостатком – «непрозрачностью» методики. Фиксируются входные параметры (свойства составляющих соединения элементов) и выходные (параметр структуры или физическое свойство). Сама же взаимосвязь входов и выходов остается неизвестной. В настоящей же работе преследуется цель создания универсальных методик, доступных для работы среднестатистическому специалисту, когда все необходимые для расчетов данные имеются пред ним в компактном и удобном виде (без привлечения сторонних и не всегда доступных баз данных).

Применительно к неорганическим веществам особый интерес представляют разработка методов поиска новых материалов с кристаллической структурой без центра симметрии, принципиально пригодных для преобразования оптических частот (нелинейно-оптические материалы). В настоящее время нет методики, позволяющей выделять группы еще не полученных

кристаллов с повышенной вероятностью формирования ацентричной структуры. Полная совокупность требований к нелинейно-оптическим материалам весьма обширна и зависит от конкретной области применения кристалла. В связи с этим только некоторые известные ацентричные кристаллы нашли широкое применение в лазерных системах [12]. Принципиально важны следующие характеристики нелинейно-оптических материалов: 1) отсутствие центра инверсии кристаллической решетки; 2) высокое значение нелинейной оптической восприимчивости второго порядка $\chi^{(2)}$; 3) широкий спектральный диапазон оптической прозрачности. При дизайне новых нелинейно-оптических материалов прогноз перечисленных характеристик должен быть рассмотрен в первую очередь. Таким образом, важной составляющей данной задачи является выявление многокомпонентных соединений с предельными оптическими параметрами, в частности, кристаллов с наиболее высоким уровнем $\chi^{(2)}$, или материалов, обладающих прозрачностью в УФ диапазоне спектра.

Цель и задачи исследования. Цель работы – разработка универсальных методов прогнозирования структурных мотивов и оптических свойств кристаллов многокомпонентных оксидных соединений.

Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи:**

1. Определение связи структурных мотивов (фундаментальных строительных блоков, пространственных типов координационных полиэдров) со стехиометрическим составом оксидных кристаллов.
2. Определение распространенности (частот встречаемости) известных ацентричных оксидных кристаллов в зависимости от их стехиометрического состава и кристаллической системы;
3. Разработка методов прогноза (расчета) усредненного показателя преломления многокомпонентного кристалла по его химическому составу;
4. Установление численных корреляций величины показателя преломления с такими оптическими характеристиками кристалла, как нелинейная оптическая восприимчивость второго порядка (χ^2), ширина запрещенной зоны (E_g), УФ ($\lambda_{УФ}$) и ИК ($\lambda_{ИК}$) границы области прозрачности.
5. Экспериментальное определение уровня нелинейной оптической восприимчивости ряда малоизученных сложных оксидов.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Структурные мотивы (пространственные ансамбли координационных полиэдров) могут быть предсказаны исходя из стехиометрического состава соединения и координационных чисел составляющих его ионов.

2. Частоты встречаемости ацентричных кристаллов находятся в сильной зависимости от стехиометрического состава вещества.

3. Усредненный показатель преломления многокомпонентного неорганического кристалла может быть рассчитан на основе его химической формулы, ионных радиусов и поляризуемостей составляющих соединение ионов.

4. Уровень квадратичной нелинейной оптической восприимчивости, ширина запрещенной зоны и диапазон прозрачности кристалла могут быть оценены по его усредненному показателю преломления.

Методы исследования.

Основная часть работы выполнена путем анализа, систематизации и уточнения опубликованной ранее информации о кристаллической структуре и физических характеристиках многокомпонентных неорганических кристаллов, проведения соответствующих расчетов и построения корреляций состав-структура-свойство. В основном рассматривались оксидные материалы как наиболее изученные, распространенные в природе и широко используемые. Нелинейно-оптические свойства ряда простых и сложных оксидных химических соединений были оценены по экспериментальной порошковой методике Курца-Перри с использованием импульсного Nd-YAG лазера ($\lambda = 1.064$ мкм).

Достоверность результатов, выводов и положений диссертационной работы обеспечивается следующими факторами: а) построение корреляций «структура–свойство» для кристаллов неорганических соединений проводилось только при известном структурном факторе расходимости $R < 0.1$; б) систематизация имеющихся данных о показателях преломления кристаллов рассматривалась только при результатах измерений, выполненные с точностью не хуже 10^{-3} ; в) в ходе оценки уровня $\chi^{(2)}$ по методу Курца-Перри производилось эталонирование путем сопоставления интенсивности второй гармоники в измеряемом кристалле и порошковых препаратах $\alpha\text{-SiO}_2$, LiB_3O_5 и KTiOPO_4 , нелинейные свойства которых хорошо известны; г) соответствием полученных в работе результатов общим представлениям современной кристаллофизики и структурной химии; д) качественным и количественным согласием результатов настоящей работы и новых экспериментальных данных других авторов, полученных независимо.

Личный вклад соискателя. Диссертация является обобщением работ автора по анализу особенностей кристаллических структур и оптических свойств ацентричных оксидов за период с 2004 по 2010 год. В исследованиях, представленных в диссертации, соискателю принадлежит постановка научных задач; сбор, анализ и систематизация литературных данных, расчет и построение моделей, проведение эксперимента по оценке уровня нелинейной оптической

восприимчивости. Экспериментальная часть работы, связанная с измерением нелинейно-оптических свойств ряда оксидов, проводилась в ИФП СО РАН.

Научная новизна.

