

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

(підпис) (ініціали, прізвище)
“ ” _____ 2021 р.

**Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра**

за спеціальністю 153 Мікро- та наносистемна техніка

на тему: Прилади на основі наноструктурних сполук класу фосфатів

Виконала: студентка IV курсу, групи ДП-71

Коваленко Єлизавета Михайлівна

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Керівник: проф. к.ф.-м.н Родіонов Михайло Кузьмич

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант з нормоконтролю:

доц., к.ф.-м.н., с.н.с., Георгій СВЄЧНИКОВ

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант з інформаційних питань:

доц., к.т.н., Юрій ДІДЕНКО

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент:

доц., к.т.н., Катерина ІВАНЬКО

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає
запозичень з праць інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____

(підпис)

Київ - 2021 року

**Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”**

Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки
Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність (спеціалізація) 153, Мікро- та наносистемна техніка
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри

(підпис) (ініціали, прізвище)
“ ” _____ 2021 р.

**ЗАВДАННЯ
на дипломний проект (роботу) студенту**

Коваленко Єлизаветі Михайлівні

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи «Прилади на основі наноструктурних сполук класу фосфатів» _____

Керівник роботи проф. к.ф-м.н Родіонов Михайло Кузьмич,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від “ ” _____ 2021 року № _____

2. Строк подання студентом роботи _____

3. Вихідні дані до роботи: 1) Статті з дослідження матеріалів класу ортофосфатів; 2) Довідникові матеріали (Приклади) з використання теоретико-групових методів для аналізу фізичних властивостей твердих тіл; 3) Довідникові дані із характеристиками оксіаніонів-складових багатьох ортофосфатів; 4) Довідникові теоретичні та експериментальні дані матеріалів класу ортофосфатів на предмет використання їх властивостей для створення приладів наноелектроніки.

4. Зміст дипломної роботи (перелік питань, які потрібно розробити): 1) Дослідити існуючі теоретичні та експериментальні дані матеріалів класу ортофосфатів на предмет використання властивостей для створення на їх основі приладів

наноелектроніки; 2). Опанувати теоретико-груповими методами аналізу теоретичних та експериментальних досліджень; 3) Дослідити характеристики оксіаніонів-складових ортофосфатів; 4) Проаналізувати сучасні теоретичні та експериментальні методи досліджень

5. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслень, плакатів, презентацій тощо): Ілюстративний матеріал викладається послідовно згідно викладання тексту роботи.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання дипломного проєкту	Строки виконання етапів проєкту	Примітка
1	Огляд літературних джерел	12.04.2020	виконано
2	Постановка задачі дослідження	18.04.2020	виконано
3	Аналіз методів визначення параметрів твердих тіл	25.04.2020	виконано
4	Аналіз експериментальних даних для досліджуваних матеріалів.	02.05.2020	виконано
5	Аналіз структурних даних для досліджуваних матеріалів.	09.05.2020	виконано
6	Обробка даних та формування висновку на основі знайденого та проаналізованого матеріалу.	16.05.2020	виконано

Студентка

_____ Коваленко Є. М.
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник роботи

_____ Родіонов М. К.
(підпис) (прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

В дипломній роботі представлено огляд наукової літератури по наноструктурним сполукам ортофосфата титаната калію та ортофосфата олова.

Ортофосфати титаната калію та олова – це неорганічні сполуки, мають формули KTiOPO_4 (КТП) та KSnOPO_4 (КСП), складаються з прозорої матриці та неорганічних наночастинок.

Дослідження цих матеріалів проводилося шляхом аналізу вже існуючих методів та експериментальних даних. Були розглянуті такі питання як властивості матеріалів для практичного застосування, методи аналізу експериментальних даних твердих тіл та вплив порушення симетрії наночастинок на коливальні спектри.

Ці питання дають змогу дослідити властивості та параметри ортофосфатів для їх подальшого використання для створення приладів.

Ключові слова: наноструктурні сполуки; ортофосфат титаната калію; ортофосфат олова

ANNOTATION

The thesis presents a review of the scientific literature on nanostructured compounds of potassium titanium orthophosphate and tin orthophosphate.

Potassium and tin orthophosphates are inorganic compounds with the formulas KTiOPO_4 (KTP) and KSnOPO_4 (KSP), consisting of a transparent matrix and inorganic nanoparticles. These materials are commonly used as optical energy converters, protection of photographic devices and human vision from high intensity laser radiation, low-threshold optical switches and others.

The study of these materials was conducted by analyzing existing methods and experimental data. Issues such as the properties of materials for practical application, methods of analysis of experimental data of solids and the effect of breaking the symmetry of nanoparticles on the vibrational spectra were considered.

These questions make it possible to investigate the properties and parameters of orthophosphates for their further use to create devices.

Key words: nanostructured compounds; potassium titanium orthophosphate; tin orthophosphate

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
1. ПРИЛАДИ НА ВЛАСТИВОСТЯХ НАНОСТРУКТУРНИХ КОМПЛЕКСІВ КЛАСУ ФОСФАТІВ	12
1.1. Експериментальні методи дослідження	12
1.2. Дослідження коливальних спектрів KTiOPO_4 :.....	12
1.3. Дослідження властивостей KSnOPO_4:.....	28
2. ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ	31
3. КОЛИВАЛЬНІ ЧАСТОТИ.....	34
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	39

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КТП – ортофосфат титаната калію (KTiOPO_4)

КСП – ортофосфат олова (KSnOPO_4)..

ІЧС – інфрачервоні спектри

ПГС – просторова група симетрії

ПКП – повне коливальне представлення

СКР – спектри комбінаційного розсіювання

РЗЕ – рідкоземельні елементи

АО – атомні орбіталі

ВСТУП

Кристали KTiOPO_4 (ортофосфат титаната калію, КТП) та його аналог олова KSnOPO_4 (ортофосфат олова, КСП) характеризуються своїми структурними та нелінійними оптичними властивостями. KTiOPO_4 - ацентричною орторомбічною просторовою групою $\text{Pna}2_1$. Їх параметри елементарної комірки складають $a = 12,817(1)$, $b = 10,589(1)$, $c = 6,403(1)$ (в Å). Модель структури показана на рис. 1.

$[\text{TiO}_6]$ октаедри та $[\text{PO}_4]$ тетраедри, з'єднані через загальні вершини кисню, становлять тривимірну структуру. Зигзагоподібні ланцюги, виготовлені з Ti -октаедрів, простягаються паралельно напрямкам $[011]$ та $[0\bar{1}\bar{1}]$. Октаедри в ланцюгах та з різних ланцюгів з'єднані Р-тетраедрами. Каркас є досить ажурним і є гвинтоподібні канали, в яких загальні напрямки збігаються з напрямками осей 2_1 гвинтової симетрії. Іони калію розташовані в каналах конструкції і відповідають за суперіонічні властивості цих сполук. Іонна провідність у твердих розчинах з KTiOPO_4 , структура може змінюватися в межах широких межі за допомогою ізоморфних заміщень. Розщеплення положень катіонів Ti відбувається при заміні атомів K на Ti в каналах структури. Вивчення структури TiTiOPO_4 при кімнатній температурі не дозволило зробити унікальний вибір між моделлю з розщепленням положення талію та моделлю з сильною анізотропією та не гармонічністю теплових коливань талію без розщеплення.

Питання було вирішено за допомогою рентгенівських структурних даних, проведених при температурі 11К. Температура гелію зменшила теплові коливання атомів і чітко виявила розщеплення позицій талію. Однак різке збільшення іонної провідності до трьох порядків є не наслідком заміщення калію іншими одновалентними катіонами, а результатом гетеровалентного заміщення Ti на Nb . Одночасно в кристалі утворюється відповідний дефіцит одновалентного калію для балансу валентності. Питання встановлення структурних параметрів, що визначають нелінійні оптичні властивості твердих розчинів цього типу, є більш складним.

