

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Коржнева Ксения Евгеньевна

**ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
НИТРАТАХ И ХАЛЬКОГЕНИДАХ НА ИХ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА**

1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков
полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических
наук

Научный руководитель
доктор технических наук
Исаенко Людмила Ивановна

Новосибирск - 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Нитраты и халькогениды в природе.....	9
1.2. Нелинейно-оптические кристаллы и подходы к поиску структур, обеспечивающих комплекс оптимальных заданных характеристик	15
1.3. Двойные нитраты $A_xB_y(NO_3)_z$	19
1.4. Нецентросимметричные многокомпонентные халькогениды Li и Ag.....	28
Выводы к главе 1	35
ГЛАВА 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ.....	37
2.1. Методы выращивания кристаллов	37
2.2. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ двойных нитратов и многокомпонентных халькогенидов	40
2.3. Исследование свойств многокомпонентных нитратов и халькогенидов .	42
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ НИТРАТОВ.....	46
3.1. Построение структурных карт центросимметричных и нецентросимметричных двойных нитратов $A_xB_y(NO_3)_z$	46
3.2. Выращивание кристаллов двойных нитратов.....	53
3.3. Дифференциальный термический анализ $K_2Ba(NO_3)_4$ и $Rb_2Na(NO_3)_3$	68
3.4. Рентгеноструктурный анализ двойных нитратов $K_2Ba(NO_3)_4$ и $Rb_2Na(NO_3)_3$ и фазовые диаграммы	71
3.5. Нелинейно-оптические свойства двойных нитратов $K_2Ba(NO_3)_4$ и $Rb_2Na(NO_3)_3$	84
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ.....	89
4.1. Структурный анализ системы $LiGaSe_2$ - $AgGaSe_2$	89
4.2. Структурный анализ системы $LiInSe_2$ - $AgInSe_2$	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	123

ВВЕДЕНИЕ

С развитием лазерных технологий возрастает потребность в высокоэффективных кристаллических функциональных материалах. Нелинейно-оптические кристаллы, в которых отсутствует центр симметрии, имеют нелинейную восприимчивость второго порядка и преобразуют частоту лазерного излучения от ультрафиолетового до среднего и дальнего инфракрасного диапазона. Такие материалы являются основными элементами в лазерных спектрометрах с широкой волновой перестройкой. Потребность в этих системах в настоящее время очень велика и возрастает с каждым годом. Например, лазерная спектрометрия позволяет осуществлять мониторинг окружающей среды, диагностировать различные заболевания путем анализа состава, выдыхаемого человеком воздуха и т. д.

По этой причине разработка принципов и алгоритмов поиска таких нелинейно-оптических кристаллов является важной и актуальной задачей. Хорошо известна методика поиска новых материалов, основанная на изменении состава. Для этого, как правило, исследуются ряды соединений и устанавливаются закономерности: состав – структура – свойства.

Радиусы и валентности катионов по-разному влияют на структурные мотивы и свойства многокомпонентных нитратов и халькогенидов, учет этих параметров важен при поиске устойчивых структур. Для фундаментальных задач необходимы исследования новых систем, где изменение катионов дает возможность выявлять закономерности образования многокомпонентных соединений, твердых растворов и получать функциональные материалы с заданными характеристиками, а также возможность переносить полученные данные на другие подобные системы. Работа направлена на выявление структурных факторов, отвечающих за нелинейно-оптические свойства, в нецентросимметричных кристаллах.

Цель работы - оценка влияния замещения катионов в структуре кристаллов на свойства многокомпонентных нитратов и халькогенидов для установления закономерностей состав – структура - свойства.

Основные задачи исследования:

- Построение структурных карт двойных нитратов для определения областей существования centrosимметричных и неcentrosимметричных структур;
- Поиск неcentrosимметричных двойных нитратов на базе простых структур $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , NaNO_3 , RbNO_3 ;
- Разработка методик выращивания кристаллов двойных нитратов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$;
- Исследование оптических свойств полученных двойных нитратов;
- Проведение структурного анализа систем $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$, $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$ при замещении Ag на Li;
- Установление закономерностей между изменением структур и нелинейных свойств в системах $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$, $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$

Защищаемые положения

1. Оптическое качество кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ достигается путем выращивания из водных растворов в присутствии L-аргинин ацетата, а также кристаллов $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ при выращивании методом Бриджмена– Стокбаргера из состава 75% RbNO_3 и 25% NaNO_3
2. Сочетание щелочных, щелочноземельных катионов и равнобедренных NO_3 треугольников, расположенных на плоскостях симметрии, в структурах двойных нитратов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$, обеспечивает значительную ширину запрещенной зоны и достаточное двулучепреломление, что позволяет эффективно использовать их в качестве преобразователей частоты лазерного излучения в ультрафиолетовом диапазоне
3. Составы $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GaSe}_2$, $\text{Li}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}\text{InSe}_2$, выделенные на основании структурного анализа систем $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$ и $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$, сочетают

сбалансированный комплекс параметров позволяющий эффективно использовать их в качестве преобразователей частоты лазерного излучения в среднем инфракрасном диапазоне

Научная новизна:

- Построены структурные карты двойных нитратов натрия, калия, рубидия, цезия и поливалентных металлов, выделены области существования centrosимметричных и неcentrosимметричных структур.
- Впервые выращен кристалл $K_2Ba(NO_3)_4$ оптического качества из водных растворов в присутствии L-аргинин ацетата и определена его структура.
- Построена фазовая диаграмма системы $KNO_3-Ba(NO_3)_2-H_2O$ при $60^\circ C$.
- Методом Бриджмена–Стокбаргера впервые выращен монокристалл $Rb_2Na(NO_3)_3$ оптического качества.
- Впервые показано, что особенности структур $K_2Ba(NO_3)_4$ и $Rb_2Na(NO_3)_3$ обеспечивают значительную ширину запрещенной зоны и приемлемое двулучепреломление.
- По данным структурного анализа системы $LiGaSe_2-AgGaSe_2$ выделены область образования тетрагонального твердого раствора ($0 \leq x \leq 0.9$) и один член ромбического твердого раствора $Li_{0.98}Ag_{0.02}GaSe_2$.
- По данным структурного анализа системы $LiInSe_2-AgInSe_2$ определены области образования тетрагонального ($0 \leq x \leq 0.37$) и ромбического твердого раствора ($0.55 \leq x \leq 1$).

Теоретическое и практическое значение

На основании структурных изменений, которые обеспечиваются полным или частичным замещением катионов в группах многокомпонентных нитратов и халькогенидов, были выделены неcentrosимметричные соединения с высокими нелинейными показателями и определены закономерности состав – структура – свойства. Полученные соединения $K_2Ba(NO_3)_4$ и $Rb_2Na(NO_3)_3$ являются эффективными материалами, которые могут быть использованы для

преобразования лазерного излучения в ультрафиолетовом диапазоне. Рациональная замена атомов Ag на Li в системах $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$ и $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$ позволила объединить преимущества исходных соединений и выделить составы твердых растворов, сочетающие сбалансированный комплекс параметров для эффективного их использования в среднем инфракрасном диапазоне.

Личное участие автора в получении результатов

Использованные экспериментальные и теоретические результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии. Автору принадлежит критический анализ литературы и обоснованный выбор объектов исследования, изучение структурных баз данных и построение структурных карт двойных нитратов. Выполнение экспериментов по выращиванию выбранных двойных нитратов и структурный анализ этих соединений проведены самостоятельно. Автором выполнен структурный анализ систем $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$ и $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$ и предложены составы со сбалансированными характеристиками. Ряд инструментальных исследований и трактовка результатов проведены совместно с д.ф.-м.н. А.П. Елисеевым; С.И. Лобановым, к.ф.-м.н. М.С. Молокеевым; д.ф.-м.н. С.А. Громиловым; к.ф.-м.н. С.В. Горяиновым, А.Ф. Курусь, д.н. Zh. Lin.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены в качестве устных и стендовых докладов на российских и международных научных конференциях: 53-я международная научная студенческая конференция МНСК-2015 (Новосибирск, 2015); международная Российско-Казахстанская школа-конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2015); 17 всероссийское совещание по экспериментальной минералогии (Новосибирск, 2015); 54-я международная научная студенческая конференция МНСК-2016 (Новосибирск, 2016); 55-я международная научная студенческая конференция МНСК-2017 (Новосибирск, 2017); III международная Российско-Казахстанская

научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2017); IV школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM (Новосибирск, 2017); 56-я международная научная студенческая конференция МНСК–2018 (Новосибирск, 2018); IV международная школа конференция молодых ученых «Нелинейная фотоника» (Новосибирск, 2018); IX сибирская конференция молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2018); XXII международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых (Томск, 2018); VII международная школа молодых ученых «Нелинейная фотоника и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, 2022); VI международная школа конференция молодых ученых «Нелинейная фотоника» (Новосибирск, 2022); XV симпозиум «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2023); VII международная школа конференция молодых ученых «Нелинейная фотоника» (Новосибирск, 2023).

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 14 статьях российских и международных журналов из текущего списка ВАК (из них 10 входит в список Web of Science), в 15 материалах конференций и тезисах докладов.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка используемой литературы. Общий объем работы 137 страниц. Диссертационная работа содержит 68 рисунков и 20 таблиц. Список цитируемой литературы включает 162 наименований, из них на иностранных языках 149.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю – д.т.н., вед. науч. сотр. ИГМ СО РАН Исаенко Людмиле Ивановне за руководство, помощь при выполнении работы, советы и бесконечное терпение.

Также хочется поблагодарить за оказанную помощь в проведении исследований и ценные консультации д.ф.-м.н. [Кидярова Бориса Ивановича], д.ф.-м.н., вед. науч. сотр. ИГМ СО РАН Елисеева Александра Павловича, Лобанова Сергея Ивановича, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. ИФ СО РАН Молокеева Максима Сергеевича, д.ф.-м.н., зав. лаб. ИНХ СО РАН Громилова Сергея Александровича, науч. сотр. ИГМ СО РАН Курусь Алексея Федоровича, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. ИГМ СО РАН Горяйнова Сергея Владимировича, д.н. Zheshuai Lin Technical Institute of Physics and Chemistry CAS, д.т.н., зав. лаб. ИГМ СО РАН Коха Александра Егоровича.

Проведение исследование поддержано грантами РФФИ №19-12-00085 «Разработка новых эффективных нелинейных преобразователей частоты лазерного излучения, на базе периодически поляризованных структур для твердотельных лазерных систем среднего инфракрасного диапазона с высокой средней мощностью и хорошим качеством пучка» и РФФИ №18-32-00359 «Фундаментальные исследования фазообразования при замещении катионов в системах двойных нитратов $A/B/NO_3$ ($A=K, Rb, Pb$; $B=Ba, Na$), изучение кристаллической структуры и оптических свойств».

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Нитраты и халькогениды в природе

Свойства любого кристаллического соединения определяются в первую очередь природой химических элементов, входящих в его состав. В зависимости от колебаний химического состава физические свойства одного и того же вещества могут варьировать в более или менее широких пределах. Проявление различных свойств материалов связано также с особенностями их кристаллической структуры. Поэтому, прежде чем изучать искусственно выращенные кристаллы, необходимо было понять, как они образуются в естественных условиях.

1.1.1. Нитраты в природе

Простые нитраты получают при взаимодействии азотной кислоты HNO_3 с металлами, оксидами, гидроксидами и солями. Практически все эти соединения хорошо растворимы в воде и устойчивы при комнатной температуре. Простые нитраты плавятся при температурах порядка 200-600°C, при этом плавление часто сопровождается их разложением. Продукты разложения определяются положением солеобразующего металла в ряду стандартных электродных потенциалов. Нитраты щелочных металлов при разложении образуют нитриты и кислород. Нитраты металлов, расположенные от Mg до Cu, а также Li дают при разложении оксид металла, оксид азота и кислород [1].

Нитраты обладают высокой растворимостью и редко встречаются в природе. Существует структурное сходство между нитратами и карбонатами, и те, и другие соединения характеризуются присутствием жестких треугольных групп. Схожесть с карбонатами выражена в изоструктурности между минералами нитронатритом и кальцитом, а также между нитрокалитом и арагонитом. Однако по ряду других параметров они сильно отличаются от карбонатов [2]. Из-за высокой растворимости в воде большинство нитратов являются сравнительно редкими минералами. Из известных минералов промышленные скопления образуют только нитронатрит или как его еще называют натриевая селитра NaNO_3 (рис. 1.1a) и

нитрокалит или калиевая селитра KNO_3 (рис. 1.1б) [3]. Остальные минералы являются очень редкими: NH_4NO_3 нитраммит или аммонийная селитра, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нитромагnezит или магниевая селитра, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ нитрокальцит или кальциевая селитра, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ нитробарит или бариевая селитра. Также в природе встречаются смешанные нитраты - это даранскит $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)(\text{NO}_3)$, ликазит $\text{Cu}_6(\text{OH})_7(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ герхардит [3]. В естественных условиях нитраты обычно встречаются в виде землистых и порошковатых масс, налётов, выцветов, корочек и крайне редко в виде отдельных кристаллов. Основной цвет нитратов - белый, серый, реже - жёлтый, бурый, фиолетовый (нитронатрит), голубой (ликазит). Твёрдость по шкале Мооса низкая 1.5–2, плотность невысокая 1900–2290 кг/м³ (у герхардита – 3430 кг/м³) [4].

Нитронатрит NaNO_3 (рис. 1.1а) обладает пространственной группой $R\bar{3}c$, кристаллической структурой типа кальцита, к которому также относятся такие минералы как магнезит MgCO_3 , смитсонит ZnCO_3 и сидерит FeCO_3 . Он в основном кристаллизуется в виде ромбоэдра, очень близких к ромбоэдрам кальцита. Для нитронатрита характерна схожесть некоторых свойств с кальцитом. Обычно в природе он наблюдается в сплошных зернистых массах в виде корок или выцветов, при этом легко растворяется в воде. Нитрокалит KNO_3 (рис. 1.1б) обладает пространственной группой $Pnma$ и относится к структурному типу арагонита, к которому также относятся стронцианит SrCO_3 , витерит BaCO_3 и церуссит PbCO_3 [4].



Рисунок 1.1. Кристаллы нитронатрита NaNO_3 (а) и нитрокалита KNO_3 (б)

Минералы нитратов образуются в основном двумя способами: (1) биогенным; (2) в процессе окисления азота атмосферы при грозовых разрядах или под действием солнечного света. При биогенном процессе нитраты образуются как продукт жизнедеятельности нитробактерий, развивающихся в почвах на органических остатках. Такие скопления наблюдаются исключительно в областях с сухим, жарким климатом. В парагенезисе с селитрой встречаются: гипс, мирабилит, галит, изредка иодаты и другие минералы. Редко выпадающие атмосферные осадки смывают образовавшуюся селитру в ложбины, где с течением времени образуются селитряные солончаки или даже сплошные скопления селитры. В изобилии почвенные выцветы в основном нитрокалита известны на богатых гумусом почвах Индии по реке Ганг; в значительно меньших масштабах – в Алжире, Франции, Италии, Венгрии и Средней Азии. Обычны выделения нитрокалита в пещерах, где он может возникать за счет органических остатков помета летучих мышей, птиц, либо из растворов, просачивающихся в пещеры и выщелачивающих селитру, возникшую в почвах. Такие скопления встречаются в Индии, Шри-Ланке, США и Крыму. Известно, что в Индии скопления калиевой селитры биогенного генезиса отрабатывались ещё в средние века [3]. Небольшие селитряные месторождения, главным образом калиевой селитры, в виде пухлых селитряных солончаков на холмах и в ложбинах, довольно широко распространены в Казахстане и Средней Азии [5].

Масштабы образования нитратов при грозовых разрядах оценить трудно, поскольку азотная кислота попадает в почву вместе с дождем и нитраты выщелачиваются. Однако в условиях исключительной сухости воздуха и отсутствия дождей оксиды азота, возникающие в атмосфере в результате электрических разрядов и под действием солнечных лучей, могут привести к образованию крупных залежей селитры. Именно с этим фактом, действующим многие тысячелетия в пустыне Северного Чили, связывают образование крупнейших в мире залежей нитрокалита, таких как месторождение натриевой селитры в Продольной долине. Эти залежи прослеживались в виде пласта мощностью 1.5 м на расстоянии 140 км при ширине 16-80 км. Кроме

нитронатрита, составляющего местами до 75% пласта, там встречались галит, тенардит, некоторые бораты, перхлораты, иодаты. К настоящему моменту месторождение выработано и больше не используется [4]. Небольшие отложения селитры такого же типа известны в пустыне Мохаве (Калифорния), в некоторых местах Аризоны, а также в Перу и ряде других мест Южной Америки. В зонах окисления медных месторождений в условиях пустынного выветривания встречаются редкие нитраты Cu сложного состава [5].

Проведенный поиск по опубликованным базам данных не обнаружил сведений о существовании двойных нитратов в природе, поэтому необходимо экспериментально установить какие соединения двойных нитратов можно получить искусственно и при каких условиях. Актуально и выделение структурных карт центросимметричных и нецентросимметричных двойных нитратов, для возможности поиска соединений с определенными характеристиками.