1. Впервые определены частоты встречаемости трех и четырех элементных ацентричных неорганических кристаллов в зависимости от их стехиометрического состава.

2. Выявлены статистические распределения, связывающие тип доминирующих структурных мотивов (фундаментальные строительные блоки, пространственные ансамбли координационных полиэдров) с химическим составом бор-, ниобий-, тантал-, титан- и висмут-содержащих оксидных кристаллов (стехиометрия состава, координационные числа катионов).

3. Предложен метод прогнозного расчета усредненного показателя преломления и кристаллографической плотности многокомпонентного оксидного кристалла на основе знания его химической формулы, атомных весов, ионных рефракций и радиусов составляющих соединения ионов.

4. Найдены полуколичественные зависимости ширины запрещенной зоны, оптической нелинейной восприимчивости второго порядка и границ области прозрачности неорганического кристалла от его усредненного показателя преломления.

Практическая значимость.

1. Применение найденных статистических распределений (зависимости частот встречаемости ацентричных кристаллов от стехиометрического состава) повышает эффективность поиска новых ацентричных материалов, проявляющих нелинейно-оптические эффекты.

2. Предложенные корреляции «химический состав – кристаллическая структура» позволяют предсказать (получить оценку) особенности кристаллической структуры еще неизученного сложного неорганического кристалла.

3. Выявленные корреляции «химический состав - оптическое свойство» позволяют выделить химические составы с требуемым диапазоном оптических характеристик.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы представлялись, докладывались и обсуждались на международных и Всероссийских конференциях. International Conference on Lasers, Applications, and Technologies, LAT-2005, and International School for Young Scientists, ICONO/LAT-SYS-2005, 11-15 мая 2005, С-Петербург, Россия. VIII Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», 23-28 июня 2005, Барнаул, Россия. The 3rd Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-3) Oct. 16-19 2005, Beijing, China. International Young Scientists School-Workshop on Actual Problems in Physics, Technology and Innovation (YouthPhys'05), 6-8 December 2005, Tomsk, Russia. Third International Conference on Laser Optics for Young Scientists LOYS-2006, 26-30 июня 2006, С-Петербург, Россия.

X школа-семинар "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах" (ЭДС-2006), 9-12 октября 2006, Барнаул, Россия. Восьмой международный школа-семинар по электронным приборам и материалам, 1-5 июля 2007, Эрлагол (р.Алтай), Россия. VIII International conference "Atomic and Molecular Pulsed Lasers 2007", 10-14 September 2007, Tomsk, Russia. Одинадцатая международная конференция "Физика диэлектриков", 3-7 июня 2008, Санкт-Петербург, Россия. VIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, 9-14 июня 2008, Санкт-Петербург, Россия. 9th International workshop and tutorials on electron devices and materials, 1-5 July 2008, Erlagol (Altai), Russia. XI Международная конференция "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы", 25-29 мая 2009, Ульяновск, Россия.

Публикации. Материалы диссертации с требуемой полнотой изложены Коротковым А.С. в 21 научном труде, среди которых 11 статей в рецензируемых научных журналах (6 – в иностранных), 10 работ в материалах международных и всероссийских конференций. Из них 18 статей опубликовано в рецензируемых научных журналах и трудах конференций, определенных Высшей аттестационной комиссией для опубликования материалов кандидатских диссертаций.

Структура, содержание и объём диссертации. Диссертация состоит из пяти глав, заключения и библиографического списка. В первой главе приведен обзор литературы по избранной тематике и обоснована актуальность данной работы; во второй – проведен анализ и систематизация особенностей кристаллических структур известных оксидных кристаллов и их связь с химическим составом; в третьей рассмотрена проблема прогноза ацентричности кристаллической структуры на основе стехиометрической формулы соединения; в четвертой – приведены корреляции химический состав - физическое свойство для широкого класса неорганических кристаллов; пятая часть посвящена экспериментальному измерению уровня оптической нелинейности ряда сложных ацентричных оксидных кристаллов.

Работа изложена на 139 страницах, включая 32 рисунка, 18 таблиц и списка библиографических источников из 114 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе обоснована актуальность темы диссертации и определена основная цель работы. Сформулированы защищаемые положения, научная новизна и практическая ценность работы. Представлен литературный обзор, основные физические эффекты, используемые в нелинейной оптике, определены основные требования, предъявляемые к оптическим материалам.

Во второй главе рассмотрены характерные особенности кристаллических структур известных бор-, ниобий-, тантал-, титан- и висмут-содержащих оксидных соединений. Всего было проанализировано 103 ниобий- и тантал-, 51 титан-, 42 висмут- и 43 бор-содержащих кристалла [2А, 4А-7А, 9А]. В качестве структурных мотивов рассмотрены фундаментальные строительные

блоки (ФСБ) - минимальные транслируемые в трех измерениях структурные фрагменты, состоящие из одного (простой ФСБ) или нескольких связанных химическими связями координационных полиэдров. Трансляция ФСБ в одном, двух или трех измерениях представляет собой пространственный ансамбль координационных полиэдров (ПАКП). Анализ распространенности определенных типов ПАКП в зависимости от химического состава кристаллов обнаружил их зависимость от координационных чисел катионов и соотношения между числом анионов и катионов в химической формуле соединения [8А, 13А].

Число измерений, в которых простираются химические связи, определяет тип гетеродесмичности кристаллической структуры (тип пространственного ансамбля координационного полиэдра): каркасный, слоистый, цепочечный и островковый (простой). Вышеперечисленные типы ПАКП представлены на рисунке 1.