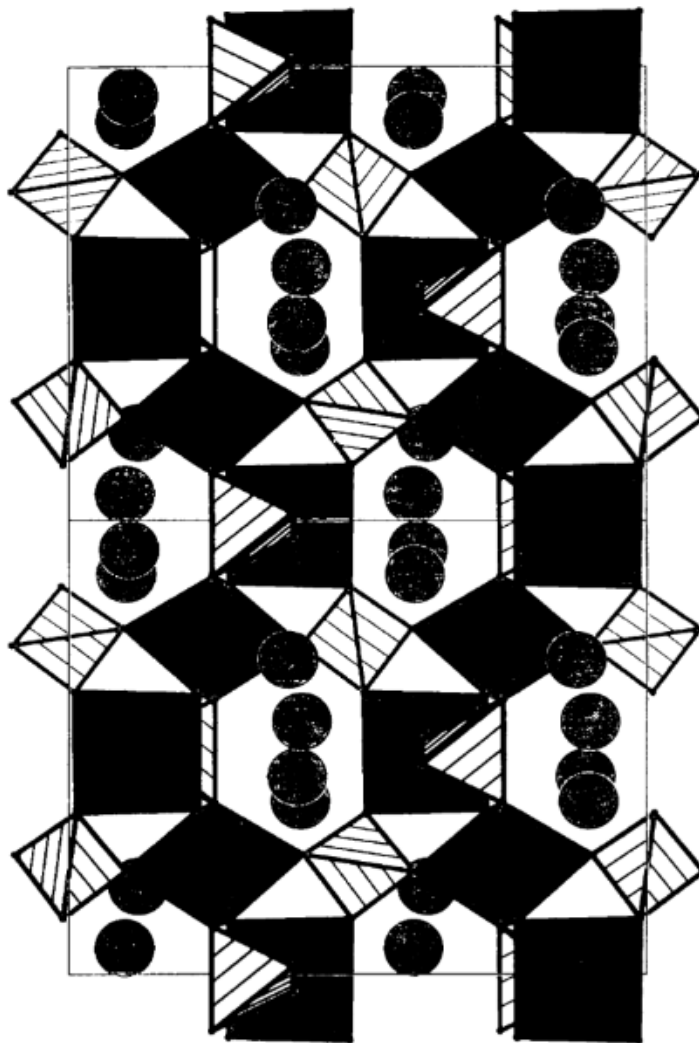


Рисунок 1. – Модель структури KTiOPO_4 . Видно ланцюги з альтернативних Ti і Ti -октаєдрів та $[\text{PO}_4]$ -тетраєдрів, що їх кріплять. Катіони калію розташовані в каналах структури

Необхідний аналіз усіх наявних даних про структури та властивості відповідних твердих розчинів. Цей аналіз виявив чітку кореляцію між нелінійністю та асиметрією у розташуванні титанових або кисневих октаєдрів. У KTiOPO_4 два кристалографічно незалежні атоми титану чергуються у згаданих вище інших заміщених атомах у ланцюгах Ti -октаєдрів. Нелінійні характеристики твердих розчинів зменшуються лише при будь-яких відомих замінах титану іншими елементами. Максимальна інтенсивність другої гармоніки для лазера, виготовленого з ітрієво-алюмінієвого граната, легованого неодимом,

була отримана при опроміненні кристалів KTiOPO_4 , без легування. Ця інтенсивність у 400 разів вища, ніж для SiO_2 , другої гармоніки за інших рівних станів. В октаедрах $[\text{TiO}_6]$ один з відстаней Ti-O коротший за інші (міцний титанільний зв'язок), у транспозиції знаходиться ослаблений зв'язок із збільшеною відстанню Ti-O . Укорочені та збільшені зв'язки Ti-O чергуються в Ti -ланцюгах досліджуваних структур. Різниця в довжині цих зв'язків є структурним параметром, який безпосередньо корелює з оптичною нелінійністю кристалів. Відстані в $-\text{O}(9)-\text{Ti}(1)-\text{O}(10)=\text{Ti}(2)-\text{O}(9)-$ ланцюгах для деяких сполук з KTiOPO_4 , наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Міжатомні відстані зв'язків $-\text{Ti-O}$ у ланцюгах Ti -октаедрів в ряду кристалів з KTiOPO_4 структурою.

Сполуки	Міжатомні відстані, Å					
	$-\text{O}(9)-\text{Ti}(1)-\text{O}(10)-\text{Ti}(2)-\text{O}(9)-$				$\Delta_1(\text{Ti-O})$	$\Delta_2(\text{Ti-O})$
KTiOPO_4	1.716	1.985	1.736	2.009	0.269	0.363
$\text{K}_{0.96}\text{Ti}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{OPO}_4$	1.732	1.959	1.750	2.077	0.227	0.327
$\text{K}_{0.93}\text{Ti}_{0.93}\text{Nb}_{0.07}\text{OPO}_4$	1.750	1.940	1.770	2.057	0.190	0.287
$\text{K}_{0.89}\text{Ti}_{0.89}\text{Nb}_{0.11}\text{OPO}_4$	1.771	1.908	1.801	2.190	0.137	0.218
$\text{KTi}_{0.94}\text{Sn}_{0.06}\text{OPO}_4$	1.744	1.948	1.792	2.046	0.204	0.254
$\text{KTi}_{0.47}\text{Sn}_{0.53}\text{OPO}_4$	1.857	1.915	1.911	1.989	0.058	0.078
$\text{KTi}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{OPO}_4$	1.955	1.940	1.940	1.952	0.015	0.012
KSnOPO_4	1.978	1.975	1.961	1.957	0.003	0.004

Як очевидно, різниця міжатомних відстаней $\Delta(\text{Ti-O})$ зменшується зі збільшенням вмісту Nb у KSnOPO_4 , Сполука має практично симетричні октаедри

[SnO₆], які відповідають на повне зникнення другій гармоніці після опромінення цих кристалів. Система KTiOPO₄-KSnOPO₄, виготовляються з твердих розчинів із структурою KTiOPO₄. Навіть невелика кількість олова, яке ізоморфно замінює титан, істотно знижує нелінійні властивості кристалів. Температура сегнетоелектричного фазового переходу знижується з 900°C до 400°C одночасно.

1. ПРИЛАДИ НА ВЛАСТИВОСТЯХ НАНОСТРУКТУРНИХ КОМПЛЕКСІВ КЛАСУ ФОСФАТІВ

1.1. Експериментальні методи дослідження

В основному стосуються інфрачервоних спектрів (далі ІЧС) в діапазоні 4000-50 см⁻¹ наноструктурних сполук ортофосфата титаната калію КТіОРО₄ (КТП). Було виконано теоретико-груповий аналіз спектроутворюючих груп [РО₄] та [ТіО₆] при дії на них поля позиційної симетрії - симетрії С₁ і С_{2v}, відповідно, та внутрішньо-кристалічного поля дозволив з'ясувати, що зміни властивостей спектроутворюючих груп обумовлені порушеннями їх симетрії..

Ідентифікація ІЧС проведена при належності КТП до ПГС -С_{2v} з 8-ма формульними одиницями в елементарній комірці. В цьому випадку енергетично вигідні розташування структурних груп з'єднань, наприклад РО₄, визначаються найнижчою їх позиційною симетрією, а саме С₁(4) - кратності 4. Це визначає оптичну активність всіх дев'яти (3N-6 = 9) нормальних коливань тетраедра РО₄ з енергетичними станами - (А₁ + Е + 2F), а саме виродженими: - одним станом однокраного типу (А₁); - одним двократного (Е); - двома трикратними (2F) енергетичними станами – (А₁ + Е + 2F), відповідно.

Цей аналіз дозволив дослідити вплив симетрії на оптичні властивості з'єднання і його структурних груп.

1.2. Дослідження коливальних спектрів КТіОРО₄:

Проводились, в основному, на спектрометрах «Specord 751R», «Hitachi FiS-21», в частотних діапазонах (ν у см⁻¹): - (4000 – 350); (500 – 200); (200 – 50).

Кристали КТіОРО₄ синтезувалися за методикою з розчин-розплавів систем КРО₃, К₂Р₄О₁₁, КН₂РО₄, ТіО₂, з програмним їх охолодженням від 1000-1100°С зі швидкістю 25°/Г.

Пристрій для дослідження спектрів відбиття від кристалічних зразків (рис.2) забезпечував: - кут падіння променя на зразок $\sim 1,5^\circ$; - з відхиленням осей кристала від настановних напрямків не більше $3,5^\circ$; - визначення максимумів спектральних смуг в діапазонах $(500 - 200)$ і $(200 - 50) \text{ см}^{-1}$ з похибкою $\sim (\pm 1 \dots \pm 1,5) \text{ см}^{-1}$; Використовувалися поліетиленові поляризатори зі здатністю близько 99%. ; Достовірність вимірювань контролювалася на тестовому зразку йодата літію з добре відомими спектральними характеристиками.