1.1.2. Халькогениды в природе

Халькогенидные минералы представлены сульфидами, селенидами, теллуридами. Они связаны с интерметаллическими соединениями, занимающими в систематике промежуточное положение между простыми веществами и халькогенидами. Среди халькогенидов наиболее близки по свойствам к интерметаллидам теллуриды, вследствие увеличения металличности связи. В качестве примеров таких теллуридов можно назвать теллуробисмутит Bi_2Te_3 (рис. 1.2а), тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, различные жозеиты и другие теллуриды Bi. Селениды в этом отношении занимают промежуточное положение. Часть из них близка к сульфидам, например, клаусталит PbSe , другие - к теллуридам, например, гуанахуатит Bi_2Se_3 , лайтакариит Bi_4Se_3 (рис. 1.2б) [6].



Рисунок 1.2. (а) Теллуробисмутит Bi_2Te_3 ; (б) лайтакариит Bi_4Se_3 ; (в) герстлеит $(\text{Na, Li})_4\text{As}_2\text{Sb}_8\text{S}_{17} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Характерными элементами, выступающими в качестве катионов в халькогенидах, являются Cu, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Pb, Ga, Ge, Sn, As, Sb, Bi. Достаточно обычен в качестве катиона Fe, в меньшей мере Co, Ni, Mo; известны халькогениды Mn, V, редко Cr, а также Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, гораздо реже встречаются халькогениды W и U [6]. Катионы Li, Na, K, Mg и Ca установлены лишь в редких и очень редких на Земле халькогенидах - герстлеите $(\text{Na, Li})_4\text{As}_2\text{Sb}_8\text{S}_{17} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1.2в), расвумите $\text{K}_4\text{Fe}_9\text{S}_{12}$, сульфиде магния MgS , нинингерите $(\text{Mg, Fe, Mn, Cr})\text{S}$, ольдгамите CaS и джерфишерите $\text{K}_6\text{Na}(\text{Fe, Cu})_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ [6].

Для понимания условий образования халькогенидов в природе, нужно знать их основные свойства, ими являются: относительно высокое давление насыщенного пара, гидролиз халькогенидов с ионной связью, восстановительные свойства халькогенидов и сравнительная легкость их окисления.

Вещества с высоким давлением насыщенного пара являются неравновесными в глубинных частях земной коры и в случае образования перемещаются в верхние слои. Иные же халькогениды, имеющие низкое давление насыщенного пара, могут существовать в земной коре на больших глубинах. При этом, в земной коре они должны переходить в ковалентные халькогениды, либо гидролизироваться. Ионные халькогениды – обычные минералы метеоритов, лунных пород [3].

Гидротермальные ассоциации меньшей глубинности характеризуются следующими халькогенидами: пирротин, галенит, сфалерит, халькопирит и т. п. С

высоко и низкотемпературными гидротермами связано образование слоистых халькогенидов с низким давлением насыщенного пара типа молибденита или тетрадимита. Кристаллы с очень высоким давлением насыщенного пара – реальгар, аурипигмент, киноварь, антимонит выделяются в близповерхностных, телетермальных месторождениях и отлагаются в областях активного вулканизма. Висмутин, отличающийся от антимонита большей степенью металличности связи и значительно меньшим давлением насыщенного пара, является характерным минералом высоко и среднетемпературных гидротермальных ассоциаций кварц-вольфрамитовых жил, грейзенов, некоторых скарнов. В зоне окисления халькогениды переходят в гидроксиды, оксиды. В глубинных зонах в зоне вторичного сульфидного обогащения происходит образование халькопирита, ковеллина, борнита [3].

В метаморфических процессах халькогениды устойчивы только на начальных этапах. С этим связано появление метакристаллов пирита в углистых и хлоритовых сланцах, конкреций пирита и марказита иногда со сфалеритом и галенитом в каменных углях. При более глубоком метаморфизме халькогениды разлагаются с образованием оксидов, силикатов и перемещением серы в виде летучих соединений в верхние слои Земли. При дальнейшем развитии метаморфизма халькогениды либо замещаются оксидами, либо выносятся горячими растворами в верхние горизонты коры. Гораздо реже они переплавляются и сохраняются.

В поверхностных условиях халькогениды, за исключением киновари, легко окисляются, переходя в растворимые в воде сульфаты, исключение является нерастворимый сульфат свинца – англезит. За счет них образуются также селенаты, арсенаты, карбонаты, простые вещества, оксиды, силикаты и галогениды [6].

1.2. Нелинейно-оптические кристаллы и подходы к поиску структур, обеспечивающих комплекс оптимальных заданных характеристик

Нелинейно-оптические кристаллы, преобразующие частоту лазерного излучения в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазоне, являются важными материалами, широко используемыми для ключевых устройств современной оптоэлектроники. Лазерные системы на основе таких материалов применяются для решения аналитических и научных задач, для обнаружения химических соединений, имеющих характерные колебательно-вращательные спектры в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазоне. В медицине они применяются для дистанционной диагностики заболеваний, лазерной хирургии, лазерной терапии, изучения процессов старения [7-9]. В экологии с помощью лазеров проводят мониторинг загрязнений окружающей среды, изучение глобальных климатических трансформаций, включая парниковый эффект, истощение озонового слоя, идентификацию и контроль концентраций различных токсичных газовых смесей [10, 11]. Такие лазеры применяются в астрофизике, системах связи, в военно-технических разработках [12, 13].

Для того чтобы получить кристаллы, которые могут быть использованы в инфракрасной и ультрафиолетовой оптике, необходимо учитывать ряд условий. Инфракрасный кристалл должен обладать нецентросимметричной структурой; большой шириной запрещенной зоны (>3.0 эВ); высоким порогом лазерного повреждения, который зависит главным образом от ширины запрещенной зоны; большими характеристиками генерации второй гармоники ($d_{ij} \geq 0.5 \times \text{AgGaS}_2$); умеренным оптическим двулучепреломлением ($\Delta n = 0.03 - 0.10$), чтобы соответствовать условию фазового согласования; широким диапазоном прозрачности, охватывающим два атмосферных окна в диапазоне 3-5 мкм и 8-14 мкм. Ультрафиолетовый кристалл характеризуется шириной запрещенной зоны от 4 эВ, двулучепреломлением на уровне 0.03. Очень важны для практического применения нелинейно-оптических кристаллов также хорошая механическая, химическая стабильность и простота выращивания [14].

Следует отметить, что нелинейно-оптические параметры в таких кристаллах часто противоречивы. Например, уменьшение ширины запрещенной зоны обычно приводит к увеличению коэффициента нелинейности [15]. Это означает, что необходимо найти такой состав соединения, для которого набор характеристик был бы оптимизирован. Это направление исследований кристаллов в настоящее время активно развивается.

С развитием лазерных технологий и смежных научных областей для создания материалов с заданными свойствами, понимание взаимосвязи структуры и свойств в нелинейно-оптических кристаллах становится все более важным. Найти подходящий нелинейно-оптический кристалл из огромного количества соединений методом «проб и ошибок» является сложной задачей. Поэтому понимание механизмов, с помощью которых структурные кластеры определяют оптические свойства материалов, значительно повысит эффективность поиска таких соединений. Наряду с открытием различных нелинейно-оптических кристаллов было предложено довольно много теоретических моделей, таких как, правило Миллера [16], модель параметра связи и заряда [17, 18], модель переноса заряда [19] и теория анионных групп [20]. Эти модели позволили успешно получить представление о соотношении структуры и свойств конкретных типов кристаллов. Однако расчеты эффектов генерации второй гармоники с помощью этих моделей были основаны на эмпирических или полуэмпирических приближенных методах.

В последнее время много новых нелинейно-оптических материалов было открыто с помощью стратегии химического замещения, основанного на известных структурных прототипах, которые могут поддерживать или рекомбинировать кристаллические структуры путем простой замены элементов. Группой авторов проведены обзоры, которые позволяют расширить круг соединений с различными катионами и анионами [21–23].

Моделированию материалов с возможностью прогнозирования и контроля анионных групп (структурных кластеров) в последние годы уделяется все больше внимания [24]. С конца 1990-х годов теоретические исследования оптических

свойств кристаллов на основе первых принципов стали широко применяться в поиске таких соединений [25, 26]. Этот метод позволяет прогнозировать оптические свойства, базируясь на структурных характеристиках, что имеет большое значение при поиске и конструировании нелинейно-оптических кристаллов, перспективных для использования в лазерной оптике. Для этого был разработан метод выделения кластеров в структуре [27], которые ответственны за нелинейные свойства. По этому методу реальное пространство разделено на отдельные зоны, и каждая зона содержит одну группу атомов. Если необходимо учитывать вклад в общие оптические свойства только одной группы атомов, например, анионной, то функции, принадлежащие другим ионам или группам, устанавливаются равными нулю – этот метод называется «расщеплением атомов» [28]. Таким образом, элементы, включающие незаинтересованные ионы или группы удаляются, и извлекается вклад главных групп. Этим способом выделяются функциональные анионные группы (рис. 1.3).

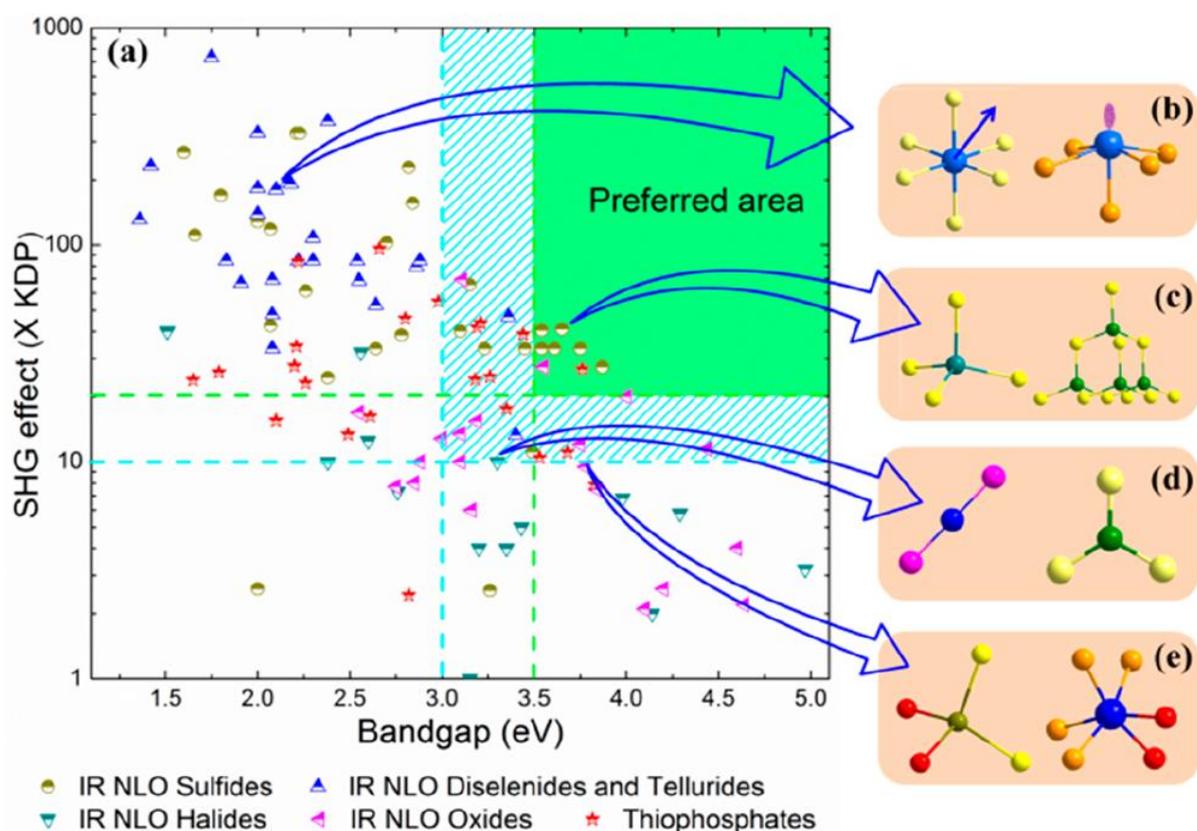


Рисунок 1.3. (а) Распределение ширины запрещенной зоны (E_g) и эффекта генерации второй гармоники (d_{ij}) для типичных нелинейно-оптических кристаллов; элементарные и предпочтительные области отмечены, синим и

зеленым цветами. Типичные функциональные группы включают (b) сложные полиэдрические $[\text{TiS}_6]^{8-}$, $[\text{SbF}_5]^{2-}$ и т. д., (c) тетраэдрические $[\text{GaS}_4]^{9-}$, $[\text{GaSe}_4]^{9-}$, $[\text{Zn}_4\text{S}_{10}]^{12-}$ и т. д., (d) линейные $[\text{HgBr}_2]$, треугольные $[\text{BS}_3]^{3-}$, $[\text{BO}_3]^{3-}$ и т. д., (e) смешанные $[\text{IO}_2\text{F}_2]^-$, $[\text{BiO}_2\text{F}_4]^{5-}$ [28].

В зависимости от химического состава и координационных форм нелинейно-оптические функциональные группы можно разделить на четыре основные категории: сильно искаженные координационные полиэдры, вызванные эффектом Яна-Теллера второго порядка или стереохимически активной одиночной пары (**рис. 1.3b**); полярные тетраэдры (**рис. 1.3c**); линейные и треугольные группы (**рис. 1.3d**) и смешанные координированные многогранники (**рис. 1.3e**) [28].

Сильно искаженные координационные полиэдры, вызванные эффектом Яна-Теллера второго порядка или стереохимически активной электронной парой обычно характеризуются сильными эффектами генерации второй гармоники, но малыми запрещенными зонами (**рис. 1.3a**). Например, $[\text{ZrSe}_7]^{7-}$ в CsZrPSe_6 демонстрирует большой нелинейный коэффициент $d_{ij} \approx 10 \times \text{AgGaSe}_2$, но малую ширину запрещенной зоны $E_g \approx 2.0$ эВ [29]. Полярные тетраэдры могут приводить к предпочтительным нелинейным коэффициентам и запрещенным зонам из-за сбалансированной структурной особенности (**рис. 1.3c**). В основном в последнее время многие нелинейно-оптические материалы строятся с помощью тетраэдрических функциональных групп [30], поскольку это позволяет соблюдать баланс между основными нелинейно-оптическими свойствами. Линейные и плоские треугольные группы удовлетворяют элементарным требованиям (**рис. 1.3d**). Например, BaB_2S_4 с плоскими $[\text{BS}_3]^{3-}$ демонстрирует ширину запрещенной зоны $E_g \approx 3.5$ эВ и большой нелинейный коэффициент $d_{ij} \approx 0.7 \times \text{AgGaS}_2$ [31]. Смешанные анионные звенья могут добиться улучшенных E_g и d_{ij} , для выполнения необходимых заданных условий (**рис. 1.3e**). Основываясь на этом принципе, было предсказано много соединений с разными функциональными группами и позднее они были подтверждены экспериментально.

Опираясь на соотношении структуры и свойств нелинейно–оптических кристаллов, треугольные *p*-сопряженные группы считаются превосходными активными единицами в коротковолновых областях спектра, таких как $[\text{BO}_3]^{3-}$ в боратах и $[\text{CO}_3]^{2-}$ в карбонатах. Боратные нелинейно-оптические материалы являются одними из наиболее важных соединений. Структуры с группами $[\text{BO}_3]^{3-}$ характеризуются большими нелинейными коэффициентами и умеренным двулучепреломлением [32]. Схожая ситуация наблюдается и у карбонатов. Однако, возникают трудности с выращиванием объемных кристаллов карбонатов больших размеров, что препятствует их практическому применению [33]. Нитраты обладают сходными треугольными плоскими *p*-сопряженными группами, но большей восприимчивостью второго порядка [34]. Это делает нитраты перспективными материалами.

В прошлом веке исследование нитратных нелинейно-оптических материалов началось со щелочно-редкоземельных нитратов, таких как соединения серии $\text{K}_2\text{RE}(\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ и Nd) [35-39]. Соединения этой серии обладают относительно высокими нелинейными коэффициентами и выращиваются из водных растворов. Однако все они являются слоистыми, что сильно затрудняет их применение. Поскольку свойства $[\text{NO}_3]^-$ группы слабо изучены на данный момент, мы полагаем, что она является перспективной для исследования.

1.3. Двойные нитраты $\text{A}_x\text{B}_y(\text{NO}_3)_z$

Нитраты характеризуются устойчивостью островных NO_3 групп в отличие от боратов, которые формируют разнообразные кольца и цепи. Поэтому для образования двойных нитратов важную роль играют радиусы, степень окисления и валентности катионов, они по-разному определяют структурный мотив и влияют на свойства. Известно, что эффективный ионный радиус играет важную роль в формировании структурного типа кристаллов двойных нитратов, а также необходим для отбора объектов для исследования. Поэтому рассматривали всю систему двойных нитратов в целом и исследовали влияние эффективных ионных

радиусов катионов на образование centrosимметричных и неcentrosимметричных соединений. Изучение нитратов давно привлекает внимание исследователей тем, что в этой группе существуют двойные соединения с неcentrosимметричной структурой, которые могут рассматриваться как нелинейные материалы. Поэтому важно было разобраться, какие соединения известны среди двойных нитратов, и выбрать наиболее перспективные для исследования.