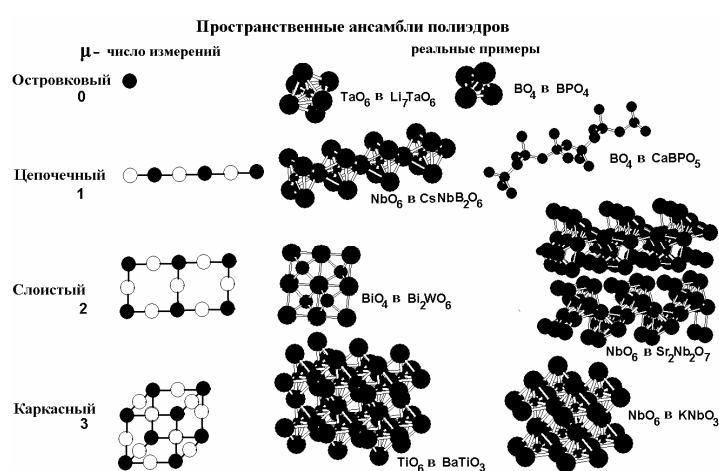


Рис. 1 Типы пространственных ансамблей координационных полиэдров.

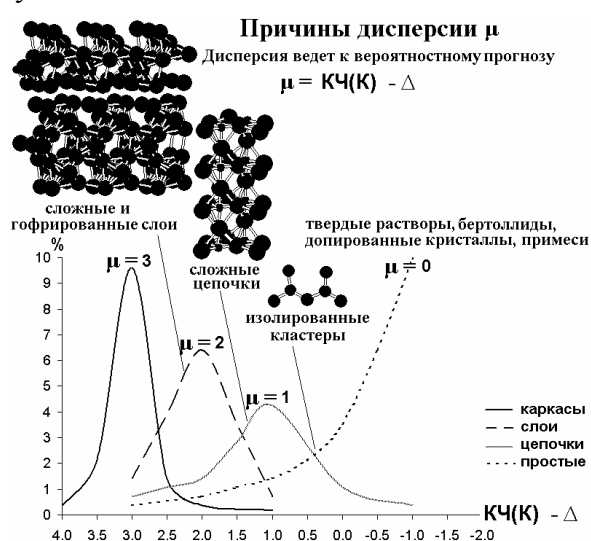


Рис.2. График распределения мерности пространственных ансамблей в зависимости от значения $KЧ - \Delta$.

Наиболее вероятный тип пространственного ансамбля координационного полиэдра выбранного катиона в химической формуле задается параметром μ (мерность), определяемым с помощью формулы $\mu = KЧ - \Delta$, где μ – мерность пространственного ансамбля ($\mu = 3$ для каркасных ансамблей, 2 для слоистых, 1 для цепочечных, 0 для островковых), $KЧ$ – координационное число выбранного катиона, $\Delta = m_A / m_K$ – отношение стехиометрических коэффициентов аниона и катиона. Необходимо отметить, что применительно к реальным примерам, разность $KЧ - \Delta$ может иметь дробное и даже отрицательное значение. Определенному диапазону значений параметра $KЧ - \Delta$ отвечает своя мерность μ , как видно из кривых на Рис.2.

Совместное применение графика и формулы позволяет указать наиболее вероятный тип ПАКП для каждого из катионов в химической кристалла. Например, ниобат стронция $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: $KЧ(\text{Nb}) = 6$, $\Delta_{\text{Nb}} = n(\text{O})/n(\text{Nb}) = 7/2 = 3.5$, тогда $\mu = 6 - 3.5 = 2.5$, что с большей вероятностью

указывает на сложнослоистую формацию. И первое и второе предположение имеют место быть – в реальной структуре ниобата стронция ниобий- кислородные октаэдры действительно образуют сложно-гофрированные слои, а решетка имеет орторомбическую сингонию группы $mm2$ с параметрами $a = 3.965$, $b = 26.67$, $c = 5.706 \text{ \AA}$. Благодаря такой сильной анизотропии кристалл является двуосным с величиной двулучепреломления $\Delta = 0.013$. Однако, в ряде случаев выраженная слоистость осложняет дальнейшую обработку монокристаллов для получения срезов приемлемого оптического качества [17А].

В третьей главе рассмотрена проблема прогнозирования ацентричности кристаллической структуры. Основной трудностью получения новых ацентричных материалов является их невысокая распространенность в природе. В литературе приводятся различные оценки распространенности всей совокупности ацентричных неорганических кристаллов – от 15 до 30%.

Таблица 1. Распределение ацентричных кристаллов по стехиометрическим составам

Стехиометрия	Всего	% ¹	Стехиометрия	Всего	%
AB ₃ X ₄	173	45	ABX ₅	256	18
ABCX ₅	409	41	A ₂ X ₃	653	16
ABC ₂ X ₄	271	39	AB ₂ X ₃	313	16
ABCX ₄	486	36	ABX ₃	3137	16
AB ₃ X ₃	174	32	AB ₂ X ₆	1039	15
ABX ₂	960	30	AB ₂ C ₂ X ₆	146	12
AB ₄ X ₄	87	26	ABC ₃ X ₆	93	12
ABCX ₆	110	26	ABX ₆	310	12
ABX ₄	1479	25	AB ₄ X ₆	83	8
A ₂ B ₂ X ₅	201	25	ABC ₂ X ₅	346	8
AB ₃ X ₆	354	24	AB ₂ X ₂	343	7
ABX	296	24	AB ₂ X ₄	3309	7
AB ₃ X ₅	151	21	ABC ₂ X ₆	981	7
ABCX ₃	89	19	A ₂ B ₃ X ₄	95	5
AB ₂ X ₅	449	18	AB ₂ C ₃ X ₆	179	1

¹процент ацентричных кристаллов.