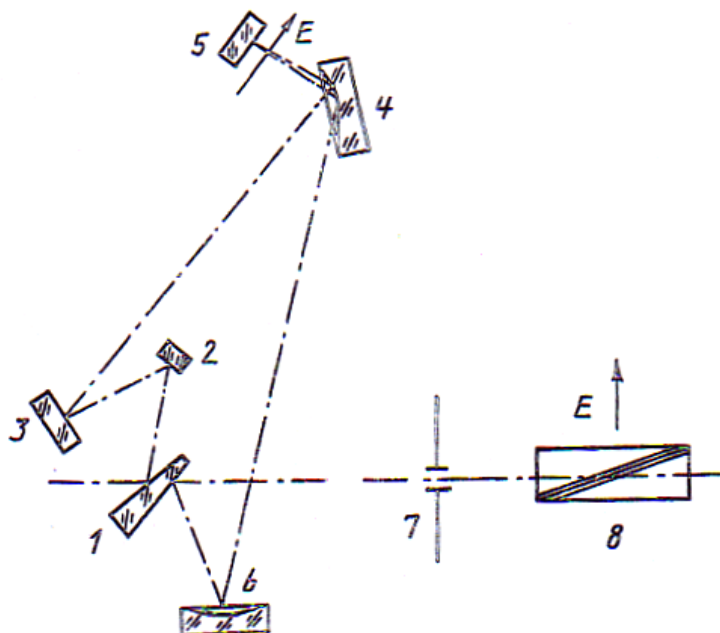


Рисунок 2. – Оптичний пристрій для дослідження кристалічних мікрозразків: 1 – дзеркало-призма; 2,3 – плоскі дзеркала; 4 – еліптичне дзеркало; 5 – зразок; 6 – сферичне дзеркало; 7 – вхідна щілина монохроматора; 8 – поляризатор

Фактор-груповий аналіз ІЧС KTiOPO_4 проводився в наближенні його просторової групи симетрії (далі ПГС) – C_{2v}^9 з 8-ма формульними одиницями в елементарній комірці.

Спектр (рис. 3) в діапазоні $(1200-350) \text{ см}^{-1}$ містить близько 25 смуг поглинання молекулярної $[\text{PO}_4]$ групи і груп оксохромофора $[\text{TiO}_6]$. Віднесення смуг по

(формам, типам і частотам) до тетраедричних $[\text{PO}_4]$ і октаедричних $[\text{TiO}_6]$ груп проводилося кореляційним фактор-груповим методом (табл. 2; табл. 3).

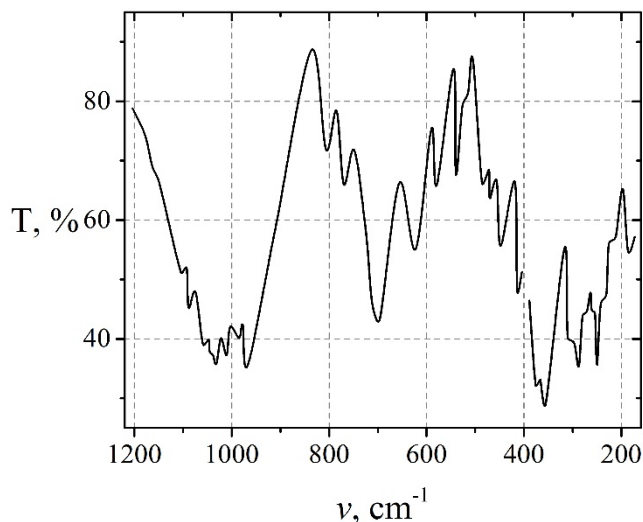


Рисунок 3. – ІЧС-поглинання таблетованого з бромідом калію (0,8 мас.%) зразка KTiOPO_4

З табл. 2. (наведена нижче) слідує, що кореляційне розщеплення і оптична активність всіх коливань $[\text{PO}_4]$ і $[\text{TiO}_6]$ груп визначається їх позиційної симетрією – C_1 і симетрією фактор-групи – C_{2v} з'єднання. Вісім формульних одиниць ($Z = 8$) в елементарній комірці КТП проявляються в 192 модах (типах) коливань неприводимого представлення (далі НП) з'єднання – $[\Gamma(C_{2v})]$, а саме:

$$\Gamma(C_{2v}) = 72A_1 + 40A_2 + 32B_1 + 48B_2.$$

Згідно таблиці характеристик представлень груп симетрії моди активні: типу A_1 , B_1 , B_2 тільки в (ІЧС) поглинання і спектрах комбінаційного розсіювання (далі СКР); типу A_2 – тільки в СКР.

Згідно кореляції (табл. 2), мода F_2 , тетраедричних груп $[\text{PO}_4]$ трикратно вироджена. В положенні локальної симетрії C_1 , розщеплюється на три одноразово вироджені компоненти по кристалографічним осях, а саме ($A_1(z)$, $B_1(x)$, $B_2(y)$), що і зафіксовано в спектрах. Згідно кореляційному принципу,

оптично активне коливання ν_1 тетраедра в кристалічному полі решітки поляризоване тільки по осі z . Тому слабкі смуги при $(820 \text{ і } 780) \text{ см}^{-1}$, що мають складову дипольного моменту тільки по z -осі (рис. 3), відносяться до симетричних валентних коливань груп $[\text{PO}_4]$. Аналогічні ознаки для смуги 385 см^{-1} дозволяють віднести її до симетричного деформаційного коливання ν_2 тетраедра $[\text{PO}_4]$.

Таблиця 2. Кореляція представлень ГС - KTiOPO_4 тетраедричних $[\text{PO}_4]$ і октаедричних $[\text{TiO}_6]$ груп з представленнями сайт-груп ТГС - C_1 і фактор-групи - C_{2v} .

Симетрія позиції: - C_1	Симетрія фактор- групи - C_{2v}	Симетрія $[\text{TiO}_6]$ - O_h	Симетрія позиції - C_1	Симетрія фактор- групи - C_{2v}
$(\nu_s)-A$	$-A_1(z)$	$\nu_1 A_{1g}$	$(\nu_s)-A$	$-A_1(z)$
$(\delta_s)-\begin{smallmatrix} A \\ A \\ A \end{smallmatrix}$	$-A_1(z)$ $-A_2$	$\nu_2 E_g$	$(\delta_s)-\begin{smallmatrix} A \\ A \\ A \end{smallmatrix}$	$-2A_1(z)$
$(\nu_{as})-\begin{smallmatrix} A \\ A \\ A \end{smallmatrix}$	$-A_1(z)$ $-B_1(x)$ $-B_2(y)$	$\nu_3 F_{1u}$	$(\delta)-\begin{smallmatrix} A \\ A \\ A \end{smallmatrix}$	$-A_1(z)$ $-B_1(x)$ $-B_2(y)$
$(\delta_{as})-\begin{smallmatrix} A \\ A \\ A \end{smallmatrix}$	$-A_1(z)$ $-B_1(x)$ $-B_2(y)$	$\nu_4 F_{1u}$	$(\nu)-\begin{smallmatrix} A \\ A \\ A \end{smallmatrix}$	$-A_1(z)$ $-B_1(x)$ $-B_2(y)$
		$\nu_5 F_{2g}$	$(\delta_{as})-\begin{smallmatrix} A \\ A \\ A \end{smallmatrix}$	$-B_2(y)$ $-2A_2$
		$\nu_6 F_{2u}$ н.а.	$(\delta_{as})-\begin{smallmatrix} A \\ A \\ A \end{smallmatrix}$	$-A_1(z)$ $-B_1(x)$ $-B_2(y)$

Спектри відображення (рис. 4) дозволили віднести інтенсивний в спектрах поглинання мультіплет в діапазоні $(1200 - 950) \text{ cm}^{-1}$ до антисиметричних валентних коливань на частоті ν_3 тетраедричних $[\text{PO}_4]$ груп. Дійсно, відповідно до кореляції (табл. 2), в поле позиційної симетрії (C_1) коливання трикратно виродженого стану (F_2) розщеплюється на три компоненти $[A_1(z), B_1(x), B_2(y)]$. Ці компоненти поляризовані по кристалографічним осям, що і зафіксовано в спектрах.

Згідно кореляційному принципу, оптично активну коливання частоти ν_1 тетраедра в кристалічному полі симетрії фактор-групи, поляризоване тільки по осі z . За цими ознаками слабкі смуги при $(820 \text{ і } 780) \text{ cm}^{-1}$ (рис. 3), зі складовий дипольного моменту тільки уздовж z - осі, віднесені до симетричних валентних коливань $[\text{PO}_4]$ -груп. Аналогічні ознаки прийняті при віднесенні смуги при 385 cm^{-1} до симетричного деформаційного коливання тетраедра частоти (ν_2)

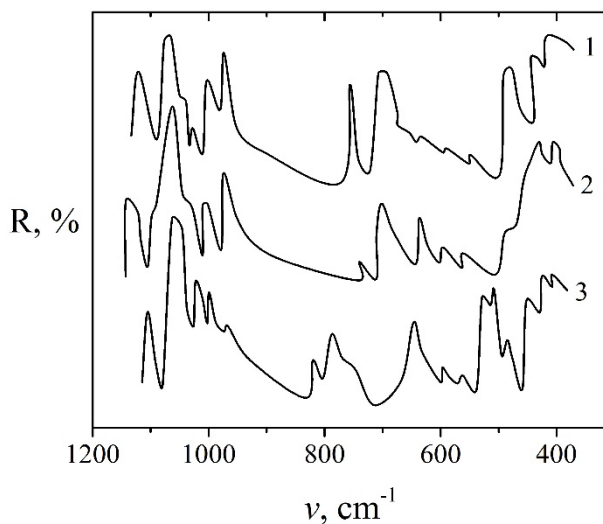


Рисунок 4. – Спектри відображення поляризованого випромінювання для x - і z -зрізів KTiOPO_4 при направленні електричного вектора: B_1 тип коливань - уздовж осі x (1); вздовж осі y - B_2 тип коливань (2); і вздовж осі z - A_1 тип коливань (3)

Віднесення смуг спектра до оксохромофору титану (TiO_6) проводилося в наближенні його викривлення полем оточення. Спектральні дані також підтверджують викривлення октаедричної симетрії $[\text{TiO}_6]$ -груп.