Фазовые диаграммы систем $\text{LiNO}_3\text{-RbNO}_3$, $\text{LiNO}_3\text{-CsNO}_3$, $\text{CsNO}_3\text{-NaNO}_3$, $\text{KNO}_3\text{-RbNO}_3$, $\text{CsNO}_3\text{-KNO}_3$ и $\text{CsNO}_3\text{-RbNO}_3$ изучались J. Sangster [40]. Авторам определено, что в системах $\text{LiNO}_3\text{-RbNO}_3$, $\text{LiNO}_3\text{-CsNO}_3$ образуется двойное соединение, в системах $\text{KNO}_3\text{-RbNO}_3$, $\text{CsNO}_3\text{-KNO}_3$ и $\text{CsNO}_3\text{-RbNO}_3$ ряды твердых растворов, а в системе $\text{CsNO}_3\text{-NaNO}_3$ существуют только исходные компоненты. При этом структурные данные для двойных соединений с Li из этих систем в открытых базах данных не были обнаружены.

В работе были рассмотрены centrosимметричные и неcentrosимметричные двойные нитраты и исследовано влияние катионов разного сорта [41, 42] на их образование. В данном разделе представлены все виды centrosимметричных и неcentrosимметричных двойных нитратов. Обобщенные выводы по структурным картам разных двойных нитратов в зависимости от сорта катионов и среднего значения длин связей в полиэдрах щелочных/щелочноземельных катионов представлено в **Главе 3**.

1.3.1. Centrosимметричные двойные нитраты

В открытых базах структурных данных [43, 44] было обнаружено всего 68 двойных нитратов, из них centrosимметричных 41 (**рис. 1.4, табл. 1.1**) и 27 неcentrosимметричных. Среди centrosимметричных двойных нитратов наблюдается тринадцать литиевых соединений с редкоземельными металлами [45, 46], четыре натриевых со следующими *d*-металлами IV и V периода: Co, Pd и Ag [47-49]. Четыре калиевых со следующими *d*- и *f*-металлами IV, V и VI периода: Cu, Pd, Ag и Au, а также два с Ce и Th [47, 50-55]. Два рубидиевых

соединения с $4d$ -металлами V периода: Pd и Ag, а также одно с Th [56-58]. Десять цезиевых с d -металлами IV и V периода: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pd, Ag и два с Ce и Th [52, 57, 59-64]. Известно, что структуры $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Pa-3), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Pa-3) и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Pa-3) изоструктурны, поэтому они могут образовывать centrosymmetric ряды твердых растворов [65-67].



Рисунок 1.4. Центросимметричные двойные нитраты $A_xB_y(\text{NO}_3)_z$

Таблица 1.1.

Центросимметричные двойные нитраты $A_xB_y(\text{NO}_3)_z$
и эффективные ионные радиусы катионов

Соединение	Сингония	Пространственная группа	Эффективный ионный радиус катиона А [КЧ] Å [42]	Эффективный ионный радиус катиона В [КЧ] Å [42]
$\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{NO}_3)_4$ [52], $\text{Cs}_2\text{Mn}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_4$ [60]	Трикл.	$P\bar{1}$	$\text{Cs}^{[11]}=1.85$	$\text{Cu}^{[4]}=0.57$, $\text{Mn}^{[8]}=0.96$, $\text{Co}^{[6]}=0.745$, $\text{Ni}^{[6]}=0.69$
$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{NO}_3)_4$ [60]	Трикл.	$P\bar{1}$	$\text{Cs}^{[12]}=1.88$	$\text{Zn}^{[4]}=0.6$
$\text{AgCs}(\text{NO}_3)_2$ [61]	Мон.	$C2/m$	$\text{Cs}^{[12]}=1.88$	$\text{Ag}^{[4]}=1.02$
$\text{Li}_3\text{M}(\text{NO}_3)_6$ (M=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) [45]	Мон.	$P2/c$	$\text{Li}^{[4]}=0.59$	$\text{Gd}^{[10]}=1.107$, Tb=1.095, Dy=1.083, Ho=1.12; Er=1.062,

				Tm=1.052, Yb=1.042, Lu=1.032
Na ₂ Co(NO ₃) ₄ [47], Na ₂ Pd(NO ₃) ₄ [48]	Мон.	<i>P2/c</i>	Na ^[7] =1.12	Co ^[5] =0.67, Pd ^[4] =0.64
KAg(NO ₃) ₂ [50], K ₃ Cu(NO ₃) ₄ [52], K ₂ Pd(NO ₃) ₄ [53]	Мон.	<i>P2/c</i>	K ^[10] =1.59	Ag ^[4] =1.02, Cu ^[4] =0.57, Pd ^[4] =0.64
KAu(NO ₃) ₄ [51]	Мон.	<i>P2/c</i>	K ^[12] =1.64	Au ^[4] =0.68
Rb ₂ Pd(NO ₃) ₄ [57], Rb ₂ Th(NO ₃) ₆ [58]	Мон.	<i>P2/c</i>	Rb ^[10] =1.66	Pd ^[4] =0.64, Th ^[12] =1.21
Rb ₂ Ce(NO ₃) ₆ [59]	Мон.	<i>P2/c</i>	Rb ^[11] =1.69	Ce ^[12] =1.14
Cs ₂ Pd(NO ₃) ₄ [57], Cs ₂ Ce(NO ₃) ₆ [59], Cs ₂ Th(NO ₃) ₆ [62]	Мон.	<i>P2/c</i>	Cs ^[12] =1.88	Pd ^[4] =0.64, Ce ^[6] =0.87, Th ^[8] =1.05
RbAg(NO ₃) ₂ [56]	Мон.	<i>P2/a</i>	Rb ^[10] =1.66	Ag ^[4] =1.02
CsZr(NO ₃) ₅ [63]	Мон.	<i>P2/n</i>	Cs ^[12] =1.88	Zr ^[10] =0.89
CsFe(NO ₃) ₄ [64]	Ромб.	<i>Pbca</i>	Cs ^[12] =1.88	Fe ^[8] =0.92
Li ₂ M(NO ₃) ₅ (M=La, Eu, Pr, Nd, Sm) [46]	Ромб.	<i>Pnmm</i>	Li ^[6] =0.76	La ^[12] =1.36, Eu=1.35, Pr=1.179, Nd=1.163, Sm=1.132
Na _{0.2} Ag _{0.8} NO ₃ , Na _{0.85} Ag _{0.15} NO ₃ [49]	Триг.	<i>R$\bar{3}$c</i>	-	-
K ₂ Ce(NO ₃) ₆ [54]	Триг.	<i>P$\bar{3}$</i>	K ^[10] =1.59	Ce ^[12] =1.14
K ₂ Th(NO ₃) ₆ [55]	Триг.	<i>P$\bar{3}$</i>	K ^[9] =1.55	Th ^[12] =1.21
Cs ₂ Cr(NO ₃) ₆ [64]	Триг.	<i>P$\bar{3}$</i>	Cs ^[12] =1.88	Cr ^[6] =0.55
Sr _{1-x} Ba _x (NO ₃) ₂ [65], Sr _{1-x} Pb _x (NO ₃) ₂ [66]	Куб.	<i>Pa$\bar{3}$</i>	Sr ^[12] =1.44	Pb ^[12] =1.49, Ba ^[12] =1.61
Pb _{1-x} Ba _x (NO ₃) ₂ [67]	Куб.	<i>Pa$\bar{3}$</i>	Pb ^[12] =1.49	Ba ^[12] =1.61

Соединения Li₂M(NO₃)₅ (M=La, Eu, Pr, Nd, Sm) [46] обладают небольшим эффективным ионным радиусом Li^[6] и большими эффективными ионными радиусами редкоземельных элементов M^[12], в отличие от Li₃M(NO₃)₆ (M=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) у которых эффективный ионный радиус Li^[4] меньше. С натрием известно два соединения с металлами Co и Pd. Структурные данные о Na_{0.2}Ag_{0.8}NO₃, Na_{0.85}Ag_{0.15}NO₃ оказались не полными, и определить ионные радиусы Na и Ag не удалось. Калий образует два соединения с Pd, Ag, одно с Cu и одно с Au. Рубидий – два соединения с Pd и Ag. Cs образует восемь соединений с

3*d*-металлами IV периода и два соединения с 4*d*-металлами V периода. Калий и цезий образует по два соединения с Се и Th. Rb в отличие от них только с Th. Щелочноземельные катионы Sr и Ba образуют три соединения с достаточно близкими ионными радиусами катионов только с Pb или друг с другом. Больше всего соединений образуется с Li (PЗЭ) и с Cs (*d*-металлы IV и V периода) с большим разбросом эффективных ионных радиусов катиона В.

Отношение радиусов щелочных/щелочноземельных катионов к катионам *d*- и *f*- металлов IV, V, VI и VII периода показано на **рис. 1.5**, отдельно выделены редкоземельные металлы.

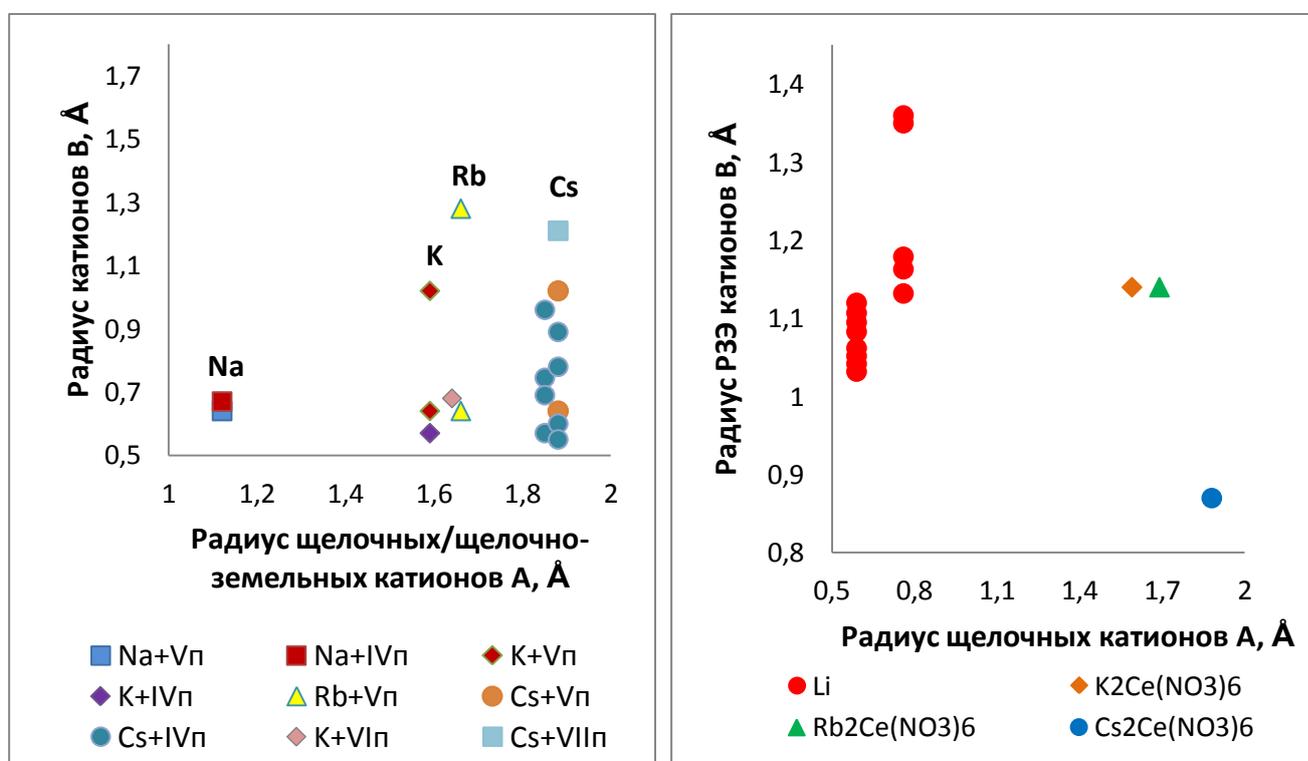


Рисунок 1.5. Соотношение радиусов катионов щелочных/щелочноземельных металлов (А) к *d*- и *f*- металлам IV, V, VI и VII периодов и редкоземельным металлам (В) для двойных centrosymmetric нитратов $A_xB_y(NO_3)_z$.

Обозначения: IVп – металлы IV периода, Vп – металлы V периода, VIп – металлы VI периода, VIIп - металл VII периода Th.

1.3.2. Нецентросимметричные двойные нитраты

В открытых базах структурных данных [43, 44] было обнаружено всего 27 нецентросимметричных двойных нитратов (рис. 1.6, табл. 1.2). Среди них

наблюдается соединение $\text{Na}_3\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9$ [68]. Калиевое соединение с Rb, два с *d*- и *f*-металлами IV и VI периода: Ni, Bi, и пять соединений с редкоземельными элементами La, Ce, Pr, Nd и Sm [47, 69-72]. Три рубидиевых соединения со щелочными металлами Na, K и Cs, два с *d*-металлами IV и V периода Sc и Y, одиннадцать с редкоземельными элементами La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm и Yb [69, 73, 74] и два цезиевых соединения с Rb и Al [69, 75].



Рисунок 1.6. Нецентросимметричные двойные нитраты $\text{A}_x\text{B}_y(\text{NO}_3)_z$

Среди нецентросимметричных двойных нитратов наблюдается одно моноклинное соединение $\text{K}_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_4$ (Cc), кристаллизацию которого проводили из растворов, содержащих смесь безводной азотной и уксусной кислот в объемном соотношении 1:1 [47]. В этом случае растворимость исходных компонентов значительно повышалась, и кристаллизация приводила к образованию более крупных кристаллов. Как описывают Morozov I.V. et al. [47], данные кристаллы имеют изумрудно-зеленый цвет, и являются гигроскопичными, не устойчивыми на воздухе. Структура $\text{K}_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_4$ образована бесконечными анионными цепочками состава $-\text{Ni}(\text{NO}_3)_3-\text{ON}(\text{O})-\text{O}-$ и катионами K^+ , расположенными между ними. Атом Ni окружен пятью анионами NO_3 , при этом координационный многогранник атома Ni представляет собой искаженный октаэдр.

Таблица 1.2.

Нецентросимметричные двойные нитраты $A_xB_y(NO_3)_z$ и эффективные ионные радиусы катионов

Соединение	Сингония	Пространственная группа	Эффективный ионный радиус катиона А [КЧ] Å [42]	Эффективный ионный радиус катиона В [КЧ] Å [42]
$K_2Ni(NO_3)_4$ [47]	Мон.	<i>Cc</i>	$K^{[12]}=1.64$	$Ni^{[6]}=0.69$
$Rb_2Na(NO_3)_3$ [76]	Ромб.	<i>Pmc2_1</i>	$Rb^{[11]}=1.69$	$Na^{[8]}=1.18$
$Cs_{0.5}Rb_{0.5}NO_3$ [69]	Триг.	<i>P3</i>	$Cs^{[10]}=1.81$	$Rb^{[10]}=1.66$
$KRbNO_3$ [69]	Триг.	<i>P3</i>	$K^{[10]}=1.59$	$Rb^{[10]}=1.66$
$Rb_2M(NO_3)_5$ (M=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb), $Rb_2Y(NO_3)_5$ [74] $Rb_2Sc(NO_3)_5$ [74]	Триг.	<i>P3</i>	$Rb^{[10]}=1.66$	Eu ^[10] =1.35, Gd=1.107, Tb=1.095, Dy=1.083, Ho=1.12, Tm=1.052, Yb=1.042, Y ^[8] =1.019, Sc ^[8] =0.87
$Cs_2Al(NO_3)_5$ [75]	Триг.	<i>P32</i>	$Cs^{[12]}=1.88$	Al ^[6] =0.535
$Na_3Nd_2(NO_3)_9$ [68]	Куб.	<i>P432</i>	$Na^{[6]}=1.02$	Nd ^[12] =0.983
$K_3Bi_2(NO_3)_9$ [70] $K_3M_2(NO_3)_9$ (M=La, Ce, Pr, Nd, Sm)[69-72]	Куб.	<i>P432</i>	$K^{[10]}=1.59$	Bi ^[12] =1.314, La ^[12] =1.36, Ce=1.14, Pr=1.17, Nd=1.27, Sm=1.24
$Rb_3M_2(NO_3)_9$ (M=La, Pr, Nd, Sm)[73]	Куб.	<i>P432</i>	$Rb^{[10]}=1.66$	La ^[12] =1.36, Pr=1.17, Nd=1.27, Sm=1.24

В тригональной сингонии было обнаружено 12 соединений. Соединение $RbNO_3$ изоструктурно с $CsNO_3$ и тригональной фазой KNO_3 , поэтому они могут образовывать нецентросимметричные ряды твердых растворов [69]. Помимо твердых растворов известно еще девять рубидиевых соединений с $P3\bar{2}$ и d -металлами IV и V периода: $Rb_2M(NO_3)_5$ (M=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb) [72], $Rb_2Sc(NO_3)_5$ и $Rb_2Y(NO_3)_5$ [73]. Монокристаллы $Rb_2Sc(NO_3)_5$ были получены из

раствора Sc_2O_3 и RbNO_3 в концентрированной HNO_3 при медленном испарении в эксикаторе над твердым KOH . Авторами [74] были впервые получены прозрачные кристаллы $\text{Cs}_2\text{Al}(\text{NO}_3)_5$, но они быстро разлагались на воздухе. Структура данного соединения состоит из изолированных групп $[\text{Al}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ и катионов Cs^+ , при этом атом Al окружен шестью атомами кислорода.