Однако это усредненные оценки, не учитывающие крайне неравномерное распределение ацентричных веществ в зависимости от их химического состава. В настоящей главе представлены результаты детального анализа частот встречаемости трех и четырехэлементных веществ в зависимости от стехиометрического состава химических соединений [1А, 3А, 10А]. В таблице 1 продемонстрировано влияние стехиометрического состава химических соединений на вероятность образования ацентричного кристалла. В зависимости от состава доля ацентричных кристаллов колеблется от 1 до 45%. Для выборки из 39 стехиометрических составов видна сильная зависимость проявления у вещества ацентричной структуры от стехиометрического состава и ее неявный вид.

В четвертой главе рассмотрены корреляции «состав-свойство». Предложен оригинальный аддитивный метод расчета усредненного показателя преломления кристалла по его химической

формуле без знания кристаллографической плотности вещества. Показано, что усредненный показатель преломления сложного соединения может быть рассчитан по аддитивной схеме: $n(\text{сложного соединения}) = \sum k_i n_i$, где n_i – показатель преломления простого (бинарного) оксида, k_i – его мольная доля в химической формуле. Отличие от известных традиционных схем состоит в том, что используются не атомные свойства (поляризуемости), а свойства простых химических соединений (показатель преломления). Средняя погрешность такой методики составляет всего 5%, что заметно меньше погрешности расчета показателя преломления по традиционной схеме с использованием поляризуемостей составляющих соединения атомов (погрешность 8-10%) [12А, 16А, 21А].

Таблица 2. Усредненные показатели преломления простых оксидов (для $\lambda_D = 589$ нм).

№	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a				1b	2b	3b	4b	5b	6b
II	Li ⁺ 1.637	Be ²⁺ 1.724	H ₂ O 1.333										B ³⁺ 1.458	C ⁴⁺ 1.36	N ⁵⁺ 1.45		
III	Na ⁺ 1.57	Mg ²⁺ 1.736											Al ³⁺ 1.765	Si ⁴⁺ 1.547	P ⁵⁺ 1.40	S ⁶⁺ 1.38	
IV	K ⁺ 1.41	Ca ²⁺ 1.840	Sc ³⁺ 1.994	Ti ⁴⁺ 2.538	V ⁵⁺ 2.513	Cr ³⁺ 2.483 Cr ⁶⁺ 1.64	Mn ²⁺ 2.15 Mn ³⁺ 2.32 Fe ³⁺ 2.62 Mn ⁷⁺ 1.66	Fe ²⁺ 2.32	Co ²⁺ 2.30	Ni ²⁺ 2.39	Cu ⁺ 2.67 Cu ²⁺ 2.63	Zn ²⁺ 2.013	Ga ³⁺ 1.86	Ge ⁴⁺ 1.708	As ³⁺ 1.799 As ⁵⁺ 1.60	Se ⁴⁺ 1.63 Se ⁶⁺ 1.67	
V	Rb ⁺ 1.44	Sr ²⁺ 1.871	Y ³⁺ 1.912	Zr ⁴⁺ 2.173	Nb ⁵⁺ 2.59	Mo ⁴⁺ 2.30 Mo ⁶⁺ 1.93	Tc ⁴⁺ 2.36 Tc ⁷⁺ 1.65	Ru ⁴⁺ 2.10	Rh ³⁺ 2.12 ² Rh ⁴⁺ 2.11	Pd ²⁺ 1.95 Pd ⁴⁺ 2.11	Ag ⁺ 2.01	Cd ²⁺ 2.65	In ³⁺ 2.08	Sn ²⁺ 2.8 Sn ⁴⁺ 2.033	Sb ³⁺ 2.087 Sb ⁵⁺ 2.14	Te ⁴⁺ 2.326	
VI	Cs ⁺ 1.67	Ba ²⁺ 1.984	La ³⁺ 2.03	Hf ⁴⁺ 2.33	Ta ⁵⁺ 2.59	W ⁶⁺ 2.01	Re ⁷⁺ 1.75	Os ⁴⁺ 2.12	Ir ⁴⁺ 2.11	Pt ²⁺ 2.00 Pt ⁴⁺ 1.97	Au ³⁺ 2.36	Hg ²⁺ 2.507	Tl ⁺ 2.36* Tl ³⁺ 1.93	Pb ²⁺ 2.622 Pb ⁴⁺ 2.30	Bi ³⁺ 2.672		
Ln				Ce ³⁺ 1.89	Pr ³⁺ 1.93	Nd ³⁺ 1.92	Sm ³⁺ 2.086	Eu ³⁺ 1.969	Gd ³⁺ 1.96	Tb ³⁺ 1.96	Dy ³⁺ 1.976	Ho ³⁺ 1.960	Er ³⁺ 1.959	Tm ³⁺ 1.950	Yb ³⁺ 1.947	Lu ³⁺ 1.935	
Act				Th ⁴⁺ 2.111	Pa ⁴⁺ 2.28	U ⁴⁺ 2.39											

В таблице 2 приведены известные и рассчитанные в настоящей работе усредненные показатели преломления (для D-линии натрия $\lambda_D = 589$ нм) простых оксидов периодической таблицы химических элементов. Для ряда оксидов показатели преломления были вычислены или по аддитивной схеме, исходя из известных показателей преломления сложных оксидов на их основе (в таблице помечены жирным шрифтом), или, в случае отсутствия сложных соединений (например, для оксидов технеция), – по методу рефракций, описанному ниже. В таблице, таким образом, заполнены пустые места, так как не для всех простых оксидов были известны показатели преломления, и она может также служить удобным справочным пособием, в котором впервые в

наглядном и компактном виде представлены показатели преломления простых оксидов для разнообразных состояний окисления элементов.