Характерні для не викривленої груп оптично активні коливання F_{1u} -типу в діапазоні $(490 - 545) \text{ см}^{-1}$ (валентний зв'язок Ti-O) і деформаційні $(340 - 400) \text{ см}^{-1}$ коливання містка O-Ti-O , які проявляються в метатитанаті барію в досліджуваному спектрі не виявлені.

Експериментальні дані, а також дослідження зниження октаедричної симетрії метатитанів двовалентних металів при тетрагональному, орторомбічному і ромбоедричному викривлення відповідно до симетрії C_{4v} , C_{2v} і C_{3v} дають всі підстави вважати, що в поле ромбічної сингонії для $[\text{TiO}_6]$ -груп найбільш імовірна позиційна симетрія C_{2v} .

Ідентифікація: спектральних смуг цієї групи, проводилася кореляційним фактор-груповим методом (табл.3); коливань - з урахуванням даних спектрів рутилу (TiO_2) ПГС - D_{4h}^{14} та за даними ортофосфата ітрію. На підставі цього чотири смуги, в діапазоні $(635 - 665) \text{ см}^{-1}$ віднесені до змішаних коливань типу - деформацій фосфатної групи і коливальних зв'язків Ti-O . Слабкі смуги і плечі в спектрах корелюють з оптично неактивними коливаннями - g-типу. Інтенсивна при 705 см^{-1} смуга віднесена до коливання ланцюжка $-\text{Ti-O-Ti-O}-$. Таким чином, для прийнятої O_h симетрії оксохромофору титану, при переході від симетрії O_h до локальної симетрії C_{2v} . в ІЧ-діапазоні, внаслідок зняття виродження і оптичної активності, зафіксовані всі 15 нормальних коливань октаедра, а саме симетрії ($A_{1g} + E_{1g} + 2F_{1u} + 2F_{2g}$).

При ідентифікації спектрів молекулярної $[\text{PO}_4]$ -групи додатково використовувалися дослідження коливальних спектрів ортофосфатів рідкоземельних елементів (РЗЕ). Для цих з'єднань при переході від лантану до гадолінію зафіксовані спектри структур типу CePO_4 , (ПГС - C_{2h}^5 , локальна

симетрія PO_4 -групи - C_1), а при переході від тербія до лютецію - 4 інтенсивні смуги коливань u-типу, типові для природного з'єднання YPO_4 (ПГС - D_{4h}^{19} , локальна симетрія PO_4 -групи D_{2d}). Аналогія за кількістю, положенням та інтенсивності досліджуваних спектрів, в порівнянні з спектрами ортофосфатів РЗЕ, покладені в основу віднесення коливань молекулярної $[\text{PO}_4]$ -групи до локальної симетрії C_1 в спектрах КТП.

Таблиця 3. Частоти, типи і форма коливань в ІЧ діапазоні груп симетрії $[\text{TiO}_6]$ в кристалах KTiOPO_4

D_{4h} -симетрія			C_{2v} -симетрія		
Частота, cm^{-1}	Тип коливань	Форма коливань	Частота, cm^{-1}	Тип коливань	Форма коливань
870	B_{2g}	Валентні зв'язки Ti-O	820	A_2	Валентні зв'язки Ti-O
700	E_u	Також	785	-	Також
-	-	-	725	B_1, B_2	» »
			705	B_1, B_2	Валентні цепочки $-\text{Ti-O-Ti-O}-$
611	A_{1g}	Деформації мостика O-Ti-O	635	A_1	Змішані деформації групи $[\text{PO}_4]$ и зв'язків Ti-O
585	A_{2u}	Також	600	A_1	Також
452	A_{2u}	» »	465	A_1	» »
400	A_{2u}	Деформації мостика O-Ti-O	430	A_1	Деформації мостика O-Ti-O
375	E_u	Також	402	B_1, B_2	» »
340	E_u	» »	385	B_1, B_2	» »
			375	B_1, B_2	» »

Фактор-груповий аналіз всіх оптично активних коливань цієї групи виконано на підставі кореляції отриманих і відомих спектральних даних вільного PO_4^{3-} -

іона симетрії T_d і спотвореного полем позиційної симетрії (C_1) і кристалічним полем симетрії фактор-групи D_{2d} ПГС - D_{4h}^{19} ортофосфата ітрію (табл. 4).

Таблиця 4. Частоти, типи і форма коливань в ІЧ діапазоні груп симетрії $[PO_4]$ в кристалах $KTiOPO_4$.

T_d -симетрія			D_{4h} -симетрія		C_1 - симетрія	
Частота, cm^{-1}	Тип коливання	Форма коливань	Частота, cm^{-1}	Тип коливання	Частота, cm^{-1}	Форма коливань
1022; 1080	F_2	Валентне асиметричне зв'язків P-O	1057	B_{1g}	1120;	Валентне асиметричне зв'язків P-O
			1059	A_{2u}	1100;	
			997	E_u	1050;	
970	A_1	Валентне асиметричне	998	A_{1g}	978	Валентне асиметричне
500; 562	F_2	Деформаційне асиметричне мостика O-P-O	667	$B_{1g}+MO$	635;	Змішані: деформації групи $[PO_4]$ і зв'язку Ti-O
			637	$A_{2u}+MO$	640;	
			580	E_g+MO	555;	
			523	E_u+MO	545;	
360; 450	E	Деформаційне асиметричне мостика O-P-O	485	$A_{1g}+MO$	465;	Також деформації групи $[PO_4]$
			332	B_{2g}	355	

До валентних асиметричних коливанням фосфатної групи віднесені три інтенсивних дублета з частотами в см^{-1} : (1120, 1100); (1050, 1025); (1010, 995), відповідно. Інтенсивна при 978 см^{-1} смуга віднесена до валентного симетричного коливання зв'язку Р-О. Деформаційні коливання фосфатної групи в діапазоні (635-350) см^{-1} переважно подаються у формі змішаних з коливаннями зв'язків Тi-О.

Дублетна структура спектральних смуг $[\text{PO}_4]$ -групи пояснюється взаємодією декількох молекулярних одиниць у даному випадку восьми, в елементарній комірни КТП, відомим, як давидівське розщеплення.

Можливі електрооптичні властивості KTiOPO_4 досліджувалися за наявності у таких з'єднань водневих (Н)-зв'язків, кристалізаційної і/або сорбованої води, а також кислих фосфатних груп. Спектри зразків, прожарених протягом 6 годин при температурі 200°C , втрачали інтенсивні смуги сорбованої води (валентне коливання ОН-груп при 3450 см^{-1} , деформаційне - при 1640 см^{-1}). Зафіксована, після проколювання зразка, дуже слабка смуга пояснюється наявністю малої (не більше однієї молекули) на формульну одиницю з'єднання, концентрації води. Смуг поглинання в області коливань кислих фосфатних груп Р-ОН при (2900-2300) і (1200-1400) см^{-1} не виявлено.

Три інтенсивні смуги в діапазоні (650-550) см^{-1} з компонентами дипольного моменту по осях x, y, z (рис. 3) по кореляції (табл. 2) віднесені до антисиметричних деформацій ν_4 тетраедричного типу. Спектральний діапазон цих коливань відповідає емпіричним і розрахунковим даними коливальних спектрів ряду ортофосфатів рідкоземельних елементів.

Інші смуги - (інтенсивна близько 700 см^{-1} і мультиплетні в діапазонах (500-400) і (350-200) см^{-1} спектра КТП), відноситься до коливань фрагмента $[\text{TiO}_6]$. Дійсно, всі смуги в цих діапазонах (рис. 3) мають складові дипольного моменту за трьома кристалографічними осями (рис. 3, 4, що по кореляції (табл.2) відповідає F_{1U} -типу коливань октаедра. Згідно спектрам $[\text{TiO}_6]$, смуги в діапазоні (500-390) см^{-1}

досліджуваного KTiOPO_4 відносяться до валентних частот ν_4 типу - (F_{1u}), а в області $(350-200) \text{ см}^{-1}$ - до деформаційних частот ν_3 типу - (F_{1u}) коливань.