В кубической сингонии кристаллизуется 12 соединений. О синтезе безводных двойных нитратов лантаноидов с калием впервые сообщили Carnall et al. [77], синтезированные материалы имели формулу $\text{K}_3\text{M}_2(\text{NO}_3)_9$ ($\text{M}=\text{Pr}$, Nd , Sm) и образовывались в кубической пространственной группе $P432$. Кристаллы получали из эвтектического расплава KNO_3 , $\text{M}(\text{NO}_3)_3$ и LiNO_3 , выдержанного при 180°C в течение нескольких недель. Позже Guillou N. et al. [71] сообщили о наблюдении кубической фазы $\text{K}_3\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_9$. В данном случае материал был получен выпариванием при 313 К водного раствора гексагидрата церия и нитрата калия. Кристаллическая структура и термические свойства безводного $\text{K}_3\text{La}_2(\text{NO}_3)_9$ были описаны Gobichon A.-E. et al. [72]. О синтезе $\text{Na}_3\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9$, $\text{Rb}_3\text{M}_2(\text{NO}_3)_9$ ($\text{M}=\text{La}$, Pr и Sm) с кубической структурой сообщается в статьях [68, 73]. $\text{Na}_3\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9$ кристаллизуется из расплава $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ и NaNO_3 (молярное соотношение 1:3) путем медленного охлаждения от 588 К до комнатной температуры в силиконовой чашке при строгом исключении доступа кислорода и влаги. Монокристаллы $\text{Rb}_3\text{M}_2(\text{NO}_3)_9$ ($\text{M}=\text{La}$, Pr и Sm) получают нагреванием соответствующего безводного нитрата (в результате дегидратации $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 180°C) и RbNO_3 (молярное соотношение 1:3) в Ag при 320°C . Фаза $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_9$ является структурным аналогом фаз $\text{K}_3\text{M}_2(\text{NO}_3)_9$ ($\text{M}=\text{La}$, Ce , Pr , Nd и Sm). Goaz A. et al. [70] не смогли получить чистый $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_9$, но его структура была успешно уточнена по данным порошковой рентгеновской дифрактометрии и изучены его термические характеристики. Используя структурное сходство между $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_9$ и $\text{K}_3\text{M}_2(\text{NO}_3)_9$ ($\text{M}=\text{La}$, Ce , Pr , Nd и Sm), Goaz A. et al. [70] было рассчитано значение эффективного ионного радиуса Bi^{3+} при $\text{KЧ}=12$, которое равно 1.314 Å. Используя термический анализ, было обнаружено, что $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_9$ нестабилен при нагревании от комнатной температуры до 750°C .

Отношение радиусов щелочных катионов (А) к катионам (В) щелочных/щелочноземельных и *d*-, *f*-металлов IV, V периодов для нецентросимметричных двойных нитратов показано на **рис. 1.7**, отдельно выделены РЗЭ. Видно, что катионы Na, K и Rb образуют соединения, как с *d*-, *f*-металлами, так и с РЗЭ. Также есть два соединения, которые содержат только щелочные катионы: KRbNO_3 и $\text{Cs}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{NO}_3$. $\text{Cs}^{[12]}$ образует соединение с $\text{Al}^{[6]}$. Больше всего соединений образуют катионы Rb и РЗЭ.

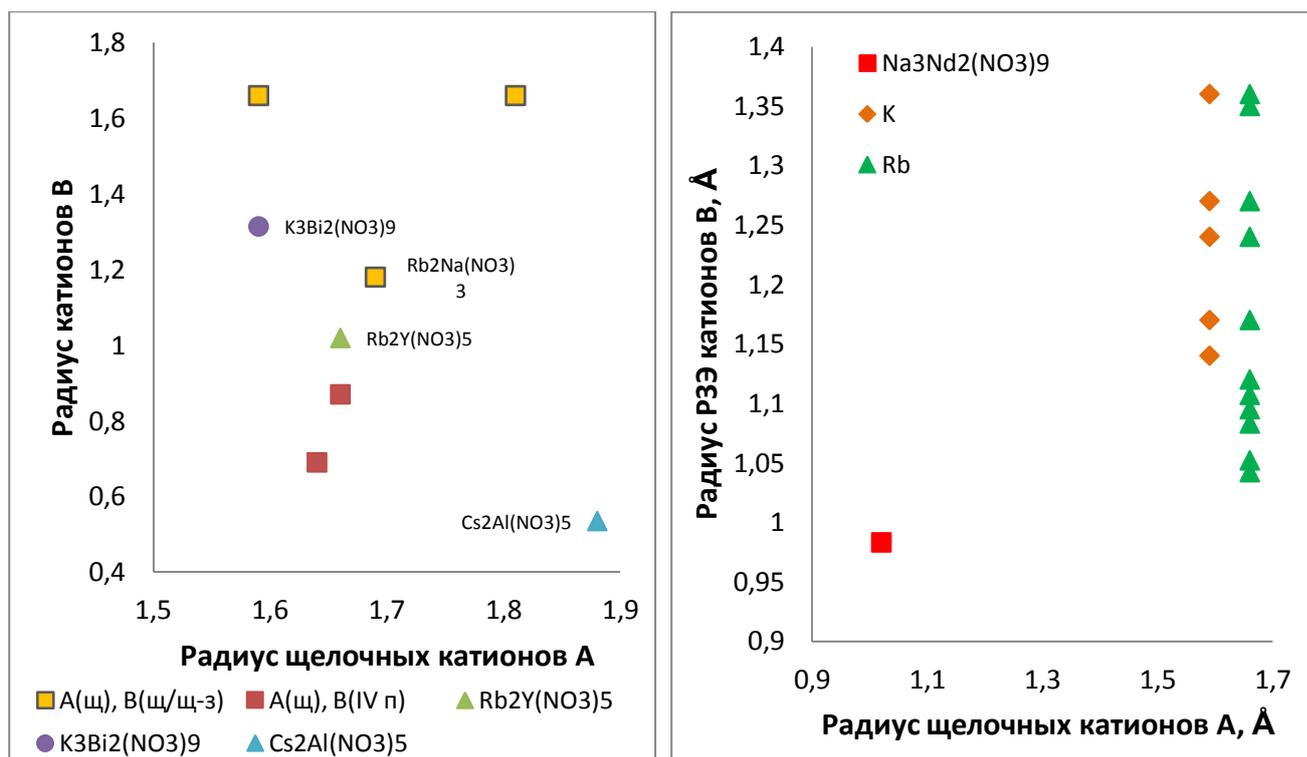


Рисунок 1.7. Соотношение радиусов катионов щелочных/щелочноземельных металлов (А) к *d*- и *f*-металлам IV, V, VI периода и редкоземельным элементам (В) для двойных нецентросимметричных нитратов $\text{A}_x\text{B}_y(\text{NO}_3)_z$

Обозначения: А(щ) – щелочные катионы А, В(щ/щ-з) –

щелочные/щелочноземельные катионы В, В(IVп) – В металлы IV периода.

Важным исследованием является изучение взаимодействия разновалентных катионов с близким эффективным ионным радиусом и одинаковой валентностью катионов с отличающимися радиусами. Поэтому исследования проводились для следующих двойных нитратов: $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$, поскольку они могут быть перспективными для использования в нелинейной оптике.

На сегодняшний день известно, что двойное соединение $K_2Ba(NO_3)_4$ было получено ранее, но слабо изучено. Порошковая рентгенограмма $K_2Ba(NO_3)_4$, была получена впервые в 1955 г [78], однако не была определена структура. В работе [79] описано соединение $K_2Ba(NO_3)_4$, полученное из раствора, и приведена его рентгенограмма, однако авторы также не приводят кристаллографических данных этого вещества.

В работах [76, 80] описана методика получения соединения $Rb_2Na(NO_3)_3$ с помощью твердофазного синтеза, указана его структура и приведено несколько возможных вариантов фазовой диаграммы, однако неизвестно, какая фазовая диаграмма достоверна. Поэтому существует необходимость в получении чистых кристаллов $Rb_2Na(NO_3)_3$ и определении области их устойчивой кристаллизации.

1.4. Нецентросимметричные многокомпонентные халькогениды Li и Ag

Преобразование состава частичным или полным замещением атомов в решетке дает возможность оптимизировать сочетание функциональных свойств. Информация об их структуре обеспечивает эффективный поиск материалов характеризующихся совокупностью свойств, в частности нелинейных параметров, стабильности и области прозрачности. Это помогает найти оптимальное решение при создании материала с требуемыми характеристиками и позволяет достичь компромисса в свойствах нелинейно-оптических кристаллов. [15, 81]

В соответствии со стратегией частичного химического замещения, было обнаружено большое количество неорганических инфракрасных нелинейно-оптических соединений с необходимыми характеристиками [82-84]. Изоморфное замещение катионов - простой и высокоэффективный метод разработки и синтеза новых нецентросимметричных материалов. Изучение таких халькогенидов показывает богатое разнообразие в структурах и составах. На **рис. 1.8** представлено распределение инфракрасных нелинейно-оптических халькогенидов по сингониям. Наибольшее количество халькогенидов обнаружено в ромбической (31%) и тетрагональной (31%) сингониях, уже меньше в моноклинной (22%) и

гексагональной (10%), совсем малое количество наблюдается в тригональной (3%) и кубической (3%) сингониях [82-84].

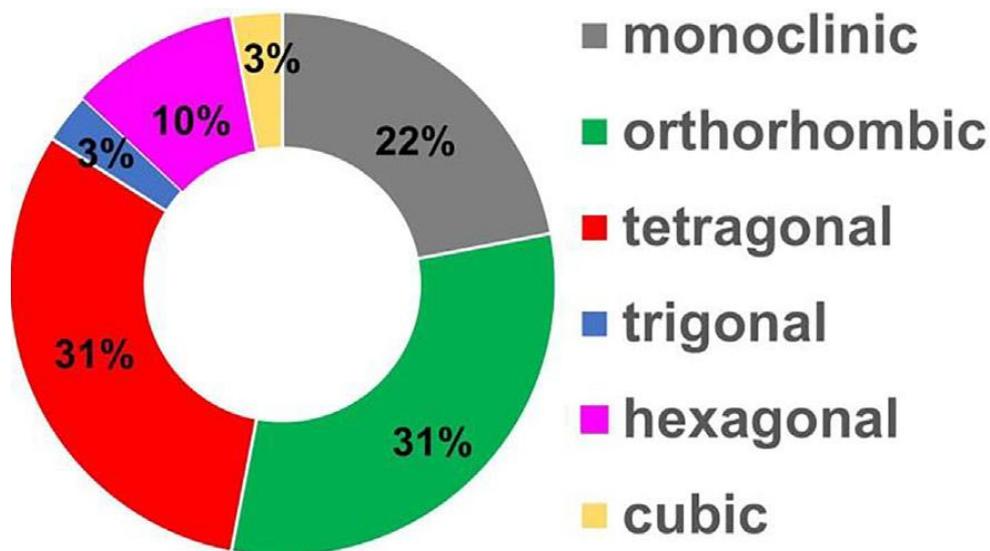


Рисунок 1.8. Распределение инфракрасных нелинейно-оптических халькогенидов по сингониям [82]

Рост монокристаллов, фазовая стабильность, а также их кристаллическую структуру и свойства тройных халькогенидов семейства ABC_2 исследовал Z.Z. Kish [85]. Общепринятое историческое название для халькогенидов тройные, хотя по номенклатуре они являются двойными. В нашей работе будет использовано общепринятое название тройные и четверные халькогениды. Анализ соотношений эффективных ионных радиусов и типов кристаллической структуры соединений показал, что изменение характера структуры (структурного типа) ABC_2 напрямую зависит от величины отношения эффективных ионных радиусов щелочного металла к халькогену. Было выявлено, что связи $B^{III}-C^{VI}$ и $Ag-C^{VI}$ являются ковалентными, а связи A^I-C^{VI} , где A^I щелочной металл – ионными [86, 87]. Степень металлической связи с A^I или B^{III} увеличивается в ряду замены S-Se-Te [85]. Соответственно, соединения семейства $A^I B^{III} C^{VI}_2$ могут быть охарактеризованы как соединения со смешанным ковалентно-ионно-металлическим типом связей.

Для кристаллических структур соединений ABC_2 , в которых A–Cu, Ag или Li, основными структурными единицами являются тетраэдры AC_4 и BC_4 . Z.Z.

Kish [85] выделил три группы по типу структур и основным закономерностям их изменения, в зависимости от соотношения ионных радиусов R_A/R_C . Предсказанные структурные типы неисследованных соединений позднее были обнаружены экспериментально, что подтверждает теорию Z.Z. Kish о выделении структурных типов тройных халькогенидов ABC_2 [88-90].

Z.Z. Kish [85] выявил, что температура плавления, ширина запрещенной зоны E_g находится в зависимости от суммы порядковых номеров элементов, причем характер этих зависимостей резко меняется с изменением структурного типа соединений (рис. 1.9).

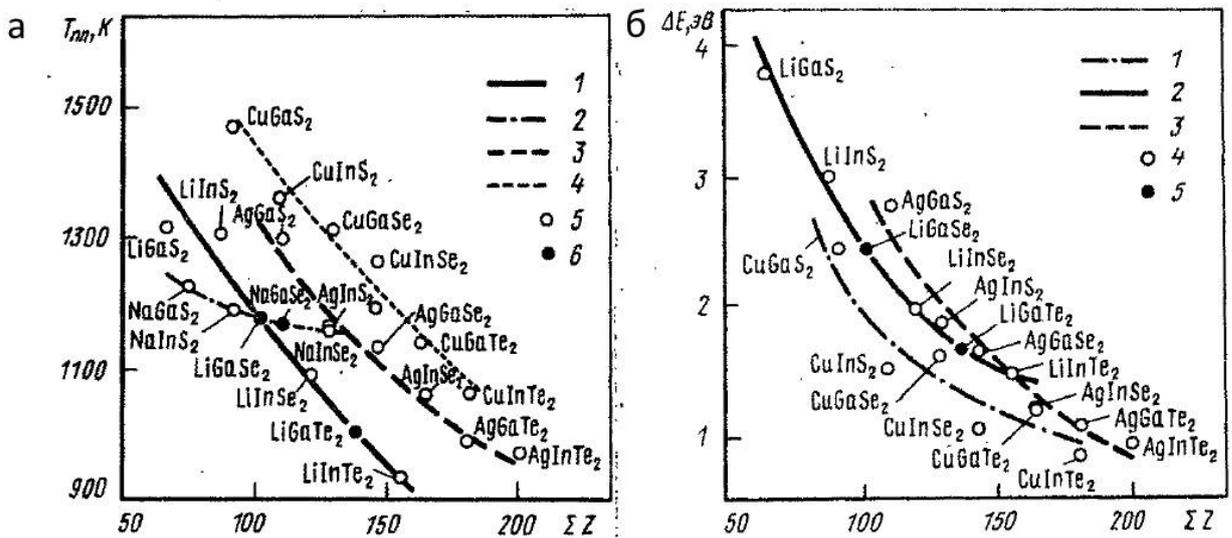


Рисунок 1.9. Зависимость (а) температуры (1–4 – литиевые, натриевые, серебросодержащие, медьсодержащие соединения; 5, 6–экспериментальные и прогнозируемые данные) и (б) ширина запрещенной зоны (1–3 – медьсодержащие, литиевые и серебросодержащие соединения; 4, 5–экспериментальные и прогнозируемые данные) соединений ABC_2 от суммы порядковых номеров элементов [85].

Уменьшение температуры плавления соединений с увеличением суммы порядковых номеров (ΣZ) указывает на ослабление термической стабильности по мере увеличения металлизации химической связи в ряду S-Se-Te (рис. 1.9а). Также происходит уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением суммы порядковых номеров (рис. 1.9б) [85]. В халькогенидах межатомные связи слабее по сравнению с оксидами, что приводит к смещению диапазона прозрачности

[91]. Таким образом, оксиды прозрачны до 3-5 мкм, тогда как халькогениды могут быть прозрачны до 20 мкм [15]. Атомы халькогена поляризуются гораздо легче, чем атомы кислорода, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и увеличению нелинейного коэффициента. Многие нелинейно-оптические кристаллы с большими нелинейными коэффициентами в инфракрасной области не имеют достаточно высокого порога повреждения, вызванного лазером, из-за их узкой запрещенной зоны. Авторами работы [15] нелинейные халькогениды были разделены на три группы в соответствии с корреляцией между нелинейным показателем добротности и положением края коротковолнового поглощения. Первая группа – это соединения с высокой нелинейной восприимчивостью и малой шириной запрещенной зоны (сиреневая область на **рис. 1.10**). Вторая группа - нелинейные кристаллы с наилучшими значениями этих двух параметров (область, окрашенная в розовый цвет). Третья группа - кристаллы с большой запрещенной зоной, что позволяет производить накачку лазерами, работающими в диапазоне 0.8–1.06 мкм (область, окрашенная в светло-голубой цвет) [92].