Усредненный показатель преломления произвольного сложного соединения также может быть рассчитан методом рефракций с использованием поляризуемостей и радиусов составляющих соединение ионов с помощью выражения, полученного в настоящей работе на основе формулы Лоренц-Лорентца:

$$n = \sqrt{\frac{1+2\Delta}{1-\Delta}}, \quad \Delta = \frac{3}{4\rho} \frac{1.667k \sum l_i r_i}{\sum l_i R_i^3} = 0.2 \frac{\sum l_i r_i}{\sum l_i R_i^3}.$$

здесь l_i – стехиометрическое число иона в химической формуле, r_i – кристаллическая ионная рефракция химического элемента, R_i – кристаллический ионный радиус элемента. В классическом варианте формула Лоренц-Лорентца позволяет оценить показатель преломления только при известной плотности соединения. Однако, используя выражение для рентгенографической

плотности вещества $r = \frac{1.667zM}{V}$, можно оценить объем одной формульной единицы кристалла в

виде $\frac{V}{Z} = \frac{\sum l_i v_i}{k}$. Здесь V – объем элементарной ячейки (Å^3), Z – число формульных единиц, l_i – стехиометрическое число иона, v_i – объем иона (Å^3), k – коэффициент заполнения элементарной ячейки (для оксидов среднее значение $k = 0.47$). Ценность данного выражения состоит в возможности расчета усредненного показателя преломления произвольного по химическому составу кристалла без знания его кристаллической структуры и показателей преломления составляющих его простых веществ. Все три методики расчета показателя преломления – по классической схеме ионных рефракций, усовершенствованной схеме ионных рефракция без знания плотности вещества и по аддитивной схеме были проверены на массиве данных для 125 оксидных кристаллов и показали средние относительные погрешности вычислений 7.7, 8.5 и 4.9% соответственно.

На массиве данных из 86 кристаллов (оксидов, халькогенидов, галогенидов, нитридов, фосфидов, арсенидов, антимонидов) показано существование корреляций ширины запрещенной зоны (E_g), оптической нелинейной восприимчивости второго порядка (χ^2), УФ ($\lambda_{\text{УФ}}$) и ИК ($\lambda_{\text{ИК}}$) краев поглощения со средним показателем преломления вещества в виде $Y \approx an^b$, где Y – одно из вышеперечисленных свойств, n – усредненный показатель преломления, a и b – константы. Значения констант и их погрешности приведены в Таблице 3. Достаточно значительные погрешности в определении констант a и b связаны с двумя основными факторами: погрешностями самих методик определения материальных констант и рассмотрением зависимостей оптических свойств лишь от одного параметра – показателя преломления, тогда как

вполне очевидно, что оптические свойства кристаллов являются сложными функциями, зависящими от многих параметров. В частности, реальная погрешность порошковой методики Курца- Перри при определении нелинейных восприимчивостей второго порядка составляет не менее 30%, а в ряде случаев опубликованные значения нелинейной оптической восприимчивости для некоторых кристаллов различаются в 3-4 раза.

Таблица 3. Значение параметров степенной зависимости $y = an^b$, для рассматриваемых оптических свойств

Свойство	E_g , эВ	$\chi^{(2)}$, пм/В	$\lambda_{УФ}$, мкм	$\lambda_{ИК}$, мкм
a	24.5±1.4	0.06±0.03	0.06±0.01	1.4±0.3
b	-2.4±0.1	6.2±0.6	2.4±0.2	2.1±0.2

Таким образом, сфера приложения полученных корреляций - полуколичественный расчет оптических характеристик. С другой стороны несомненна ценность полученных соотношений, определяемая простотой методики оценки, а также указывающая на универсальный характер показателя преломления вещества. Универсальность, по-видимому, определяется тем, что указанный физический параметр обусловлен поляризуемостями составляющих соединение атомов (ионов), которые предопределяют и остальные рассмотренные оптические характеристики кристаллов [14А, 15А, 19А, 20А].

На основе полученных зависимостей были найдены химические формулы известных трехэлементных оксидов (44 химических соединений), для которых ожидаются предельные оптические свойства. Так, максимально высокими оптическими свойствами обладают сложные соединения с высокой долей тяжелых d и p металлов (висмут, ниобий, железо, титан и т.д.) в химической формуле, а минимальными, но с другой стороны обладающими высокой прозрачностью в УФ диапазоне – соединения с высокой долей неметаллов (бор, фосфор, мышьяк) [18А].

Пятая глава посвящена экспериментальному определению величины квадратичной нелинейной оптической восприимчивости $\chi^{(2)}$ для 20 оксидных кристаллов по порошковой методике. Измерения проводились на $\lambda = 1.06$ мкм, при импульсной плотности мощности накачки ~ 400 МВт/см² и длительности импульсов ~ 1 нс. Для сравнительных измерений в качестве эталонов применялись порошковые образцы α -SiO₂, LiB₃O₅ (LBO) и KTiOPO₄ (КТР), для которых величина $\chi^{(2)}$ хорошо известна.