Відомо, що до коливань метатитаната барію в полях тетрагональної, орторомбічної і ромбодричної сингоній приписують інтенсивної смуги в діапазоні $(500-600) \text{ см}^{-1}$. При дослідженні фрагментів $[\text{TiO}_6]$ в напрямку їх ребер, частота ν_4 типу (F_{1u}) зміщується на $(200-300) \text{ см}^{-1}$ до високих частот. До деформаційних коливань містка O-Ti-O цього ж типу симетрії - $F_{1u} (\nu_3)$ відносять смуги в ІЧС метатетанітів барію і стронцію в діапазоні $(400-300) \text{ см}^{-1}$.

Варто окремо зупинитися на природі смуг близько 700 і 500 см^{-1} (рис. 3) групи $[\text{TiO}_6]$ зі складовими дипольного моменту відповідно по осях: x, y (рис. 4 (1) – $(750, 700) \text{ см}^{-1}$; Рис. 3(2) – $(730, 700) \text{ см}^{-1}$; і вздовж z (рис. 3(3) – $(510, 490) \text{ см}^{-1}$. Значна інтенсивність і вибірковість напрямків компонентів векторів цих смуг перебувають у протиріччі з кореляцією розщеплення коливань частоти ν_4 типу (F_{1u}) по кристалографічним осям в поле орторомбічної симетрії (табл. 2).

Наявність смуг $(700 \text{ і } 500) \text{ см}^{-1}$, поляризованих відповідно у взаємно перпендикулярних площинах октаедра, пояснюється в наближенні тетрагонального спотворення октаедра O_h до симетрії D_{4h} , що супроводжується дозволом в ІЧС коливальних мод типу A (z) і E (x, y). Коливання в діапазоні нижче 200 см^{-1} (рис. 5.), відносяться до трансляційним і орієнтаційним модам

Поляризаційні спектри дозволили встановити спектральні діапазони прояву коливань тетраедричних $[\text{PO}_4]$ і октаедричних $[\text{TiO}_6]$ груп симетрії. При поляризації світла паралельно осям Y і Z (в установці YZX) в спектрах відбиття спостерігаються по дві інтенсивні смуги. Ідентичність форм і збіг максимумів підтверджують приналежність кристала до ПГС і розташування полярної осі уздовж X напрямку.

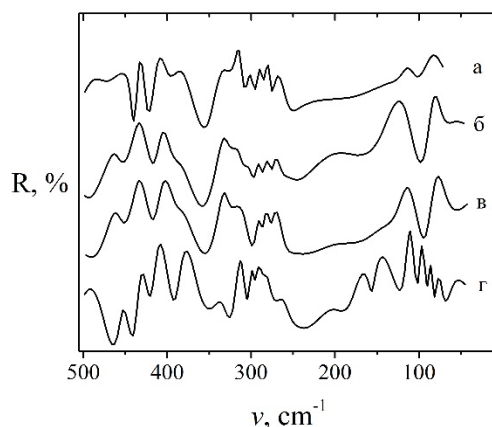


Рисунок 5. – Спектри відображення KTiOPO_4 : а - без поляризатора від площини $Y\ Z$; б - $E \parallel Z$; в - $E \parallel Y$; г - $E \parallel X$

Структура просторових розміщень поліедрів, утворених кисневим оточенням атомів фосфору і титану, представлено на. рис. 6.

Ланцюжки поліедрів $[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]$ уздовж осей Y і Z (а) і X (б); $[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]_x - [\text{TiO}_6]_z - [\text{TiO}_6]_y$ вздовж осі X (в); структурний скелет містків фосфору і титану уздовж осей Y і Z (г) і X (д, е): атоми фосфору (1), титану (2) і кисню (3).

У напрямку Y і Z розташовані однакові структурні ланцюжки чергуючих мотивів $[\text{PO}_4]$ і $[\text{TiO}_6]$. Скелетними елементами ланцюжків поліедрів є лінійний структурний мостик O-Ti-O і вигнутий O-P-O (рис. 6, а і г).

При $E \parallel X$ зареєстровано 6 коливальних смуг. В цьому напрямку розташовані два види ланцюжків поліедрів. фрагменти яких представлені на рис. 6, б, в. До першого виду належить ланцюжок (рис. 6, б), що складається з послідовно розташованих $[\text{PO}_4]$ і $[\text{TiO}_6]$ (за складом, аналогічна ланцюжкам напрямків Y і Z).

Відмінною рисою ланцюжка $[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]$ в напрямку X є те, що вершини двох тетраедрів з'єднані суміжними киснями октаедра. Тому в ланцюжку замість лінійного структурного містка O-Ti-O з'явилася вигнута структура O-Ti-O . Проте спектральний внесок ланцюжка в напрямку X повинен бути дуже близьким до коливань ланцюжків вздовж Y і Z . Дійсно, для $E \parallel X$ існують дві смуги при (112 і

82) cm^{-1} , максимуми яких дуже близько розташовані до частот, зареєстрованим в разі $E||YZ$. Відзначимо незначне зміщення максимумів смуг в діапазон низьких частот для коливань ланцюжка $[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]$, розташованої в напрямку X .

Причиною подібного зниження частот коливань є зменшення пружної повертаючої сили в результаті заміни лінійного структурного елементу O-Ti-O зігнутих O-Ti-O . При цьому різниця між максимумами для кожного з напрямків залишається однаковою і становить $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$. Структурний ланцюжок (рис. 6, в), відрізняється відсутністю чередування поліедрів фосфору і титану, а значить і складом трансляційних фрагментів. Так, $[\text{PO}_4]$ належить одночасно ланцюжку в напрямку Z ; один $[\text{TiO}_6]_z$ - також ланцюжку в напрямку осі Z і два $[\text{TiO}_6]_y$ - ланцюжку в напрямку осі Y . Ця різниця призводить до появи нових частот при (160, 149, 95 і 72) cm^{-1} . Їх віднесення є важким, так як з просторового розміщення кожного з елементів чередуючих мотивів ланцюжка схожі (рис. 6, д, е) і мають гвинтову симетрію.

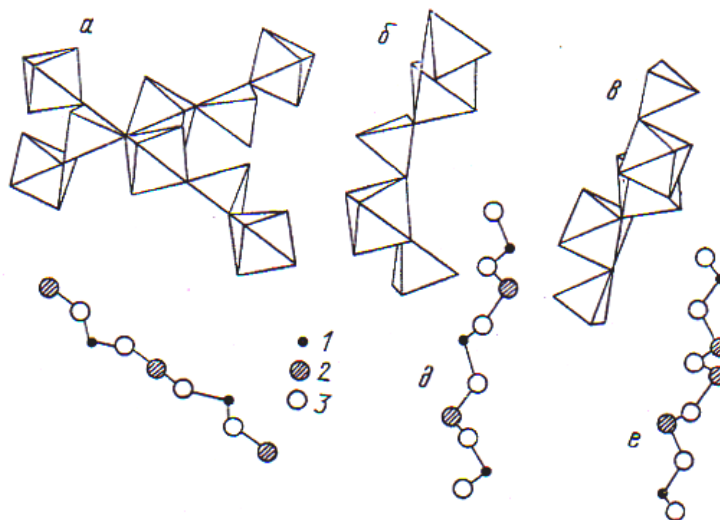


Рисунок 6. – Структура просторового розміщення багатогранників $[\text{PO}_4]$ і $[\text{TiO}_6]$ в KTiOPO_4

Коливальні процеси в подібних ланцюгах повинні супроводжуватися трансляціями, а також обертанням складових мотивів при скручуванні. При цьому взаємодія між розташованими в напрямку X ланцюжками $[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]$, і $[\text{PO}_4] -$

$[\text{TiO}_6]y - [\text{TiO}_6]z - [\text{TiO}_6]y$ відсутня. Це обумовлено тим, що між ланцюжками в структурі кристала розташовані підґратки фосфору і титану, що належать напрямками Y, Z , які не беруть участі в коливаннях при $E||X$.

Зміна складу в фрагменті ланцюжка $[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]y - [\text{TiO}_6]z - [\text{TiO}_6]y -$, а саме заміна одного з тетраедрів $[\text{PO}_4]$ октаедром $[\text{TiO}_6]$ збільшує її масу і змінює геометричну форму. Це супроводжується коливальними частотами $(92 \text{ і } 72) \text{ см}^{-1}$, які за аналогією віднесені до трансляційним модам складових елементів.

Частоти при $(160 \text{ і } 149) \text{ см}^{-1}$ відносяться до змін дипольного моменту. Причиною можуть бути зміни між мотивами $[\text{PO}_4]$ і $[\text{TiO}_6]$ в результаті їх відносного зсуву при скручуванні спіральних ланцюжків. Величина дипольного моменту, характерного орієнтаційним модам, як правило, менше його трансляційного вкладу. Це підтверджується інтенсивностями максимумів відповідних частот у спектрах.