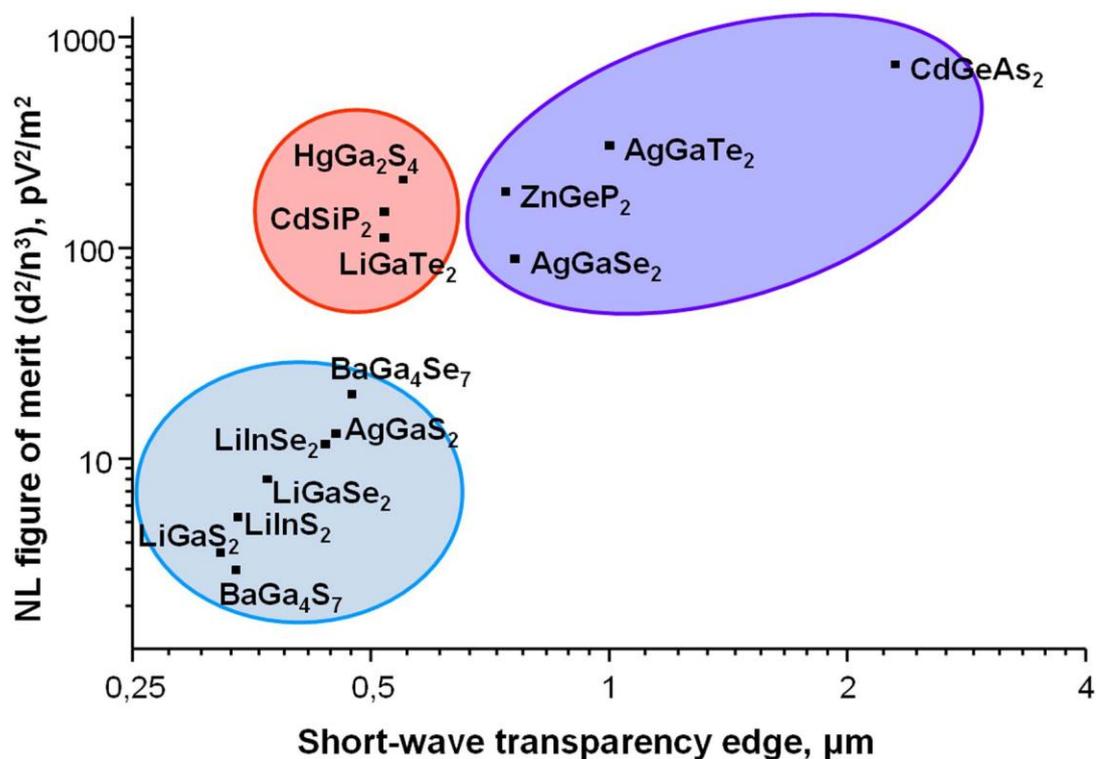


Рисунок 1.10. Корреляция между нелинейным показателем добротности и положением края коротковолнового поглощения для тройных халькогенидов [92].

Полученные данные показывают, что эти соединения, содержащие тройные халькогениды ABC_2 , являются перспективными нелинейными материалами и разработка новых соединений на их основе очень многообещающее направление.

Катион серебра обычно образует стабильные ковалентные связи с S и/или Se, что способствует получению большого нелинейного коэффициента. При этом щелочные/щелочноземельные металлы с S и/или Se в основном образуют ионные связи, которые вносят незначительный вклад в нелинейный коэффициент [93, 94]. Наиболее известными примерами являются коммерческие нелинейно-оптические кристаллы среднего инфракрасного диапазона $AgGaS_2$ и $AgGaSe_2$ [82]. Известным недостатком этих халькогенидов является их довольно низкий порог лазерного разрушения, что значительно ограничивает их применение в науке и технике мощных лазеров. Возможным решением такой проблемы является замена катионов Ag^+ на щелочные металлы, особенно на Li^+ [95, 96]. Выше было сказано, что щелочные металлы вносят незначительный вклад в нелинейную восприимчивость кристаллов [97, 98], но они влияют на пространственное расположение функциональных групп в структуре и определенным образом изменяют свойства соединений [99].

Zhou H.-M et al. [100] получил новые кристаллы халькогенидов $Li_xAg_{1-x}GaS_2$ путем конструирования четвертичных соединений из тройных халькогенидов $AgGaS_2$ и $LiGaS_2$, различающихся симметрией, при сохранении структурных элементов в виде тетраэдров AgS_4 , LiS_4 и GaS_4 . Таким образом, авторы достигли определенного баланса между большим нелинейно-оптическим коэффициентом и высоким порогом лазерного разрушения. Например, $Li_{0.6}Ag_{0.4}GaS_2$ имеет ширину запрещенной зоны $E_g=3.40$ эВ (на ≈ 1 эВ больше по сравнению с $AgGaS_2$), а нелинейный коэффициент в 1.1 раза выше, чем у $AgGaS_2$, в то время как порог лазерного разрушения в 8.6 раз выше. Zhou H.-M et al. [100] также обнаружили, что твердый раствор $Li_xAg_{1-x}GaS_2$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии при $0 \leq x \leq 0.6$ и в ромбической с более высоким содержанием лития. Zhou H.-M et al. [100, 27] удалось продемонстрировать, что замена Ag на Li в $AgGaS_2$ может

эффективно увеличить ширину запрещенной зоны, что приводит к увеличению порога лазерного разрушения.

Чтобы увеличить нелинейную восприимчивость и расширить окно прозрачности в среднем инфракрасном диапазоне, рекомендуется использовать селен в качестве аниона. AgGaSe_2 кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе $I\bar{4}2d$, обладает широкой прозрачностью в диапазоне 0.76-18 мкм и значительным нелинейным коэффициентом $d_{36}=39.5$ пм/В [101]. В то время как LiGaSe_2 кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Pna2$, характеризуется широкой прозрачностью в диапазоне 0.37-13.2 мкм и $d_{31}=10$ пм/В [102]. Структура AgGaSe_2 принадлежит к структурному типу халькопирита, а структура LiGaSe_2 – к структурному типу вюрцита.

Помимо катиона Ga, считается, что другие элементы групп IIIA и IVA, такие как In, Si и Ge, также могут входить в состав халькогенидных структур, образуя тетраэдры MX_4 ($M=\text{Ga, In, Si, Ge}$; $X=\text{S, Se}$) с сильной ковалентной связью и могут вносить большой вклад в нелинейно-оптические свойства соединений [84]. Это еще один из эффективных путей поиска новых халькогенидов со сбалансированными нелинейно-оптическими свойствами в среднем инфракрасном диапазоне. В 2014 году Mei D. J. et al. [103] вырастили кристалл $\text{Ag}_3\text{Ga}_3\text{SiSe}_8$ тетрагональной симметрии (пространственная группа $I\bar{4}2d$). Он был получен путем частичного замещения Si на Ga, образуя тетраэдры AgSe_4 и $(\text{Si/Ga})\text{Se}_4$. $\text{Ag}_3\text{Ga}_3\text{SiSe}_8$ имеет ширину запрещенной зоны 2.30 эВ, обладает аналогичным нелинейным коэффициентом, низкой температурой плавления 1057 К и значительно большим $\Delta n=0.1$ по сравнению с AgGaSe_2 $\Delta n=0.02$. В 2005 году Badikov V. et al. [104] получили ряд твердых растворов $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 0.45$) и исследовали их нелинейно-оптические свойства. Авторы обнаружили, что полярность этих кристаллов варьировалась в зависимости от содержания In. В 2016 году был получен кристалл $\text{LiGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ [105], имеющий ромбическую пространственную группу $Pna2_1$. Основными строительными единицами этого соединения являются тетраэдры LiSe_4 и $(\text{Ga/In})\text{Se}_4$. У этого кристалла наблюдаются нелинейный коэффициент $d_{31(\text{LiGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2)} \approx 0.94 \times d_{31(\text{LiInSe}_2)}$ или

$=1.03 \times d_{31(\text{LiGaSe}_2)}$ при 2.3 мкм, ширина запрещенной зоны 3.04 эВ при 80 К и 2.94 эВ при 300 К, что предполагает высокую оптическую стабильность. В 2018 году Yin W. et al. [106] продемонстрировали новый кристалл $\text{Li}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ оптического качества, который прозрачен в спектральной области 0.55-17 мкм, с шириной запрещенной зоны 2.47 и 2.27 эВ при 80 и 300 К.

В 2021 году Zhou W. et al. [107] получили ряд халькогенидов $\text{Li}_x\text{Ag}_{2-x}\text{In}_2\text{SiS}_6$ ($x=0, 0.79, 1.12, 1.44$) с пространственной группой Cc путем частичной замены Ag на Li в $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$. Было показано, что нелинейный коэффициент и ширина запрещенной зоны увеличиваются с увеличением содержания лития. Недавно авторами работы [108] получен еще один новый халькогенид $\text{LiAgIn}_2\text{GeS}_6$, который является производным от $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$. Он кристаллизуется в моноклинной пространственной группе Cc [84]. При этом нелинейный коэффициент и порог лазерного разрушения повышаются, когда к структуре $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ добавляется катион Li, что обеспечивает баланс между этими двумя наиболее важными свойствами нелинейно-оптических кристаллов. Расчеты на основе первых принципов также показывают, что частичная замена Ag^+ на Li^+ полезна для увеличения ширины запрещенной зоны и порога лазерного разрушения [105, 108-112].

AgInSe_2 кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе $I\bar{4}2d$ и относится к структурному типу халькопирита, LiInSe_2 кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Pna2_1$ и относится к структурному типу вюрцита. При этом AgInSe_2 обладает широкой прозрачностью в диапазоне 1.2–18 мкм и большим нелинейным коэффициентом $d_{36(\text{AgInSe}_2)}=2.74 \times d_{36(\text{AgGaS}_2)} \sim 37.5$ пм/В [112]. Недостатком AgInSe_2 является его низкое двулучепреломление Δn , которое резко падает с 0.0298 до 0.0017 в его диапазоне прозрачности. Поэтому он не может быть использован, как преобразователь лазерной частоты. Напротив, LiInSe_2 обладает малым нелинейным коэффициентом $d_{31(\text{LiInSe}_2)}=0.91 \times d_{36(\text{AgGaS}_2)} \sim 11.8$ пм/В, но характеризуется почти постоянным $\Delta n \sim 0.05$ в спектральном диапазоне от 0.7 до 11 мкм [113, 114]. Поэтому

добавление Li в AgInSe_2 может решить проблему низкого двулучепреломления и увеличить ширину запрещенной зоны.

Выводы к главе 1

В природе простые нитраты крайне мало распространены, особенно их большие отложения. В то время как халькогенидов большое разнообразие, чаще всего они встречаются в различных рудах в виде соединений цинка, меди, железа, свинца, молибдена (сфалерит, киноварь, галенит, молибденит).

Проведенный поиск по опубликованным базам данных не обнаружил сведений о существовании двойных нитратов в природе. Поэтому возникла необходимость изучения свойств уже известных синтетических двойных нитратов. В результате проведенного анализа литературных данных было выявлено, что двойные нитраты в основном образуются сочетанием катионов щелочных, щелочноземельных металлов друг с другом, *d*- и *f*-металлами IV, V, VI и VII периодов и редкоземельными элементами. Литиевые соединения с РЗЭ кристаллизуются только в центросимметричных группах симметрии. Центросимметричные натриевые соединения обнаружены с Co и Pd, нецентросимметричное с Nd. Калий, рубидий образуют центросимметричные и нецентросимметричные соединения, как с *d*- и *f*-металлами IV, V и VI периодов, так и с РЗЭ. Цезиевые центросимметричные соединения обнаружены с *d*-металлами IV, V периодов и РЗЭ, а нецентросимметричные - с Rb и Al. Стронций и барий входят в состав кубических центросимметричных твердых растворов. Для изучения изменения структур двойных нитратов, были подобраны катионы, которые максимально отличаются и оптимально искажают положение треугольных нитратных групп. Это разновалентные катионы с близкими радиусами (K^+ , Ba^{2+}), и изовалентные катионы, но отличающимися радиусами (Rb^+ , Na^+).

На основе статистических данных были выделены функциональные группы, отвечающие за нелинейные свойства. Для нитратов – это NO_3 группа, для халькогенидов – тетраэдры. Искажение формы и положения этих групп в

структуре обеспечивают получение сбалансированных свойств для использования кристаллов в качестве нелинейных преобразователей (для нитратов – область ультрафиолета, для халькогенидов инфракрасная область).

Для лучшего понимания взаимодействия состав – структура - свойства нами были исследованы изначально соединения с простыми треугольными группами, а затем более сложные системы с тетраэдрами. Типичными материалами первой группы являются нитраты, которые прозрачны в ультрафиолетовом диапазоне, а второй - халькогениды, которые прозрачны в среднем инфракрасном диапазоне.

Известно, что для селенидов край пропускания смещен в область более длинных волн в инфракрасном диапазоне, они характеризуются большими нелинейными коэффициентами и более низкой температурой плавления по сравнению с сульфидами. Поэтому многокомпонентные селениды были выбраны в качестве объектов исследования.

ГЛАВА 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

2.1. Методы выращивания кристаллов

Методы выращивания кристаллов подбираются с учетом свойств соединений: например, стабильности, растворимости в воде и термической стойкости. Термически нестабильные соединения и те, которые хорошо растворимы в воде, выращивают из водных растворов. Соединения, которые разлагаются при высоких температурах, могут быть выращены из раствора–расплава. Соединения, которые плавятся конгруэнтно, как правило, выращивают из расплава, например, методом Бриджмена – Стокбаргера.

2.1.1. Методы выращивания кристаллов из водных растворов

Методы выращивания кристаллов из водных растворов основаны на использовании зависимости концентраций вещества в растворе от температуры. При повышении температуры возрастает растворимость вещества в растворе, а при повышении концентрации растворимость снижается. Достигая концентрации выше кривой растворимости, происходит переход в поле пересыщенных растворов. При понижении температуры или испарении из пересыщенного раствора выпадает избыток вещества в виде кристаллов. Рост кристаллов может происходить на затравке или самопроизвольно при различных температурах. Обычно рост кристаллов в растворах осуществляется при температурах намного ниже температур плавления, поэтому кристаллы, выращенные в растворах, лишены многих дефектов, по сравнению с кристаллами, полученными из расплавов [115]. На **рис. 2.1** представлена схема установки кристаллизатора по выращиванию кристаллов из водных растворов с помощью понижения температуры и испарения.



Рисунок 2.1. Схема установки для выращивания кристаллов из водных растворов (1 – термометр, 2 – вращающий механизм, 3 – кристаллизатор, 4 – вращающаяся подставка, 5 – подставка кристаллизатора).

2.1.2. Методы выращивания кристаллов из раствора–расплава

Для получения качественных оптически прозрачных кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ был выбран метод выращивания из раствора–расплава, так как соединение разлагается при небольших температура [78], и вырастить его из расплава невозможно.

Метод кристаллизации из раствора в расплаве получил широкое развитие в связи с выращиванием монокристаллов в сложных многокомпонентных системах. Он используется для кристаллизации разлагающихся при нагревании, либо плавящихся при высоких температурах, либо трудно растворимых в обычных жидкостях веществ. В качестве растворителя при этом методе служит расплав какой-либо легкоплавкой подвижной соли или смеси солей. Важная особенность этого метода кристаллизации состоит в том, что процесс осуществляется на воздухе при атмосферном давлении [115]. Кристаллизация происходит при

охлаждении ниже точки насыщения. Основными достоинствами метода является то, что кристаллизацию можно проводить значительно ниже температуры плавления получаемого материала за счет подбора растворителя. Недостаток этого метода связан с возможностью при росте кристаллов захватывать включения растворителя [115].

Методы кристаллизации из раствора в расплаве делятся на два способа роста: спонтанной кристаллизации и кристаллизации на затравку. Спонтанная кристаллизация используется при поисковых работах. Кристаллизация на затравку используется при получении крупных и совершенных кристаллов. На **рис. 2.2** представлена схема установки кристаллизатора по выращиванию кристаллов методом раствора в расплаве с помощью помещения затравки в раствор и понижения температуры.

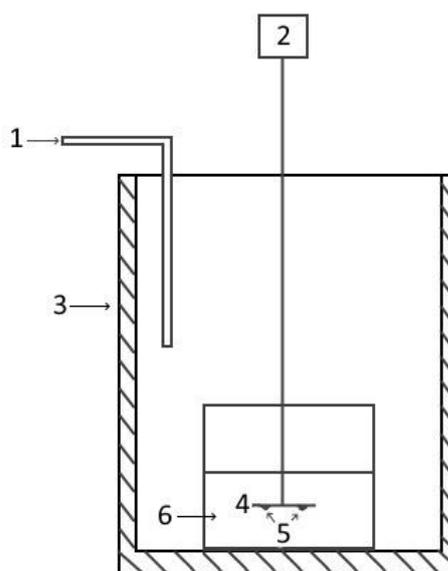


Рисунок 2.2. Схема установки для выращивания кристаллов методом из раствора-расплава (1 – термометр, 2 – вращающий механизм, 3 – стенки кристаллизатора, 4 – вращающаяся подставка, 5 – выемки для затравок, 6 – кристаллизатор с раствором-расплавом).

2.1.3. Метод Бриджмена-Стокбаргера

Метод Бриджмена–Стокбаргера, или один из методов направленной кристаллизации, заключается в том, что через печь, имеющую неравномерное

распределение температуры по длине, протягивается ампула с материалом (рис. 2.3). Ампула имеет заостренный конец для исключения образования большого числа зародышей. Перед ростом проводится гомогенизация шихты при температуре плавления с быстрым охлаждением до комнатной температуры. Кристаллизация может осуществляться в двух режимах: либо при перемещении ампулы с веществом через зону расплавления, либо при плавном снижении температуры в условиях постоянного градиента температурного поля. При вертикальном перемещении ампулы монокристаллы могут вырасти при спонтанном зарождении или на затравку. В случае спонтанного зарождения дну контейнера придают коническую форму. Ампула с расплавом перемещается в печи из высокотемпературной области в низкотемпературную. В результате этого на дне конусообразной ампулы начинается кристаллизация, и, благодаря геометрическому отбору, вырастает один монокристалл, имеющий форму сосуда [116].