Измерения производились для фракции с размером частиц 50-100 микрон, которая выделялась после размолла методом просеивания. Для 7 соединений значения нелинейной оптической восприимчивости второго порядка установлено впервые – Таблица 5 [10А, 11А]. Экспериментально измеренные величины $\chi^{(2)}$ удовлетворительно согласуются с результатами

предварительных расчетов и служат подтверждением разработанных методик расчетов оптических параметров сложных кристаллов. Хорошее соответствие наблюдается также для измеренных и рассчитанных по аддитивной схеме показателей преломления. Кроме того, в таблице в последних трех столбцах представлены рассчитанные ширина запрещенной зоны и диапазон прозрачности.

Таблица 5. Экспериментальные, литературные и рассчитанные значения оптических характеристик для ряда оксидов

Вещество	$I/I(\text{SiO}_2)^1$	$\chi_{\text{эксп}}^{(2)2}$	$\chi_{\text{лит}}^{(2)3}$	$\chi_{\text{расч}}^{(2)4}$	$n_{\text{расч}}^5$	$n_{\text{эксп}}$	$E_g, \text{эВ}$	$\lambda_{\text{УФ}}, \mu\text{м}$	$\lambda_{\text{ИК}}, \mu\text{м}$
SiO ₂	1	0.4	0.4	0.4	1.55	1.55	8.4	0.19	2.6
Rb ₂ Mo ₂ O ₇	0.4	0.2	0.2	1.1	1.77	-	6.4	0.25	3.7
CsLiMoO ₄	8	1.0	2.0	1.2	1.79	-	6.2	0.26	3.9
LiIO ₃	120	4.0	4.5	1.3	1.82	1.84	6.0	0.26	4.0
CsLiWO ₄	10	1.2	2.2	1.4	1.83	-	6.0	0.27	4.1
KTiOPO ₄	40	2.3	2.3	1.5	1.86	1.81	5.8	0.28	4.3
Gd ₂ (MoO ₄) ₃	8	1.0	2.5	2.0	1.94	1.87	5.3	0.30	4.8
Tb ₂ (MoO ₄) ₃	10	1.2	2.9	2.0	1.94	-	5.3	0.30	4.8
Sr ₂ Nb ₂ O ₇	14	1.4	0.8	3.7	2.11	2.08	4.5	0.36	6.0
La ₂ Ti ₂ O ₇	12	1.3	1.5	8.4	2.37	2.29	3.6	0.45	8.2
KBrO ₃	40	2.3	2.5	0.8	1.71	-	6.9	0.23	3.4
Be(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	5	0.8	-	0.2	1.42	-	10.0	0.16	2.1
Cd(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	4	0.7	-	0.5	1.57	-	8.1	0.20	2.7
Li ₂ SeO ₃	7	1.0	-	0.6	1.63	-	7.5	0.21	3.0
AgNO ₃	0.8	0.3	-	0.9	1.73	-	6.7	0.24	3.5
RbLiMoO ₄	2	0.5	-	0.9	1.73	-	6.6	0.24	3.5
Nd ₂ Ti ₂ O ₇	12	1.3	-	7.5	2.33	-	3.7	0.44	7.9
Pr ₂ Ti ₂ O ₇	12	1.3	-	7.6	2.34	-	3.7	0.44	7.9

¹Отношение сигнала ГВГ образца к сигналу кварцевого эталона.

²Эффективная «порошковая» оптическая нелинейность.

³Литературное значение эффективной оптической нелинейности.

⁴Оптическая нелинейность, рассчитанная по методике, изложенной в главе 3.3

⁵Усредненный показатель преломления, рассчитанный методом линейного усреднения.

Основные результаты

1. Установлена функциональная связь мерности пространственных ансамблей координационных полиэдров (μ) с координационными числами катионов (КЧ(К)) и составом оксидного кристалла в виде $\mu = \text{КЧ(К)} - m(\text{K})/m(\text{A})$, где $m(\text{K})/m(\text{A})$ – отношение стехиометрических коэффициентов избранного катиона и кислорода. При $\mu \leq 3$ доминируют каркасные формации, при $2 < \mu < 3$ – сложнослоистые, при $1 < \mu < 2$ – сложнопочечные, при $\mu < 1$ преобладают изолированные полиэдры (простые формации). Правомерность указанного эмпирического соотношения продемонстрирована на массиве структурных данных для ~400 оксидных кристаллов, содержащих ионы Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, V³⁺, Ti⁴⁺, V³⁺.

2. Определены типы стехиометрических составов многокомпонентных оксидных кристаллов, для которых высока вероятность формирования ацентричной кристаллической структуры. Ацентричные кристаллы наиболее распространены в стехиометрических составах AB_3X_4 - 45%, $ABCX_5$ - 41%, ABC_2X_4 - 39%, $ABCX_4$ - 36%, AB_3X_3 - 32% и ABX_2 - 30%. Наименее распространены в составах ABC_2X_5 , AB_2X_2 , AB_2X_4 , ABC_2X_6 , $A_2B_3X_4$ и $AB_2C_3X_6$, для которых доля ацентричных соединений составляет менее 10 %.