При цьому, з огляду на те, що в структурі КТП два види спіральних ланцюжків, можна припустити, що частота 60 см^{-1} належить обертанням ланцюжка $[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]$, а більш низька - при 149 см^{-1} відноситься до ланцюжку, що володіє більшою масою $[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]y - [\text{TiO}_6]z - [\text{TiO}_6]y$ (табл. 5).

В діапазоні частот внутрішніх коливань частотні смуги з максимумами в діапазоні $(434, 290 \text{ і } 211) \text{ см}^{-1}$ віднесені до кисневого оточення фосфору. Ізотропний їх характер, ймовірно обумовлений незначним спотворенням фосфатного тетраедра, який поза силового поля набуває кубічної сингонії.

Смуги з максимумами в діапазоні $(460, 408, 333, 280 \text{ і } 269) \text{ см}^{-1}$, зареєстровані в спектрах для напрямків осей Y, Z кристала, а також 6 коливань, відповідних X напрямку належать до коливань в підґратці $[\text{TiO}_6]$. Ідентичність спектральних кривих свідчить, що дипольний момент уздовж Y і Z напрямків кристала приймає рівні значення.

Таблиця 5. Частотні значення максимумів в спектрах KTiOPO_4 при різних E

$E_{\text{ест}}$	$E Z (B_2)$	$E Y (B_1)$	$E X (A_1)$	Приналежність структури
490 450	460	461	491 450	TiO_6
434	434	433	431	PO_4
412 380 333 317 301	408 333 318* 299*	408 333 317*	412 379 331* 318 299	TiO_6
290	290	291	290	PO_4
279 268	280 270	280 269	270*	TiO_6
	211	210	211	PO_4
			160	$[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]$
			149	$[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]_Y - [\text{TiO}_6]_Z - [\text{TiO}_6]_Y$
116	118	117		$[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]$
			112	$[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]$
			95	$[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]_Y - [\text{TiO}_6]_Z - [\text{TiO}_6]_Y$
88	87	89		$[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]$
			82	$[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]$
			72	$[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]_Y - [\text{TiO}_6]_Z - [\text{TiO}_6]_Y$

Примітка. A_1 , B_1 , B_2 - Неприводимие уявлення групи C_{2v} , за якими перетворюються дані коливання.

* Частоти, які не належать цим поданням, а зафіксовані через похибки орієнтації зразка.

З моделі розміщення мотивів $[\text{TiO}_6]$ отримані експериментальні спектри які є результатом коливань Ti-O , які знаходяться в площині октаедра і відповідають симетрії C_4 . Однак досліджуваний кристал відноситься до ПГС - C_{2v}^9 , яка виключає наявність локальної ТГС порядку вище C_2 . Тому симетрія квадрату повина бути спотворена до паралелограму. Але при даних умовах експерименту спотворення в спектрах не було зареєстровано, не виключено, що через його малість.

Таким чином, дослідження поляризаційних спектрів відбиття від кристалографічних зрізів площин симетрії кристала КТП дозволяє встановити спектральні діапазони, в яких виявляються коливання його структурних мотивів - тетраедричних $[\text{PO}_4]$ і октаедричної $[\text{TiO}_6]$ груп.

Деформованість решітки КТП (ПГС - C_{2v}^9), спектрально проявляється у знятті заборони: з вироджених типу F_2 і F_{1u} мод; із заборонених по симетрії A_1 і E типу коливань структурних елементів $[\text{PO}_4]$ і $[\text{TiO}_6]$, а також в аномальному підвищенні частоти валентних коливань зв'язків Ti-O при 700 cm^{-1} .

Запропоновано гіпотезу про належність смуги при 700 cm^{-1} до коливань зв'язку (Ti-O) октаедра, спотвореного до симетрії D_{4h} . З даних випливає, що частота валентних коливань може підвищуватися, внаслідок конденсації через переміщення оксотитанових октаедрів по ребрах, до $(800 \text{ і до } 900) \text{ cm}^{-1}$ через переміщення.

Це знаходиться в згоді з нашим припущенням про спотворення одного з двох наборів симетрії $[\text{TiO}_6]$ в решітці КТП до симетрії D_{4h} і віднесенням інтенсивного поглинання близько 700 cm^{-1} до сильно поляризованих Ti-O зв'язків. Останнє підтверджується і даними про наявність у структурному ланцюжку - $[\text{TiO}_6]$ -

$[\text{TiO}_6]$ - кристала KTiOPO_4 , обособленого атома кисню на аномально короткій відстані.

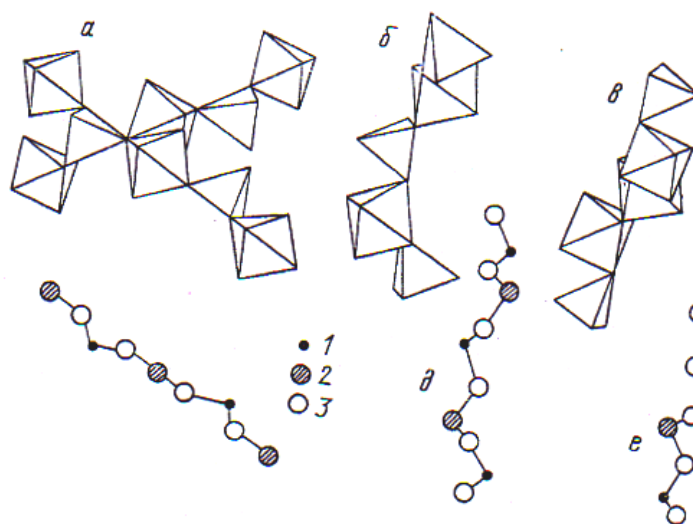


Рисунок 7. – Просторове розміщення багатогранників $[\text{PO}_4]$ і $[\text{TiO}_6]$ в KTiOPO_4 на відстані (порядку 1,718 ангстрем) від атома титану оксотитанових октаедрів

Ланцюжки поліедрів $[\text{PO}_4]$ - $[\text{TiO}_6]$ уздовж осей Y і Z (а) і X (б); $[\text{PO}_4]$ - $[\text{TiO}_6]$ x - $[\text{TiO}_6]$ z - $[\text{TiO}_6]$ y уздовж осі X (в); структурний скелет містків фосфору і титану уздовж осей Y і Z (г) і X (д, е): атоми фосфору (1), титану (2) і кисню (3)

На підставі поляризаційних спектрів відбиття від кристалографічних зрізів площин КТР встановлені спектральні діапазони коливань його структурних тетраедричних $[\text{PO}_4]$ і октаедричної $[\text{TiO}_6]$ угруповань.

Проведені дослідження дозволять припустити, що за нелінійно-оптичні властивості відповідає укорочений Ti-O зв'язок. Відповідно до моделі просторового розміщення багатогранників в KTiOPO_4 і спектрами діапазону (500-50) см^{-1} (рис. 7) - найбільш ймовірне розташування укороченою Ti-O зв'язку по короткій діагоналі паралелограма, утвореного спотвореним в екваторіальному перетині октаедром.

1.3. Дослідження властивостей KSnPO_4 :

у довгохвильовому і середньохвильовому діапазонах частот дослідженій ІЧС ортофосфата олова KSnPO_4 , приготованих за порошковою технологією наноматеріалів, у вигляді таблеток із сполуками бромистого цезію, хлористого калію або йодистого цезію, прозорих в досліджуваному діапазоні частот.

Теоретико-груповим аналізом спектроутворюючих груп тетраедричної та октаедричної симетрії доведено, що зміни ІЧС обумовлені послідовними діями полів позиційної симетрії і симетрії фактор-групи ПГС з 8-ю формульними одиницями в елементарній комірці.

Кристали ортофосфата олова синтезували за методикою з розчину в розплаві відповідних оксидів, з розмірами елементарної комірки, близьких до розмірів комірки ортофосфата титаната калію. ІЧС досліджувалися в діапазоні частот, властивих внутрішнім коливанням спектроутворюючих структурних груп, на зразках в таблетках приготованих за порошковою технологією наноматеріалів. з одним з наступних матеріалів: броміду цезію, йодиду цезію, або хлористого калію, прозорих в досліджуваному діапазоні частот,.

Спектри KSnPO_4 знималися на спектрофотометрах «Specord 75 IR» та «Fis-21», точність визначення максимумів спектральних смуг становила $(\pm 1, \dots \pm 1,5) \text{ см}^{-1}$. Достовірність вимірювань контролювалась на тестових зразках з добре відомими спектрами.