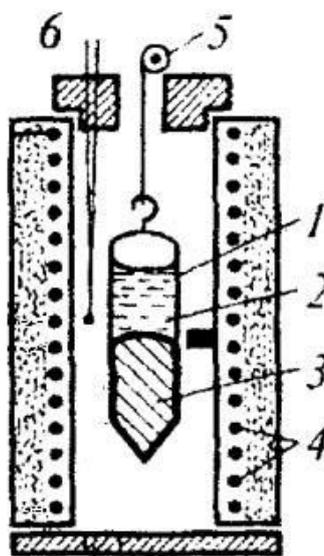


Рисунок 2.3. Схема ростовой установки для выращивания кристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера (1 - ампула, 2 - расплав, 3 - растущий кристалл, 4 - нагреватель, 5 - опускающий механизм, 6 - термопара).

2.2. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ двойных нитратов и многокомпонентных халькогенидов

При выполнении данной работы был сделан рентгеноструктурный анализ кристаллов двойных нитратов $K_2Ba(NO_3)_4$, $Rb_2Na(NO_3)_3$. В ходе исследования анализ проводился на автоматическом монокристалльном дифрактометре Nonius X8 Apex фирмы Bruker с детектором «4K CCD» (в Институте физики им. Киренского СО РАН, Красноярск). Дифракционные данные получены по стандартной методике при 293 К (излучение $MoK\alpha$, $\lambda=0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов (SADABS). Структура расшифрована прямым методом, и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех атомов с использованием комплекса программ SHELX97 [117]. Порошковые рентгенограммы были сняты при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker, используя линейный детектор VANTEC и $Cu-K\alpha$ излучение, а также на дифрактометре Дифрей 401 с Cr излучением. Интервал углов 2θ выбран $5-70^\circ$, шаг 0.01° , экспозиция на каждом шаге 1 сек. Индексирование рентгеновских рефлексов и уточнение структуры методом Ритвельда проведено при помощи программы Topas 4.2 [118]. Изображение структуры было произведено с помощью программ DIAMOND [119].

Монокристаллы разного состава из систем $LiGaSe_2$ - $AgGaSe_2$, $LiInSe_2$ - $AgInSe_2$ были выращены в лаборатории методом Бриджмена–Стокбаргера. Затем отобраны небольшие образцы для анализа. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов $Li_{0.98}Ag_{0.02}GaSe_2$, $Li_{0.9}Ag_{0.1}GaSe_2$, $Li_{0.8}Ag_{0.2}GaSe_2$, $Li_{0.6}Ag_{0.4}GaSe_2$, $Li_{0.5}Ag_{0.5}GaSe_2$, $Li_{0.81}Ag_{0.19}InSe_2$, $Li_{0.55}Ag_{0.45}InSe_2$, $Li_{0.37}Ag_{0.63}InSe_2$, $Li_{0.2}Ag_{0.8}InSe_2$ проводили на дифрактометре «Bruker D8 Venture» (микрофокусный рентгеновский источник $MoK\alpha$ Incoatec I μ S 3.0, $\lambda=0.71073$ Å, CPAD-детектор PHOTON III C14, трехкружный гониометр) в Институте неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск д. ф.-м. н. Громиловым С.А. Температуру монокристаллов во время исследования поддерживали равной $150(1)$ К с помощью криостата с проточным азотом Oxford Cryosystems Cryostream 800 plus. Стратегия сбора данных состояла из серии ω -сканирований шагом 0.5° .

Интегрирование исходных данных, учет поглощения и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены в программном пакете Bruker APEX3 V2018.7-2 [120]. Полученный массив F_{hkl} обработан в программе Olex2 v.1.2.10 [121] с использованием SHELXL 2018/3 [117] для расшифровки и уточнения структурной модели.

Интенсивности пиков монокристалла $\text{Li}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}\text{InSe}_2$ регистрировали при 296(2) К с помощью монокристалльного дифрактометра «SMART APEX II» (Bruker AXS, аналитическое оборудование Красноярского центра коллективного пользования СО РАН), оснащенного CCD-детектором, графитовым монохроматором и источником излучения $\text{MoK}\alpha$. Матрица ориентации и параметры ячейки были определены и уточнены для набора из 7892 отражений. Поправки на поглощение применены с помощью программы SADABS. Структура решена прямыми методами с использованием пакета SHELXS и уточнена в анизотропном приближении с использованием программы SHELXL [117]. Структурные тесты на наличие возможных пустот проведены с использованием программы PLATON [121].

Для составов $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$, $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$, $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$ для изучения изменений характеристик структур при изменении температуры была проведена серия измерений в диапазоне температур 100 – 300 К. Также проведен расчет коэффициентов теплового расширения по следующим формулам: $\alpha_a = \frac{\Delta a}{a\Delta T}$, $\alpha_b = \frac{\Delta b}{b\Delta T}$, $\alpha_c = \frac{\Delta c}{c\Delta T}$, $\alpha_v = \frac{\Delta V}{V\Delta T}$.

2.3. Исследование свойств многокомпонентных нитратов и халькогенидов

2.3.1 Исследование свойств кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$

Для изучения основных свойств кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ были использованы следующие методы исследования.

Спектры комбинационного рассеяния $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ получены с использованием спектрометра Horiba Jobin Yvon Lab Ram HR800, оснащенного 1024-канальным детектором LN/CCD [122, 123]. Спектры возбуждались лазером

Nd:YAG³⁺ мощностью 40 мВт на линии 532 нм в виде двойной гармоники. Обратнo-рассеянные спектры собирали из фокального пятна диаметром 2 мкм на образце и регистрировали с разрешением 2 см⁻¹. Лазерный свет, подавленный краевым фильтром на остаточную линию при 0 см⁻¹, использовался для дополнительной калибровки по каждому спектру. Для деконволюции спектров комбинационного рассеяния в контурах амплитуд Voigt использован программный пакет PeakFit [124].

Инфракрасные спектры исследуемых соединений регистрировали с помощью инфракрасного-Фурье-спектрометра SCIMITAR FTS 2000. Образцы были предварительно приготовлены в виде гранул путем прессования в матрице KBr или в различных маслах. Решеточно-динамические расчеты выполнялись с программным пакетом LADY [125]. Пакет LADY основан на решетчатой динамической программе CRYME (CRYstalMEchanics), разработанной Смирновым и др. [126] и был успешно использован ранее для вибрационных симуляций различных соединений [122, 127]. Более детальное описание полученных результатов комбинационной и ИК спектроскопии описаны в **Главе 3**.

Для кристаллов K₂Va(NO₃)₄ был проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) с помощью синхронного термоанализатора Netzsch STA 449C Jupiter, скорость нагрева варьировалась от 2 до 10°С/мин. Для чистого образца Rb₂Na(NO₃)₃ сделан дифференциальный термический анализ, он был проведен на воздухе в тигле из каленого кварца с использованием анализатора Thermoscan-2. Скорость нагрева составляла 20°/мин, в то время как максимальная температура была установлена на уровне 400°С.

Необходимым исследованием для всех выращенных нелинейных кристаллов является проверка их на генерацию второй гармоники и измерение спектра пропускания. Спектры оптического пропускания кристаллов K₂Va(NO₃)₄ и Rb₂Na(NO₃)₃ измерены при 300 К и 80 К с помощью спектрофотометров PC 2501 фирмы Shimadzu в ультрафиолетовом видимом - ближнем инфракрасном диапазоне и ИК-Фурье-спектрометра Infracum FT801 в среднем инфракрасном

диапазоне. При нелинейно-оптических экспериментах использовался Nd:YAG³⁺ лазер с длиной волны 1064 нм с длительностью импульса 200 нс и с частотой повторения модуляции 3.5 кГц, со средней мощностью 2 Вт.

2.3.2. Расчет нелинейных свойств многокомпонентных нитратов и халькогенидов

Программа CASTEP [128] использовалась для выполнения расчетов из первых принципов, основанных на методе псевдопотенциалов плоской волны [129, 130] для двойных нитратов и многокомпонентных халькогенидов. Для всех составляющих элементов были приняты сверхмягкие псевдопотенциалы, а для расчетов выбрано обобщенное градиентное приближение (GGA) [131] с использованием функционалов Пердю-Берка-Эрзенхофа (PBE). Ограничение кинетической энергии в 330 эВ и k-точечные сетки Монкхорста-Пака [132] с плотностью (4×4×1) точек в зоне Бриллюэна обеспечивает достаточную точность. Исходные геометрии были оптимизированы с помощью минимизатора BFGS [133], а затем рассчитаны электронные структуры и оптические свойства. Восприимчивость второго порядка χ^2 и коэффициент генерации второй гармоники d_{ij} рассчитаны с использованием модели разработанной Lin et al [27].

Помимо теоретического расчета нелинейных свойств для халькогенидов из систем $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ и $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$, было проведено экспериментальное исследование эффективности генерации второй гармоники. Экспериментально эффективность генерации второй гармоники оценивали аналогично классической работе Курца и Перри [134] для системы $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ на порошках $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GaSe}_2$, $\text{Li}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{GaSe}_2$, $\text{Li}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{GaSe}_2$, $\text{Li}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{GaSe}_2$ с размерами зерен 32, 40, 50, 63, 90 и 125 мкм для сравнения с эталоном. В качестве эталона был использован порошок AgGaSe_2 , который был изучен ранее в работе [11]. Для системы $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ эффективность оценивалась на порошках $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$, $\text{Li}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}\text{InSe}_2$, $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$, $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$, $\text{Li}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}\text{InSe}_2$ с размерами зерен 40, 50, 63 и 125 мкм для сравнения с эталоном. В качестве эталона был использован порошок LiInSe_2 , который был изучен в работе [113]. Для накачки

использовался тулиевый твердотельный лазер с импульсной диодной накачкой и модулированной добротностью. Длина волны излучения составляла 1.91 мкм, средняя мощность - около 100 МВт. Длительность импульса составляла 10 нс, частота повторения – 4.5 кГц. Интерференционный фильтр отделял когерентное излучение с длиной волны 1.91 мкм от излучения, накачиваемого лазером. Затем лазерный луч фокусировался на слое порошка толщиной 0.2 мм, и генерируемое СВЧ-излучение собиралось стеклянной линзой. Для регистрации сигнала генерации второй гармоники использовался охлаждаемый фотоумножитель FEU 83 и интерференционный фильтр IF 950. Спектр пропускания этого фильтра имеет максимальную прозрачность 11.5% при длине волны 947.8 нм, в то время как полная ширина на половине высоты составляет 31.7 нм.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ НИТРАТОВ

3.1. Построение структурных карт centrosимметричных и неcentrosимметричных двойных нитратов $A_xB_y(NO_3)_z$

В результате анализа литературных данных было выявлено, что двойные нитраты в основном получают при сочетании катионов щелочных, щелочноземельных металлов (А) друг с другом, с *d*- и *f*-металлами IV, V, VI, VII периодов, редкоземельными элементами (В).

Для исследования новых кристаллов необходимо изучить взаимосвязь между эффективными ионными радиусами катионов В и размером полиэдров катионов А (среднее значение длин связей А-О) и на основе этих данных построить структурные карты centrosимметричных и неcentrosимметричных двойных нитратов. Основной вклад в нелинейный коэффициент вносит нитрат-ион, а катионы искажают размер и форму NO_3 группы. Наибольшее влияние на изменение структурного мотива (NO_3 группы) оказывают именно катионы.

При исследовании формы NO_3 треугольников и положения атома азота в структуре в centrosимметричных нитратах (табл. 3.1) разносторонние NO_3 треугольники в структурах centrosимметричных двойных нитратов могут находиться в общем положении (обозначение в таблице 3.1 «1») или на плоскости симметрии (обозначение в таблице 3.1 «m»). Равнобедренные NO_3 треугольники располагаются на плоскости симметрии или на оси второго порядка (обозначение в таблице 3.1 «2»), а равносторонние только на оси третьего порядка, где атом азота расположен на оси, а его лиганды ею размножены (обозначение в таблице 3.1 «3»). В соединении $Li_2M(NO_3)_5$ ($M=La, Pr, Nd, Sm, Eu$) ($Li^{[6]}, M^{[12]}$) [46] наблюдаются два разносторонних и два равнобедренных NO_3 треугольника, в отличие от $Li^+_3M^{3+}(NO_3)_6$ ($M=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) ($Li^{[4]}, M^{[10]}$) [45] у которого отмечаются только разносторонние NO_3 треугольники. В соединениях с низшей симметрией (триклинная, моноклинная и ромбическая), обнаруживаются в основном разносторонние NO_3 треугольники, исключением являются соединения $CsAg(NO_3)_2$ ($Cs^{[12]}, Ag^{[4]}$) [62] и $Li_2M(NO_3)_5$ ($M=La, Pr, Nd, Sm, Eu$) ($Li^{[6]}, M^{[12]}$) [46]. В соединении $CsAg(NO_3)_2$ [62] наблюдается один

равнобедренный и один разносторонний NO_3 треугольник. В тригональных соединениях отмечаются как разносторонние, так и равносторонние NO_3 треугольники. В кубических соединениях все NO_3 треугольники являются равносторонними.

Таблица 3.1.

Виды NO_3 треугольников и среднее значение длин связей А-О в центросимметричных двойных нитратах

Соединение	Пространственная группа	NO_3 треугольник	Положение N в решетке	Среднее значение длин связей $\langle \text{A-O} \rangle$, Å
$\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{NO}_3)_4$ [52]	$P\bar{1}$	8 разносторонних	$N_{1-8}=1$	3.294(5)
$\text{Cs}_2\text{Mn}(\text{NO}_3)_4$ [61]	$P\bar{1}$	8 разносторонних	$N_{1-8}=1$	3.309(02)
$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{NO}_3)_4$ [61]	$P\bar{1}$	8 разносторонних	$N_{1-8}=1$	3.28(01)
$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_4$ [61]	$P\bar{1}$	4 разносторонних	$N_{1-4}=1$	3.311(4)
$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{NO}_3)_4$ [61]	$P\bar{1}$	8 разносторонних	$N_{1-8}=1$	3.28(02)
$\text{CsAg}(\text{NO}_3)_2$ [62]	$C2/m$	1 равнобедренный, 1 разносторонний	$N_1=m$, $N_2=1$	3.313(3)
$\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$ [50]	$P2/c$	2 разносторонних	$N_{1,2}=1$	2.94(02)
$\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$ [57]	$P2/a$	2 разносторонних	$N_{1,2}=1$	3.031(1)
$\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_3)_4$ [47]	$P2/c$	4 разносторонних	$N_{1-4}=1$	2.519(4)
$\text{Rb}_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$ [58]	$P2/c$	2 разносторонних	$N_{1,2}=1$	3.096(1)
$\text{Rb}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ [59]	$P2/c$	3 разносторонних	$N_{1-3}=1$	3.118(2)
$\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ [60]	$P2/c$	3 разносторонних	$N_{1-3}=1$	3.157(4)
$\text{Li}_3\text{M}(\text{NO}_3)_6$ (M=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) [45]	$P2/c$	6 разносторонних	$N_{1-6}=1$	Gd- 1.994(4), Tb-1.994(3), Dy- 1.994(2), Ho- 1.993(2), Er-1.984(2), Tm- 1.991(3), Yb, Lu- 1.99(04)
$\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$ [48]	$P2/c$	2 разносторонних	$N_{1,2}=1$	2.512(2)
$\text{KAu}(\text{NO}_3)_4$ [51]	$P2/c$	2 разносторонних	$N_{1,2}=1$	3.05(04)
$\text{K}_3\text{Cu}(\text{NO}_3)_4$ [52]	$P2/c$	5 разносторонних	$N_{1-5}=1$	2.923(2)
$\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ [60]	$P2/c$	3 разносторонних	$N_{1-3}=1$	3.377(2)

$\text{Cs}_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$ [58]	$P2/c$	4 разносторонних	$N_{1-4}=1$	3.387(2)
$\text{Cs}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ [63]	$P2/c$	3 разносторонних	$N_{1-3}=1$	3.356(2)
$\text{CsZr}(\text{NO}_3)_5$ [64]	$P2/n$	5 разносторонних	$N_{1-5}=1$	3.389(2)
$\text{K}_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$ [54]	$P2/c$	4 разносторонних	$N_{1-4}=1$	2.923(2)
$\text{CsFe}(\text{NO}_3)_4$ [65]	$Pbca$	8 разносторонних	$N_{1-8}=1$	3.358(3)
$\text{Li}_2\text{M}(\text{NO}_3)_5$ (M=La, Pr, Nd, Sm, Eu) [46]	$Pnmm$	2 разносторонних, 2 равнобедренных	$N_1=1,$ $N_2=m,$ $N_3=m,$ $N_4=2$	La-2.268(3), Pr-2.263(2), Nd, Sm- 2.261(3), Eu-2.259(2)
$\text{Na}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}\text{NO}_3$ [49]	$R\bar{3}c$	1 равносторонний	$N=3$	-
$\text{Na}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{NO}_3$ [49]	$R\bar{3}c$	1 равносторонний	$N=3$	-
$\text{Cs}_2\text{Cr}(\text{NO}_3)_6$ [65]	$P\bar{3}$	6 разносторонних	$N_{1-6}=1$	3.343(1)
$\text{K}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ [55]	$P\bar{3}$	3 разносторонних	$N_{1-3}=1$	3.016(1)
$\text{K}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ [56]	$P\bar{3}$	3 разносторонних	$N_{1-3}=1$	2.95(01)
$\text{Pb}_{1-M}\text{Ba}_x(\text{NO}_3)_2$ [68]	$Pa\bar{3}$	1 равносторонний	$N=3$	2.875(2)
$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{NO}_3)_2$ [66]	$Pa\bar{3}$	1 равносторонний	$N=3$	2.828(2)
$\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x(\text{NO}_3)_2$ [67]	$Pa\bar{3}$	1 равносторонний	$N=3$	2.786(2)

Обозначения: 1 – общее положение в решетке, m – положение на плоскости симметрии, 2 – положение на оси симметрии 2-го порядка, 3 – положение на оси симметрии 3-го порядка.