3. Установлено, что коэффициент заполнения кристаллической решетки атомами (k), вычисленный в рамках приближения ионных радиусов по Шеннону, является слабо варьирующейся величиной для заданного типа аниона, в частности для оксидов $k = 0.47 \pm 0.05$. Предложен метод расчета плотности сложного неорганического кристалла на основе его химической формулы с использованием соотношения $r = \frac{1.667kM}{\frac{4}{3}P \sum l_i R^3_i}$, где l – стехиометрические

коэффициенты, R – радиусы ионов, M – молекулярная масса.

4. Предложен метод расчета усредненного показателя преломления сложного неорганического кристалла по его стехиометрической формуле на основе известного соотношения Лоренц-Лорентца. При использовании системы ионных рефракций погрешность расчета составляет 9% для выборки из 155 неорганических кристаллов. При использовании системы молекулярных рефракций оксидных блоков погрешность расчета снижается до 5% (125 оксидных кристаллов). Построены наиболее полные системы ионных и молекулярных рефракций оксидов.

6. Показана взаимосвязь величин «ионная поляризуемость – показатель преломления - квадратичная нелинейная оптическая восприимчивость - ширина запрещенной зоны – диапазон оптической прозрачности кристалла». Указанная связь представима в виде степенной функции $Y \approx an^{-b}$, где Y - один из вышеперечисленных оптических параметров, a и b – эмпирические константы, n – усредненный показатель преломления вещества, рассчитываемый из радиусов (R) и

поляризуемостей (r) составляющих кристалл ионов:

$$n = \sqrt{\frac{1+2\Delta}{1-\Delta}}, \quad \Delta = 0.2 \frac{\sum l_i r_i}{\sum l_i R^3_i}$$

7. Впервые экспериментально измерена квадратичная нелинейная оптическая восприимчивость $\chi^{(2)}$ для 7 сложных оксидов: $Ve(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $\chi^{(2)} = 0.8$ пм/В, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $\chi^{(2)} = 0.7$ пм/В, Li_2SeO_3 $\chi^{(2)} = 1.0$ пм/В, $AgNO_3$ $\chi^{(2)} = 0.3$ пм/В, $RbLiMoO_4$ $\chi^{(2)} = 0.5$ пм/В, $Nd_2Ti_2O_7$ $\chi^{(2)} = 1.3$ пм/В, $Pr_2Ti_2O_7$ $\chi^{(2)} = 1.3$ пм/В.

Выводы

В настоящей работе рассмотрена проблема прогнозирования структурных и оптических свойств кристаллов на основе таких базовых констант, как электронные поляризуемости ионов, радиусы и координационные числа ионов. Показано, что на основании вышеперечисленных констант и знания химической формулы сложного соединения возможно с известной погрешностью рассчитать ряд практически значимых оптических характеристик кристалла и сделать предположение о типе структурного мотива катионных полиэдров. Таким образом, совокупность полученных в работе результатов позволяет осуществлять предсказания некоторых особенностей кристаллической структуры и ряда оптических свойств неорганических соединений на основе корреляций "состав-структура-свойство".

Список цитированной литературы

1. Erwin Parthé. New examples of crystallized and amorphous borates where the ratio of BO_3 triangles to BO_4 tetrahedra can be calculated from the chemical formula // *J. Alloys Compd.* - 2004. - Vol. 367. - P. 126-131.
2. Erwin Parthé. Calculation of the BO_3 triangle to BO_4 (PO_4) tetrahedron ratio for borates and borophosphates based on the O bond numbers in the anion complexes // *Z. Kristallogr.* - 2005. - Vol. 220. - P. 596-605.
3. Becker P. A contribution to borate crystal chemistry: Rules for the occurrence of polyborate anion types // *Z. Kristallogr.* - 2001. - Vol. 216 - P. 523-533.
4. Boulanger B. Methodology for optical studies of nonlinear crystals: application to the isomorph family KTiOPO_4 , KTiAsO_4 , RbTiOAsO_4 and CsTiOAsO_4 / Boulanger B., Feve J.P., Marnier G., Menaert B. // *Pure Appl. Opt.* - 1998. - Vol.7 - P. 239-256 (printed in UK).
5. Shannon R.D. Empirical electronic polarizabilities in oxides, hydroxides, oxyfluorides, and oxychlorides / Shannon R.D., Fischer R.X. // *Physical Review.* - 2006. - В 73. - P.235111.
6. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия // М.: Высшая школа, 1976.
7. Шаскольская М.П. Акустические кристаллы. // М.: Наука, 1982.
8. Atuchin V.V. Phenomenological modeling and design of new acentric crystals for optoelectronics / Atuchin V.V., Kidyarov B.I., Pervukhina N.V. // *Comput. Mater. Sci.* - 2004. - Vol.30. - P. 411-418.
9. Савицкий Е.М. Прогнозирование неорганических соединений с помощью ЭВМ / Савицкий Е. М., Грибуля В. Б. // М.: Наука, 1977, 192с.
10. Киселева Н.Н. Прогнозирование неорганических соединений, перспективных для поиска новых электрооптических материалов / Киселева Н.Н., Ващенко Н.Д., Гладун В.П., Леклэр С.Р., Джексон АГ. // *Перспективные материалы* - 1998. - №3. - с.28-32.

11. Заенцев И.В. Нейронные сети: основные модели. // Воронеж. Изд-во Воронежского государственного университета - 1999. - 76с.

12. Дмитриев В.Г. Прикладная нелинейная оптика / Дмитриев В.Г., Тарасов Л.В. // М.: Радио и связь - 1982. - 352с.