На підставі подібності ІЧС і близькості розмірів елементарних комірок, кристали KTiPO_4 і KSnPO_4 віднесені до ромбічної сингонії ТГС – C_{2v} ПГС – C_{2v}^9 , з 8-ма формульними одиницями в елементарній комірці, зі спектроутворюючими молекулярними і координаційними групами $[\text{TiO}_6]$ і $[\text{SnO}_6]$ тетраедричної і октаедричної симетрії у вільному стані, відповідно.

Таблиця 6. Частоти спектроутворюючої молекулярної $[\text{PO}_4]$ і спектроутворюючих коорінаційних $[\text{SnO}_6]$ груп октаедричної симетрії в KSnOPO_4 , в поле симетрії їх сайт-групи $[\text{C}_{2v}]$ -ПГС - $[\text{C}_{2v}^9]$.

$[\text{PO}_4]$		$[\text{MO}_6]$	
T_d	C_{2v}	O_h	C_{2v}
$\nu_1(A_1)$ КР 780 см^{-1}	A_1 КР, ІЧ	$\nu_1(A_{1g})$ КР $\nu_2(E_g)$ КР	A_1 КР, ІЧ $2A_1$ КР, ІЧ
$\nu_2(E)$ КР 400 см^{-1}	A_1 КР, ІЧ A_2 КР	$\nu_3(F_{1u})$ ІЧ	A_1 КР, ІЧ B_1 КР, ІЧ B_2 КР, ІЧ
$\nu_3(F_2)$ КР, ІЧ 1050 см^{-1}	A_1 КР, ІЧ B_1 КР, ІЧ B_2 КР, ІЧ	$\nu_4(F_{1u})$ ІЧ	A_1 КР, ІЧ B_1 КР, ІЧ B_2 КР, ІЧ
$\nu_4(F_2)$ КР, ІЧ 500 см^{-1}	A_1 КР, ІЧ B_1 КР, ІЧ B_2 КР, ІЧ	$\nu_5(F_{2g})$ КР	B_2 КР, ІЧ $2A_2$ КР
		$\nu_6(F_{2u})$ н. а.	A_1 КР, ИК B_1 КР, ИК B_2 КР, ИК

Для ідентифікації коливальних процесів використани теоретико-групові методи, а саме сайт-груповий метод із визначенням:

- повного коливального представлення (далі ПКП) внутрішніх коливань спектроутворюючих молекулярних $[\text{PO}_4]$ і координаційних $[\text{TiO}_6]$ і $[\text{SnO}_6]$ груп;
- неприводимих представлень (далі НП) спектроутворюючих тетраедричної $[\text{T}_d]$ і октаедричної $[\text{O}_h]$ груп симетрії у вільному стані;
- вплив поля позиційної симетрії на внутрішні коливання спектроутворюючих молекулярної $[\text{PO}_4]$ і координаційних $[\text{TiO}_6]$ і $[\text{SnO}_6]$ груп, що відповідає переходу від НП ТГС $[\text{T}_d]$ і $[\text{O}_h]$ до НП симетрії сайт-групи;
- вплив внутрішньокристалічного поля симетрії фактор групи $[\text{C}_{2v}]$ ПГС - $[\text{C}_{2v}^9]$ на коливальні спектри спектроутворюючих молекулярних $[\text{PO}_4]$ і координаційних $[\text{TiO}_6]$ і $[\text{SnO}_6]$ груп, які зазнали до цього впливу поля симетрії сайт-групи. Ця процедура відповідає переходу від НП спектроутворюючих груп до НП внутрішньо-кристалічного поля симетрії фактор групи $[\text{C}_{2v}]$ ПГС - $[\text{C}_{2v}^9]$.

Результати сайт-групового аналізу ІЧС представлені в таблицях 6 і 7.

2. ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ

Відмінності спектрів KMOPo_4 (де $\text{M} = \text{Ti}; \text{Sn}$) пояснюються більш високою позиційною симетрією (C_{2v}) структурних спектроутворюючих молекулярних $[\text{PO}_4]$ і координаційних $[\text{SnO}_6]$ груп в з'єднанні KSnOPo_4 в порівнянні з позиційною симетрією (C_1), аналогічних груп в кристалах KTiOPo_4 .

Інтенсивний мультиплет при $(1100 - 975) \text{ cm}^{-1}$ в спектрі KSnOPo_4 відповідає асиметричним (ν_{as}) валентним коливанням симетрії $\nu_3 (\text{F}_2)$ спектроутворюючих фосфатних $[\text{PO}_4]$ груп (табл. 7).

Висока інтенсивність цих смуг пояснюється оптичною активністю коливань типу F_2 для ТГС тетраедра (T_d), а мультиплетність - зняттям виродження по симетрії для структурного типу симетрії (C_{2v}). За аналогією з KTiOPo_4 смуга 780 cm^{-1} в спектрі KSnOPo_4 віднесена до симетричного валентного коливання $\nu_1(\text{A}_1)$, а смуга 390 cm^{-1} - до деформаційного $\nu_2(\text{E})$ коливання фосфатних груп тетраедричної симетрії.

Інтенсивні вузькі смуги в області $(650 - 540) \text{ cm}^{-1}$, як і відповідні смуги при $(640-545) \text{ cm}^{-1}$ в спектрі KTiOPo_4 , віднесені до змішаних деформацій оптично активних коливань симетрії $\nu_4(\text{F}_2)$ груп $[\text{PO}_4]$ з аналогічними по типу коливаннями симетрії $\nu_3(\text{F}_{1u})$ октаедричної угруповання $[\text{SnO}_6]$.

В спектрі фосфату олова в області валентних симетричних коливань $\nu_1(\text{A}_1)$ і деформаційних симетричних - $\nu_2(\text{E})$ молекулярних $[\text{PO}_4]$ груп виявлено по одній смузі при $(780 \text{ і } 390) \text{ cm}^{-1}$, а в спектрі фосфату титану - дві при $(820, 780) \text{ cm}^{-1}$ і три при $(430, 400, 385) \text{ cm}^{-1}$, відповідно (табл. 7).

В області змішаних валентних асиметричних коливань $\nu_3(\text{F}_2)$ тетраедра $[\text{PO}_4]$ і коливань $\nu_4(\text{F}_2)$ типу F_{1u} октаедра $[\text{SnO}_6]$ в спектрах KSnOPo_4 , міститься менше коливальних частот, ніж в спектрах KTiOPo_4 .

Це дає підставу вважати, що позиційна симетрія груп $[\text{PO}_4]$ в ортофосфаті олова вище, ніж в аналогічних групах ортофосфата титану. Ця гіпотеза підтверджується в роботах, де показано, що для ортофосфата титану тетраедричних фосфатні групи займають сайт-групи ТГС- $[\text{C}_1]$, тобто, більш низької симетрії.

Таблиця 7. Порівняльний аналіз коливальних частот (cm^{-1}) в ІЧС KTiOPO_4 і KSnOPO_4 , їх віднесення по частотах, симетрії, типам і активності.

KTiOPO_4	KSnOPO_4	Тип коливань	Віднесення
1125, 1100 1070, 1045 1025, 1010 995, 975	1100 1075, 1055, 1045 1025, 1000 975	$\nu_3(\text{F}_2)$	$\nu_{\text{as}}[\text{PO}_4]$
820, 780	780	$\nu_1(\text{A}_1)$	$\nu_{\text{s}}[\text{PO}_4]$
700	720	—	$\nu (-\text{M}-\text{O}-\text{M}-\text{O}-)$
640, 595 555, 545	650, 630, 585 560, 540	$\nu_4(\text{F}_2) + \nu_3(\text{F}_{1\text{u}})$	$\nu\delta[\text{PO}_4] + \nu\delta[\text{MO}_6]$
505, 490 465	510 480	$\nu_4(\text{F}_{1\text{u}})$	$\nu[\text{MO}_6]$
430, 400, 385	390	$\nu_2(\text{E})$	$\nu\delta_{\text{s}}[\text{PO}_4]$
330, 320, 300 290, 280, 265 250, 220	340, 310 390, 260 245, 215	$\nu_3(\text{F}_{1\text{u}})$	$\nu\delta[\text{T}_i\text{T T}_{ii}\text{O}_6]$

Не виключено, що в KSnOPO_4 $[\text{PO}_4]$ знаходяться в сайт-групах більш високого порядку симетрії, наприклад, ТГС - C_{2v} , типових структурах ромбічної сингонії, а тетраедричні фосфатні комплекси ортофосфату титану займають сайт-групи нижчої симетрії, наприклад, симетрії - (C_1).

Більш висока симетрія сайт-групи комплексу PO_4 в порівнянні з аналогічними в кристалах KTiOPO_4 з максимумами при $(430, 400, 385) \text{ см}^{-1}$ спостерігається в ІЧС KSnOPO_4 у вигляді двукратно-виродженого коливання Е типу при 390 см^{-1} .