Были рассчитаны средние значение длин связей $\langle A-O \rangle$ для каждого вида атомов. Расчет был произведен следующим образом. Сумму длин связей A-O координационных полиэдров щелочных/щелочноземельных катионов делили на координационное число каждого атома. Так было сделано для каждого соединения. Если наблюдались несколько положений катиона A, то средние значения длин связей каждого полиэдра складывались и делились на количество положений атома A (таблица 3.1).

В литиевых соединениях наименьшее значение длины связей $\langle Li-O \rangle = 1.984(3)$ Å наблюдается в $\text{Li}_3\text{Er}(\text{NO}_3)_6$ (эффективные ионные радиусы $\text{Li}^{[4]} = 0.59$ Å, $\text{Er}^{[10]} = 1.062$ Å), а наибольшее значение $\langle Li-O \rangle = 2.268(3)$ Å – в $\text{Li}_2\text{La}(\text{NO}_3)_5$ ($\text{Li}^{[6]} = 0.76$ Å, $\text{La}^{[12]} = 1.36$ Å). Для двух натриевых соединений

наблюдается близкое значение длин связей $\langle A-O \rangle$, при одинаковом эффективном ионном радиусе. Для калиевых соединений наименьшее значение длины связей $\langle K-O \rangle = 2.923(2) \text{ \AA}$ ($K^{[10]} = 1.59 \text{ \AA}$) обнаружено в соединениях $K_3Cu(NO_3)_4$ и $K_2Pd(NO_3)_4$, при этом у этих соединений близкие значения эффективных ионных радиусов $Cu^{[4]} = 0.57 \text{ \AA}$ и $Pd^{[4]} = 0.64 \text{ \AA}$. Наибольшее значение $\langle K-O \rangle = 3.05(04) \text{ \AA}$ – в $KAu(NO_3)_4$ ($K^{[12]} = 1.64 \text{ \AA}$, $Au^{[4]} = 0.68 \text{ \AA}$). В соединении $RbAg(NO_3)_2$ ($Rb^{[10]} = 1.66 \text{ \AA}$, $Ag^{[4]} = 1.02 \text{ \AA}$) наименьшее значение длины связи $\langle Rb-O \rangle = 3.031(1) \text{ \AA}$, в $Rb_2Ce(NO_3)_6$ ($Rb^{[11]} = 1.69 \text{ \AA}$, $Ce^{[12]} = 1.14 \text{ \AA}$) наибольшее $\langle Rb-O \rangle = 3.157(4) \text{ \AA}$. Для цезиевых соединений наименьшее значение длины связей $\langle Cs-O \rangle = 3.313(3) \text{ \AA}$ наблюдается в $CsAg(NO_3)_2$ ($Cs^{[12]} = 1.88 \text{ \AA}$, $Ag^{[4]} = 1.02 \text{ \AA}$). Наибольшее значение $\langle Cs-O \rangle = 3.389(2) \text{ \AA}$ – в $CsZr(NO_3)_5$ ($Cs^{[12]} = 1.88 \text{ \AA}$, $Zr^{[10]} = 0.89 \text{ \AA}$).

Исследование NO_3 групп в нецентросимметричных двойных нитратах (табл. 3.2), по их форме и положению атома азота в структуре показало, что разносторонние NO_3 треугольники в структурах нецентросимметричных двойных нитратов могут располагаться в общем положении (обозначение в таблице 3.2 «1»). Равнобедренные NO_3 треугольники могут находиться на плоскости симметрии (обозначение в таблице 3.2 «m») или на оси второго порядка (обозначение в таблице 3.2 «2»). В моноклинной сингонии, наблюдаются одно соединение $K_2Ni(NO_3)_4$ (точечная группа m) [47] с четырьмя видами разносторонних NO_3 треугольников и одно соединение $Rb_2Na(NO_3)_3$ (точечная группа $mm2$) с тремя видами равнобедренных NO_3 треугольников. В тригональной сингонии (точечные группы 3, 32) кристаллизуется 12 соединений, в которых, в основном, отмечаются разносторонние NO_3 треугольники, количество которых варьирует от трех до пяти. Соединение $Cs_2Al(NO_3)_5$ (точечная группа 32) [77] обладает 1 равнобедренным и 2 разносторонними NO_3 треугольниками. В $K_2Ba(NO_3)_4$ наблюдается один равнобедренный NO_3 треугольник. В кубической сингонии обнаружены изоструктурные соединения с симметрией 432, которые обладают одним равнобедренным и одним разносторонним NO_3 треугольником. Поскольку все соединения характеризуются разносторонними NO_3

треугольниками, кроме $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$, основное внимание было уделено изучению их структур.

Таблица 3.2.

Виды NO_3 треугольников и среднее значение длин связей А-О в нецентросимметричных двойных нитратах

Соединение	Пространственная группа	NO_3 треугольник	Положения N в решетке	Среднее значение длин связей <А-О>, Å
$\text{K}_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_4$ [47]	<i>Cc</i>	4 разносторонних	$N_{1-4}=1$	2.986(2)
$\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ [76]	<i>Pmc2_1</i>	3 равнобедренных	$N_{1-3}=m$	2.561(1)
$\text{Rb}_2\text{M}(\text{NO}_3)_5$ (M=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb)[74]	<i>P3</i>	5 разносторонних	$N_{1-5}=1$	Eu-3.121(2), Gd-3.115(1). Tb-3.109(1), Dy-3.107(1), Ho-3.099(1), Tm-3.098(1), Yb-3.097(1)
$\text{Rb}_2\text{Y}(\text{NO}_3)_5$ [74]	<i>P3</i>	5 разносторонних	$N_{1-5}=1$	3.11(01)
CsRbNO_3 [70]	<i>P3</i>	3 разносторонних	$N_{1-3}=1$	3.198(4)
KRbNO_3 [70]	<i>P3</i>	3 разносторонних	$N_{1-3}=1$	3.141(4)
$\text{Rb}_2\text{Sc}(\text{NO}_3)_5$ [75]	<i>P3</i>	5 разносторонних	$N_{1-5}=1$	3.105(1)
$\text{Cs}_2\text{Al}(\text{NO}_3)_5$ [77]	<i>P32</i>	1 равнобедренный, 2 разносторонних	$N_1=2,$ $N_{2,3}=1$	3.344(4)
$\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$	<i>I4_2m</i>	1 равнобедренный	$N=m$	2.957(1)
$\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_9$ [71]	<i>P432</i>	1 равнобедренный, 1 разносторонний	$N_1=2;$ $N_2=1$	2.944(4)
$\text{K}_3\text{M}_2(\text{NO}_3)_9$ (M=La, Ce, Pr, Nd, Sm)[53, 72, 73]	<i>P432</i>	1 разносторонний, 1 равнобедренный	$N_1=1;$ $N_2=2$	La-2.961(2), Ce-2.958(4), Pr- 2.944(4), Nd- 2.939(3), Sm- 2.924(1)
$\text{Rb}_3\text{M}_2(\text{NO}_3)_9$ (M=La, Pr, Nd, Sm)[74]	<i>P432</i>	1 разносторонний, 1 равнобедренный	$N_1=1;$ $N_2=2$	La-3.013(3), Pr- 3.082(2), Nd- 2.998(4), Sm- 2.992(2)
$\text{Na}_3\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9$ [69]	<i>P432</i>	1 равнобедренный, 1 разносторонний	$N_1=2;$ $N_2=2$	2.631(1)

Примечание: 1 – общее положение в решетке, m – положение на плоскости симметрии, 2 – положение на оси симметрии 2-го порядка.

Среди нецентросимметричных соединений было обнаружено всего два натриевых соединения, а именно, $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ (среднее значение длины связей $\langle\text{Rb-O}\rangle=2.561(1) \text{ \AA}$, эффективные ионные радиусы $\text{Rb}^{[11]}=1.69 \text{ \AA}$, $\text{Na}^{[8]}=1.18 \text{ \AA}$) и $\text{Na}_3\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9$ ($\langle\text{Rb-O}\rangle=2.631(1) \text{ \AA}$, $\text{Na}^{[6]}=1.02 \text{ \AA}$, $\text{Nd}^{[12]}=0.983 \text{ \AA}$). В калиевых соединениях наименьшее значение длины связей $\langle\text{K-O}\rangle=2.924(1) \text{ \AA}$ наблюдается в $\text{K}_3\text{Sm}_2(\text{NO}_3)_9$ ($\text{K}^{[10]}=1.59 \text{ \AA}$, $\text{Sm}^{[12]}=1.24 \text{ \AA}$), а наибольшее значение $\langle\text{K-O}\rangle=3.141(4) \text{ \AA}$ – в KRbNO_3 ($\text{K}^{[10]}=1.59 \text{ \AA}$, $\text{Rb}^{[10]}=1.66 \text{ \AA}$). В соединении $\text{Rb}_3\text{Sm}_2(\text{NO}_3)_9$ ($\text{Rb}^{[10]}=1.66 \text{ \AA}$, $\text{Sm}^{[12]}=1.24 \text{ \AA}$) – наименьшее значение длины связи $\langle\text{Rb-O}\rangle=2.992(2) \text{ \AA}$, в CsRbNO_3 ($\text{Rb}^{[10]}=1.66 \text{ \AA}$, $\text{Cs}^{[10]}=1.81 \text{ \AA}$) – наибольшее $\langle\text{Rb-O}\rangle=3.198(4) \text{ \AA}$. Среди нецентросимметричных соединений было обнаружено всего два цезиевых, а именно, $\text{Cs}_2\text{Al}(\text{NO}_3)_5$ ($\langle\text{Cs-O}\rangle=3.344(4) \text{ \AA}$, $\text{Cs}^{[12]}=1.88 \text{ \AA}$, $\text{Al}^{[6]}=0.535 \text{ \AA}$) и CsRbNO_3 ($\langle\text{Cs-O}\rangle=3.198(4) \text{ \AA}$, $\text{Cs}^{[10]}=1.81 \text{ \AA}$, $\text{Rb}^{[10]}=1.66 \text{ \AA}$).

По полученным нами данным были построены структурные карты двойных нитратов Na, K, Rb и Cs (**рис. 3.1**). Структурные карты – это графики зависимости размера эффективных ионных радиусов В от размера полиэдров катиона А (среднее значение длин связей $\langle\text{A-O}\rangle$). В этих схемах присутствует специальная разбивка по цветам и формам, так, нецентросимметричные соединения выделены квадратами, а центросимметричные кругами. В зависимости от того к какой группе или периоду относится элемент В, идет выделение по цвету. Желтым цветом обозначены щелочные и щелочноземельные элементы (Rb, Ba, Na, K, Cs), красным – *d*- и *f*-металлы IV и V периода (Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Pd, Ag), зеленым – редкоземельные металлы (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb), синим – Th.

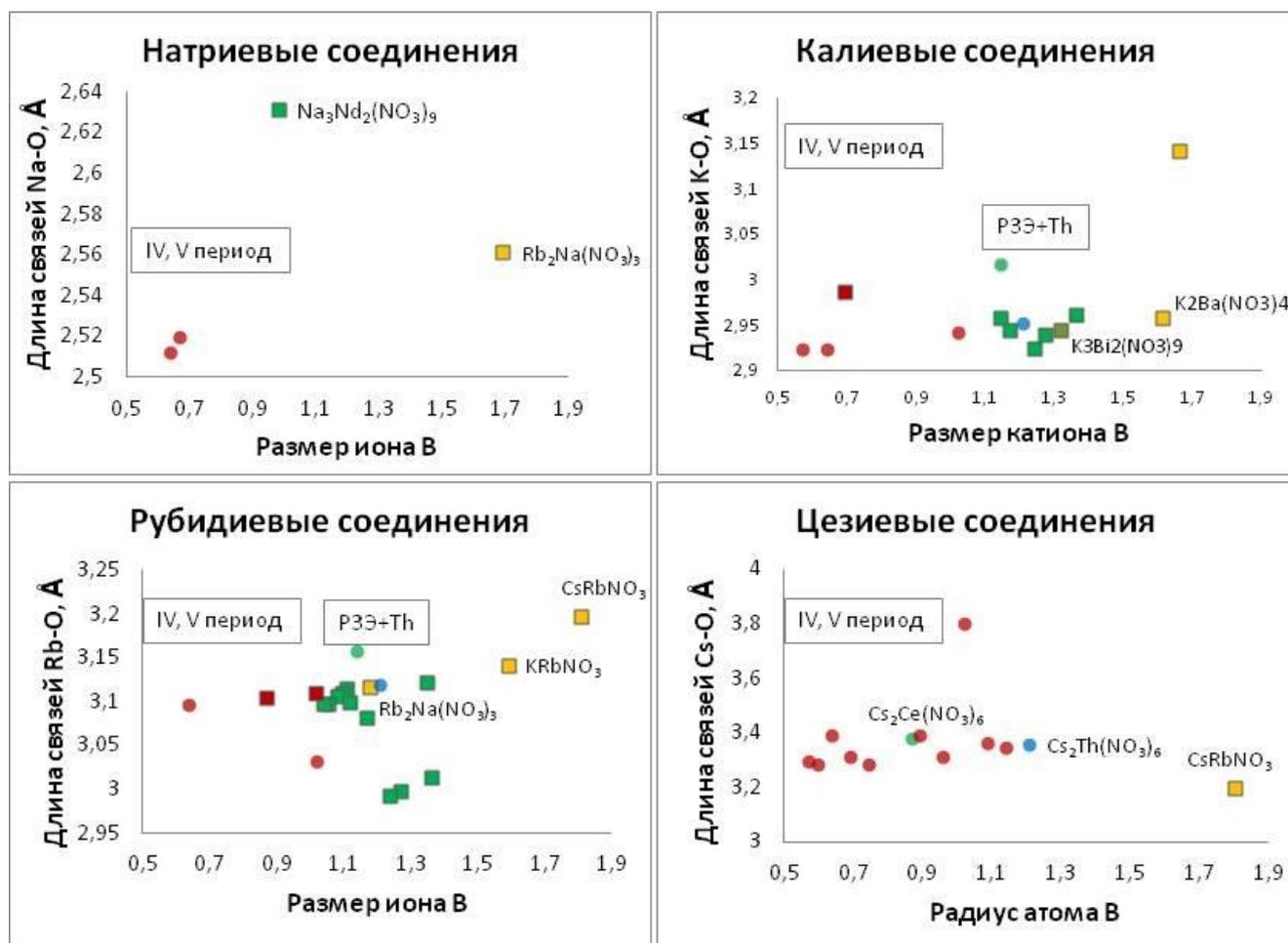


Рисунок 3.1. Структурные карты нецентросимметричных и центросимметричных двойных нитратов $\text{A}_x\text{B}_y(\text{NO}_3)_z$. Обозначения: IV, V период – *d*-, *f*-металлы IV и V периода, PЗЭ+Th – редкоземельные элементы и Th.

Было выявлено, что натрий входит в два центросимметричных соединения $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_3)_4$ с радиусом ионов В=0.64 Å ($\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$) и 0.67 Å ($\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_3)_4$) и два нецентросимметричных соединения $\text{Na}_3\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9$, $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ с радиусом В=0.983 Å ($\text{Na}_3\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9$) и 1.69 Å ($\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$). Для натриевых соединений перекрытия центросимметричных и нецентросимметричных областей не наблюдается.

Для калиевых соединений можно выделить три поля по размерам катионов. Первое - с маленьким размером катиона В от 0.57 Å ($\text{K}_3\text{Cu}(\text{NO}_3)_4$) до 1.02 Å ($\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$), в котором наблюдаются калиевые центросимметричные соединения с *d*- и *f*-элементами IV, V периода (Cu, Ag, Pd) и одно нецентросимметричное соединение $\text{K}_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_4$. Второе поле со средним размером катиона В от 1.14 Å

($K_2Ce(NO_3)_6$) до 1.36 \AA ($K_3La_2(NO_3)_9$), в котором обнаружены как centrosимметричные, так и неcentrosимметричные соединения с РЗЭ. Из-за своей структурной схожести с $K_3M_2(NO_3)_9$ ($M=La, Ce, Pr, Nd, Sm$) в эту область попало соединение $K_3Bi_2(NO_3)_9$. Также в эту область входит соединение $K_2Th(NO_3)_6$. В третьей области наблюдаются только калиевые неcentrosимметричные соединения с Rb и Ba.

Отдельно выделить поля по размеру катионов для рубидиевых соединений очень сложно, поскольку наблюдаются пересечения областей. Область, в которой второй катион В является *d*-элементом IV или V периода, эффективный ионный радиус катиона В варьируется от 0.64 \AA $Rb_2Pd(NO_3)_4$ до 1.02 \AA $RbAg(NO_3)_2$, пересекается с той, в которой катион В представлен редкоземельными элементами и Th. При этом поле с редкоземельными элементами и Th, ионный радиус катиона В изменяется от 1.042 \AA $Rb_2Y(NO_3)_5$ до 1.35 \AA $Rb_2Eu(NO_3)_5$, пересекается с областью, где катион В представлен щелочными элементами.