Список основных публикаций по теме диссертации

1А. Коротков А.С. Карты устойчивости структурных типов соединений MLn_2X_4 / Коротков А.С., Хридохин Н.А., Андреев О.В. // Журнал неорганической химии – 2005. - т.50, №1. - С.1-6.

2А. Коротков А.С. Распространенность структур ацентричных боратов / Коротков А.С., Атучин В.В. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения – 2005. - том 2, №2. - С.31-33.

3А. Korotkov A.S. Structure quantitative map in application for AB_2X_4 system / Korotkov A.S., Alexandrov N.M. // Computational Materials Science – 2006. - Vol. 35, №4, P. 442-446.

4А. Korotkov A.S. Distribution and structures of acentric borates for non-linear laser optics / Korotkov A.S., Atuchin V.V. // Proceedings SPIE – 2006. - Vol.6258. - P.78-85.

5А. Korotkov A.S. Distribution, structures and nonlinear properties of noncentrosymmetric niobates and tantalates / Korotkov A.S., Atuchin V.V. // Journal of Solid State Chemistry -2006. - Vol. 179, №4. - P.1177-1182.

6А. Korotkov A.S. Distribution, structures and nonlinear properties of noncentrosymmetric titanates / Korotkov A.S., Atuchin V.V. // Materials Research Bulletin – 2006. - Vol.41. - P.1861-1867.

7А. Коротков А.С. Распространенность структур ацентричных висмутатов как потенциальных материалов для нелинейной оптики / Коротков А.С., Атучин В.В. // Известия высших учебных заведений. Физика 2006. - №3, Приложение, С.158-159.

8А. Korotkov A.S. Cation polyhedra space formations in non-linear optical crystals / Korotkov A.S., Atuchin V.V. // Proceedings SPIE – 2007. - Vol. 6613. - P.66130Q.

9А. Коротков А.С. Распространенность структур висмутатов без центра инверсии / Коротков А.С., Атучин В.В. // Известия высших учебных заведений. Материаловедение. – 2007. - Том 6. - С. 24-28.

10А. Коротков А.С. Нелинейно-оптические соединения стехиометрических семейств ABO_3 , AB_2O_6 , ABC_2O_6 и $AB_2C_2O_6$. / Коротков А.С., Сапожников В.К., Атучин В.В. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники – 2007. - Том 3. - С.56-59.

11А. Anton S. Korotkov Nonlinear optical properties of $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = La, Pr, Nd$) oxides / Anton S. Korotkov, Valentin K. Sapozhnikov, Jean-Claude Grivel and Victor V. Atuchin // Proceedings of 8th International Workshop and Tutorials on Electronic Devices and Materials - 2007, Erlagol, Russia. – P.73-74.

12A. Anton S. Korotkov Prediction of averaged refractive index of multicomponent oxide crystals by chemical formula / Anton S. Korotkov, Victor V. Atuchin // Proceedings of 8th International Workshop and Tutorials on Electronic Devices and Materials - 2007, Erlagol, Russia. – P.67-69.

13A. Anton S. Korotkov Calculation of space formations of cation polyhedra by chemical formula of oxide / Anton S. Korotkov, Victor V. Atuchin // Proceedings of 8th International Workshop and Tutorials on Electronic Devices and Materials - 2007, Erlagol, Russia. – P.70-72.

14A. Anton S. Korotkov Prediction of nonlinear optical susceptibility of the crystal by chemical formula / Anton S. Korotkov, Victor V. Atuchin // Proceedings of 9th International Workshop and Tutorials on Electronic Devices and Materials - 2008, Erlagol, Russia. – P.21-22.

15A. Anton S. Korotkov Prediction of forbidden band gap of oxide crystal by chemical formula / Anton S. Korotkov, Victor V. Atuchin // Proceedings of 9th International Workshop and Tutorials on Electronic Devices and Materials - 2008, Erlagol, Russia. – P.23-25

16A. Korotkov A. S. Prediction of refractive index of inorganic compound by chemical formula / Korotkov A. S., Atuchin. V.V. // Optics Communications – 2008. - Vol.281, №8. - P.2132-2138.

17A. Korotkov A.S. Electronic parameters of Sr₂Nb₂O₇ and chemical bonding / Atuchin V.V., Grivel J.-C., Korotkov A.S., Zhaoming Zhang // Journal of Solid State Chemistry – 2008. - Vol. 181. - P.1285-1291.

18A. Коротков А.С. Взаимосвязь «сингония – нелинейно-оптические – рефракционные свойства» кристаллов / Б.И. Кидяров, А.С. Коротков, В.В. Атучин // Материалы XI международной конференции «Физика диэлектриков». – 2008. - Санкт-Петербург, Россия. - т.2. - с. 34-37.

19A. Korotkov A.S. Prediction of crystal transparency range on the basis of chemical composition / Korotkov A.S., Atuchin V.V. // Proceedings of X International Conference and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices - 2009, Erlagol, Russia. P.23-25.

20A. Коротков А.С. Прогнозирование инфракрасной и ультрафиолетовой границ диапазона прозрачности кристаллических материалов / Коротков А.С., Атучин В.В. // Труды VIII региональной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование». – 2009. - Благовещенск, Россия. - с.261-264.

21A. Korotkov A. S. Accurate prediction of refractive index of inorganic oxides by chemical formula / Korotkov A. S., Atuchin V.V. // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2010. – Vol.71. – P.958-964.