3. КОЛИВАЛЬНІ ЧАСТОТИ

Ланцюжки із зв'язків $\text{M} - \text{O} - \text{M} - \text{O}$ – вздовж осі Y, проявляються при 700 см^{-1} в спектрах KTiOPO_4 і при 720 см^{-1} в спектрах KSnOPO_4 ;

Валентні трикратно вироджені коливання типу $\nu_4(\text{F}_{1u})$ групи $[\text{MO}_6]$ при (505, 490, 465) см^{-1} для KTiOPO_4 і (510, 480) см^{-1} для KSnOPO_4 ;

Деформаційні $\nu_3(\text{F}_{1u})$ коливання координаційної групи $[\text{SnO}_6]$ з 8 частот типу $\text{M} - \text{O}$ в інтервалі $(330 \leftrightarrow 220) \text{ см}^{-1}$ для KTiOPO_4 і шести частот при $(340 \leftrightarrow 215) \text{ см}^{-1}$ віднесені до KTiOPO_4 і KSnOPO_4 (табл.2), відповідно.

Координаційний поліедр $[\text{SnO}_6]$ має смуги в ІЧС при (700, 620, 420) см^{-1} . Інтенсивні вузькі полоси при (720; 510; 480) см^{-1} в спектрі фосфату KSnOPO_4 можна віднести до валентних коливань октаедра $[\text{SnO}_6]$, а в інтервалі (340 - 215) см^{-1} - до деформаційних коливань (табл. 7).

Кількість смуг валентних коливань типу $\nu_4(\text{F}_{1u})$ і деформаційних типу $\nu_3(\text{F}_{1u})$ угруповання $[\text{SnO}_6]$ октаедричної симетрії в спектрі фосфату олова (2 і 6), відповідно, у порівнянні з спектрами фосфату титану (3 і 8). Зменшення кількості смуг пояснюється більш високою симетрією структурної групи $[\text{SnO}_6]$ в фосфаті олова, на відміну від аналогічної групи в фосфаті титану.

Вищі за частотою (720 см^{-1}) коливання ланцюжка $\text{Sn} - \text{O} - \text{Sn} - \text{O}$ – октаедрів $[\text{SnO}_6]$ в KSnOPO_4 , в порівнянні з аналогічним коливанням при (700 см^{-1}) в KTiOPO_4 , пов'язуються з відкритою $4f$ -електронною оболонкою олова при наявності заповнених ($5s^2 5p^2$) оболонок олова.

В координаційних сполуках це призводить до посилення донорно-акцепторних зв'язків s - і p -валентних атомних орбіталей (далі АО) за рахунок участі орбіталей недобудованої N -електронної $4f$ -оболонки, які забезпечують псевдосферичну симетрію електронної щільності АО, що утворює σ -зв'язки. Це дозволяє пояснити спектральні дані для фосфату олова відносно меншим спотворенням

симетрії координаційного октаедра $[\text{SnO}_6]$ при збільшенні міцності його хімічних зв'язків.

Положення смуг: при (720 см^{-1}) , в SnO_6 , їх форма (дуже вузькі і інтенсивні); а також при $(720, 480, 340) \text{ см}^{-1}$ зв'язується з перекриттям атомних орбіталей олова з орбіталями електроннодонорного оточення $[\text{SnO}_6]$ і збільшенням силових постійних цих зв'язків.

Для визначення можливих електрооптичних властивостей проведені спектральні дослідження в областях валентних $(4000 - 3000 \text{ см}^{-1})$ і деформаційних $(1700 - 1600 \text{ см}^{-1})$ коливань кристалізаційної і сорбованої води, а також коливань кислих фосфатних груп типу $\text{P} - \text{OH}$ при $(2900 - 2300)$ і $(1200 - 1400) \text{ см}^{-1}$. В ІЧС таблетованих з бромідом калію зразків KSnOPO_4 і витриманих при температурі понад 100°C , зазначені характеристичні смуги не виявились.

Це свідчить про чистоту досліджуваних зразків за наявності водомістких з'єднань і надійності високотемпературного синтезу з гарантованою дегідратацією подвійних фосфатів.

ІЧС безводного фосфату олова (KSnPO_4) дозволяє запропонувати наступні висновки:

-ортофосфат олова (KSnOPO_4) ізоструктурний фосфату титаната калію - KTiOPO_4 , тому може бути віднесений до ромбічної сингонії з факторною групою симетрії (C_{2v}) ;

-структурним молекулярним спектроутворюючим $[\text{PO}_4]$ і координаційним $[\text{SnO}_6]$ групам в KSnOPO_4 , в порівнянні з аналогічними групами в KTiOPO_4 , властива більш висока впорядкованість і симетрія, яка обумовлена електронною будовою центрального атома - (Sn);

-для таблетованих з KBr з'єднань KTiOPO_4 і KSnOPO_4 в розмішені сукупності їх спектроутворюючих і координаційних груп, можливий ближній порядок симетрії.

ВИСНОВКИ:

1. Спочатку кристали KTiOPO_4 привертали увагу дослідників нелінійними оптичними характеристиками та можливістю їх використання для подвоєння частоти лазерного випромінювання.

2. Суперіонні властивості та сегнетоелектричний фазовий перехід були виявлені в цих кристалах пізніше.

3. Унікальна комбінація властивостей із можливістю регулювання характеристик у певних межах за допомогою, наприклад, ізоморфних замінників (калій для Na, Tl, Rb або Cs; титан для Ge, Sn або Nb; фосфор для As) привертають увагу щодо практичного використання твердих розчинів типу KTiOPO_4 дотепер.

4. Ці матеріали зазвичай використовуються у якості оптичних перетворювачів енергії, захисту фотопристроїв та зору людини від підвищеної інтенсивності лазерного випромінювання, низькопорогових оптичних перемикачів та у інших.

5. Для практичного застосування титанату калію та станату олова важливі наступні властивості:

- висока оптична нелінійність;
- прозорість в широкому діапазоні довжин хвиль;
- достатня променева стійкість;
- некретичність до умов фазового синхронізму;
- залежність оптичних характеристик сполук від геометрії, симетрії, розмірів складових елементів, тобто від наноструктурних критеріїв.

6. Встановлення фактичної обумовленості фізичних властивостей твердих розчинів сімейства KTiOPO_4 , відкриває шляхи цілеспрямованого регулювання властивостей за допомогою ізоморфних ізовалентних та гетеровалентних замін.

7. Сполуки ортофосфата олова віднесені до типу ортофосфата титану, з наноструктурними спектроутворюючими групами, перспективні для застосування в квантовій електроніці та нелінійній оптиці.

8. Розширення номенклатури приладів та пристроїв на основі цих матеріалів вимагає додаткових досліджень із ідентифікації закованої в ІЧС інформації про вплив геометрії, симетрії та розмірів складових елементів сполук KTiOPO_4 і KSnOPO_4 на їх властивості.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1) Simonov, V.I. Structure and functional properties of crystalline materials / V.I. Simonov — Moscow, December, 2021. — p. 17.
- 2) Seker, V. Infrared spectra of metal-dielectric nanostructured phosphate class complexes / V. Seker / Proceedings of the IEEE 39th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology" — Kyiv, 16-18 April, 2019.
- 3) Родионов, М. К. Координационная химия / М. К. Родионов, Н.П. Евтушенко, Н.С. Слабодяник — 1988 — Т. 14, № 6, с. 772.
- 4) Слабодяник, Н. С. Доклад АН УССР / Н. С. Слабодяник — 1986 — сер. Б, № 3, с. 41.
- 5) Родионов, М. К. Украинский химический журнал / М. К. Родионов, Н. П. Евтушенко, И. С. Рез — 1983 — Т. 49. вып. 1, с. 5-8.;
- 6) Tordman, J. Zeitschrift für Kristallographie / J. Tordman, R. Masse, J. Guitel — 1974 — В. 139. №. 1/2. S. 103.
- 7) Родионов, М. К. Журнал прикладноспектроскопії / М. К. Родионов, В. И. Петренко, Н. П. Евтушенко — 1987 — Т. 46. № 1. с. 95.
- 8) Балугев, А. В. Неорганические материалы / А. В. Балугев, Р. Б. Душин, В. Н. Крылов — Известия АН СССР, 1979 — Т. 15. № 1. с. 147.
- 9) Черноруков, Н. Г. Журнал неорганической химии / Н. Г. Черноруков, Г. Ф. Сибрина, А. И. Забелин — 1979 — Т. 24. № 9. с. 2333.
- 10) Черноруков, Н. Г. Журнал неорганической химии / Н. Г. Черноруков, Г. Ф. Сибрина, Н. П. Егоров — 1982 — Т. 27. № 2. с. 339.
- 11) Rotajzak, H. Journal of Raman Spectroscopy / H. Rotajzak, J. Baran — 1978 — V. 7. № 1. p. 54.