Для цезиевых соединений можно выделить поле, где катион В изменяется от 0.57 \AA $Cs_2Cu(NO_3)_4$ до 1.14 \AA $Cs_2Cr(NO_3)_6$, в это поле входят соединения с катионом В представленным *d*-элементами IV и V периода, а также соединения $Cs_2Th(NO_3)_6$ и $Cs_2Ce(NO_3)_6$. Также, отдельно наблюдается твердый раствор $Cs_xRb_{1-x}NO_3$ с большим ионным радиусом $Rb^{[10]}=1.66 \text{ \AA}$.

Необходимо отметить, что найденные неcentrosимметричные соединения, сочетающие в себе только щелочные/щелочноземельные катионы, образуют твердые растворы и всего два двойных соединения $K_2Ba(NO_3)_4$ и $Rb_2Na(NO_3)_3$. Вследствие чего, структуры этих двойных соединений были изучены подробно.

3.2. Выращивание кристаллов двойных нитратов

3.2.1. Выращивание кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ из водных растворов

Для выращивания кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ из чистых водных растворов применяли метод кристаллизации при испарении растворителя при постоянной температуре. Испарение растворителя происходило «самопроизвольно». Скорость испарения регулируется температурой раствора [115]. Для получения кристаллов

двойного соединения $K_2Ba(NO_3)_4$ использовали: реактивы KNO_3 квалификации ОСЧ (99.99), $Ba(NO_3)_2$ –квалификации ЧДА (99.98) и дистиллированную воду (рис. 3.2).



Рисунок 3.2. Установка для выращивания кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ из водных растворов.

Были проведены две серии опытов по выращиванию кристаллов двойного соединения $K_2Ba(NO_3)_4$ из водных растворов. Первая серия (шесть экспериментов) осуществлялась с пересыщением раствора KNO_3 , вторая (восемь экспериментов) с пересыщением раствора $Ba(NO_3)_2$ относительно состава, соответствующего стехиометрии $K_2Ba(NO_3)_4$. Во всех опытах кристаллы двойного соединения $K_2Ba(NO_3)_4$ выращивали путем медленного снижения температуры со скоростью $0.1^\circ C/Сут.$ в диапазоне температур $72-49^\circ C$.

В результате проведенных экспериментов были получены мутные кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$ (рис. 3.3а) тетрагональной сингонии ($I\bar{4}2m$) размером от 0.1 до 0.8 см, KNO_3 ромбической сингонии ($Pnma$) (рис. 3.3б) и кристаллы $Ba(NO_3)_2$ кубической сингонии ($Pa\bar{3}$) (рис. 3.3в).

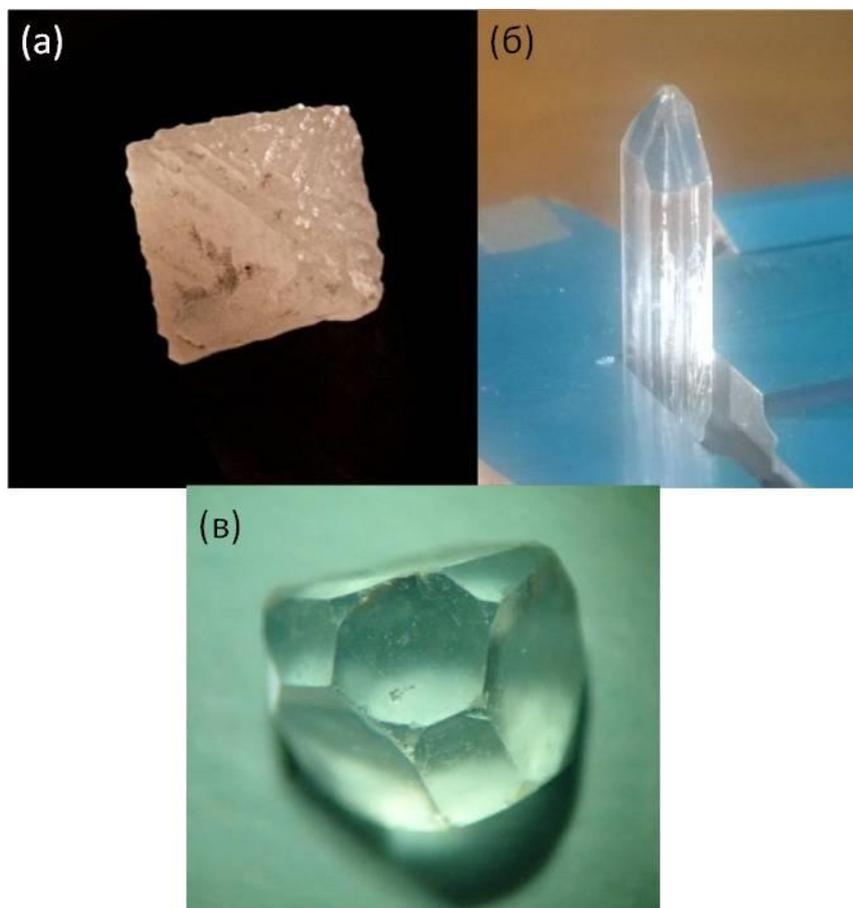


Рисунок 3.3. Кристаллы (а) $K_2Ba(NO_3)_4$, (б) KNO_3 , (в) $Ba(NO_3)_2$.

При исследовании внутреннего строения выращенных кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ из водных растворов были обнаружены дендриты (рис. 3.4). Сканирование поверхности этих дендритов с использованием рамановского микроскопа, показало, что их состав соответствует соединению $K_2Ba(NO_3)_4$. Можно предположить, что в начале роста кристаллов из-за высокого пересыщения в растворе растут дендриты, затем они зарастают и появляются основные грани роста.

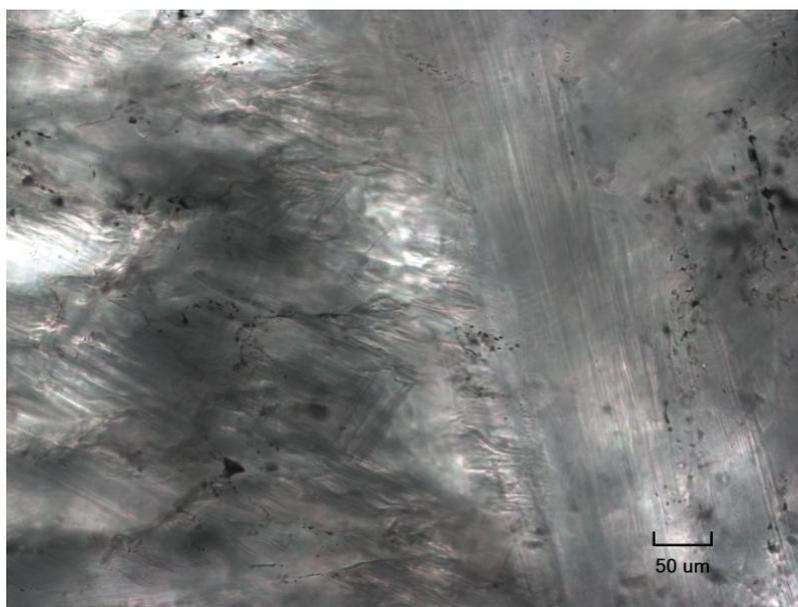


Рисунок 3.4. Дендрит кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ выращенных из водных растворов.

3.2.2. Выращивание кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ из раствора-расплава

Из-за низкой температуры разложения соединения $K_2Ba(NO_3)_4$ (рис. 3.5) [78], необходимо было подобрать растворитель с температурой плавления смеси ниже температуры разложения.

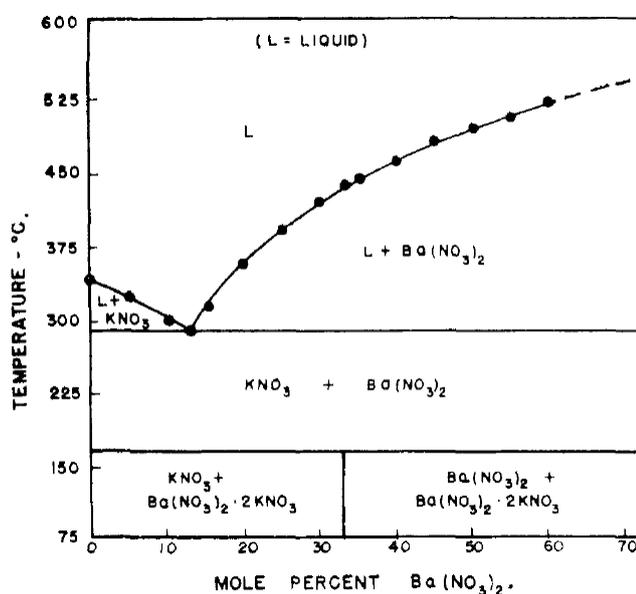


Рисунок 3.5. Фазовая диаграмма системы KNO_3 - $Ba(NO_3)_2$ [78]

В наших экспериментах выращивание кристаллов выполняли при кристаллизации на затравочный кристалл, помещенный в раствор (рис. 3.6). В ходе исследования был подобран сложный растворитель состава $LiNO_3$ - $CsNO_3$ -

KNO_3 (рис. 3.7) с температурами эвтектик 115°C (E_1), 97°C (E_2) и перитектикой 112°C (P). При выращивании кристаллов $\text{K}_2\text{Va}(\text{NO}_3)_4$, основываясь на данных [135], использовали состав расплава, соответствующий эвтектике 115°C (LiNO_3 –31 мол.%, CsNO_3 –33 мол.%, KNO_3 –36 мол.%).



Рисунок 3.6. Установка для выращивания кристаллов $\text{K}_2\text{Va}(\text{NO}_3)_4$ из раствора-расплава.

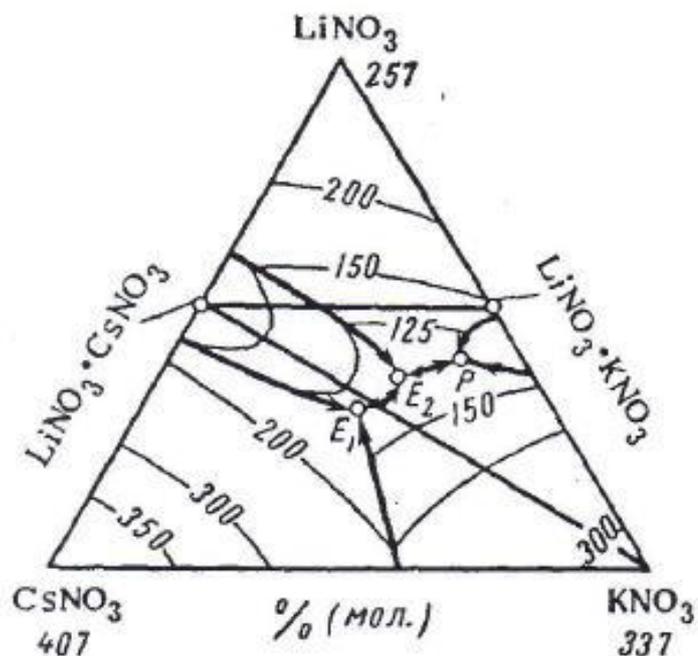


Рисунок 3.7. Фазовая диаграмма системы $\text{LiNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-KNO}_3$ [135].

Было проведено две серии экспериментов по выращиванию кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ методом из раствора-расплава. В первой серии (два эксперимента) в расплав отвечающий E_1 постепенно добавляли предварительно синтезированный порошок $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$, который полностью растворялся при температуре 160°C . Затем в расплав помещали поочередно десять затравок кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ весом 0.5 гр. Первые пять затравок растворились, на последующих пяти происходил медленный рост кристаллов в диапазоне температур $120\text{-}140^\circ\text{C}$. Через два месяца роста на поверхности расплава были получены прозрачные кристаллы $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ (рис. 3.8), а на дне ростового стакана образовалась смесь кристаллов разного состава.

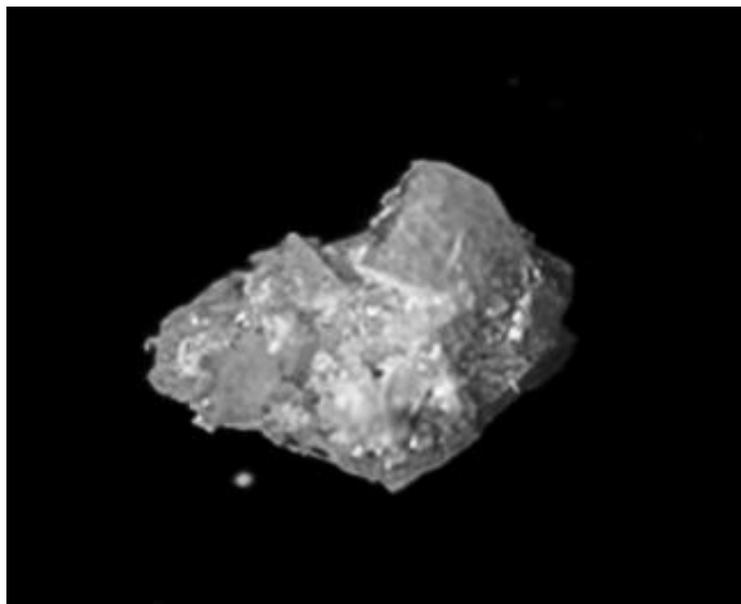


Рисунок 3.8. Кристалл $K_2Ba(NO_3)_4$ выращенный из раствора-расплава

Во второй серии (восемь экспериментов) в расплав отвечающий E_1 постепенно добавляли предварительно синтезированный порошок $K_2Ba(NO_3)_4$, который полностью растворялся при температуре $170^\circ C$. Затем, в расплав помещали поочередно семь затравок кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ весом 0.5 г. Первые три затравки растворились, на последующих происходил медленный рост кристаллов при температуре $130^\circ C$. Через два месяца роста на дне ростового стакана образовались прозрачные кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$ размером от 0.1 см до 0.3 см. В расплаве происходило медленное растворение порошка $K_2Ba(NO_3)_4$ и очень медленный рост кристаллов. Таким образом, выращивание кристаллов больших размеров данным способом представляется затруднительным и нецелесообразным.

3.2.3. Выращивание кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ из водных растворов в присутствии L-аргинин ацетата

Поставленные эксперименты показали, что оптическое качество кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$, выращенных из чистых водных растворов невысокое из-за большого содержания дефектов, а из раствора-расплава растут кристаллы медленно и малых размеров. Поэтому возникла необходимость разработки новой методики получения оптически прозрачных кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$. Для этого был

поставлен эксперимент, в котором выращивались кристаллы из водных растворов в присутствии 2% L-аргинин ацетата ($C_8H_{18}N_4O_4$).

В статьях авторов [136-138] описывается получение кристаллов смеси органики с нитратами щелочных элементов. Известны кристаллы глицин-Li-нитрат [136], три-глицин-Ba-нитрат [137] и глицин-K-нитрат [138]. Все эти кристаллы обладают нелинейно-оптическими свойствами и выращивались из водных растворов при постоянной температуре с испарением растворителя. Перед постановкой эксперимента планировалось получить кристаллы соединения L-аргинин ацетата с K, Ba-нитратом, но после проведения в течение недели первого эксперимента были получены прозрачные кристаллы состава $K_2Ba(NO_3)_4$ размером до 0.1 см. Следовательно, L-аргинин ацетат сыграл роль высаливателя в водной системе.

При проведении дальнейших экспериментов кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$ выращивались из водных растворов с небольшим количеством L-аргинин ацетата, как высаливателя. Было поставлено три серии экспериментов. В первой серии (пять экспериментов) кристаллы выращивали в кварцевых тиглях в водных растворах при добавлении 2% L-аргинин ацетата. Для проведения эксперимента использовался заранее синтезированный порошок $K_2Ba(NO_3)_4$: 10 г этого порошка смешивали с 2 г L-аргинин ацетата в 100 мл воды и помещали в печь при температуре $80^\circ C$. Смесь порошков растворялась за три часа, после чего температуру снижали со скоростью $2^\circ C/сутки$ до $50^\circ C$. Рост кристаллов происходил при постоянном испарении растворителя. В результате через неделю роста образовались прозрачные кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$ размером до 0.1 см.

Во второй серии (три эксперимента) кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$ выращивали из водных растворов в водном кристаллизаторе. Для проведения эксперимента 20 г порошка $K_2Ba(NO_3)_4$ смешивали с 4 г L-аргинин ацетата в 200 мл воды. При температуре $80^\circ C$ за два дня произошло растворение смеси. После растворения температуру снижали со скоростью $2^\circ C/сутки$ до $65^\circ C$. Через две недели роста на мешалке и дне стакана образовались прозрачные кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$ размером от 0.1 до 0.3 см и прозрачные кристаллы $Ba(NO_3)_2$.

В третьей серии (три эксперимента) кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$ выращивали из водных растворов в водном кристаллизаторе. Для проведения эксперимента брали 20 г порошка $K_2Ba(NO_3)_4$ и смешивали с 2 г L-аргинин ацетата в 200 мл воды. При температуре $80^\circ C$ за два дня произошло растворение смеси. После растворения температуру снижали со скоростью $1^\circ C/сутки$ до $70^\circ C$. Через три недели роста на мешалке и дне стакана образовались прозрачные кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$ размером от 0.2 до 1.0 см (рис. 3.9).

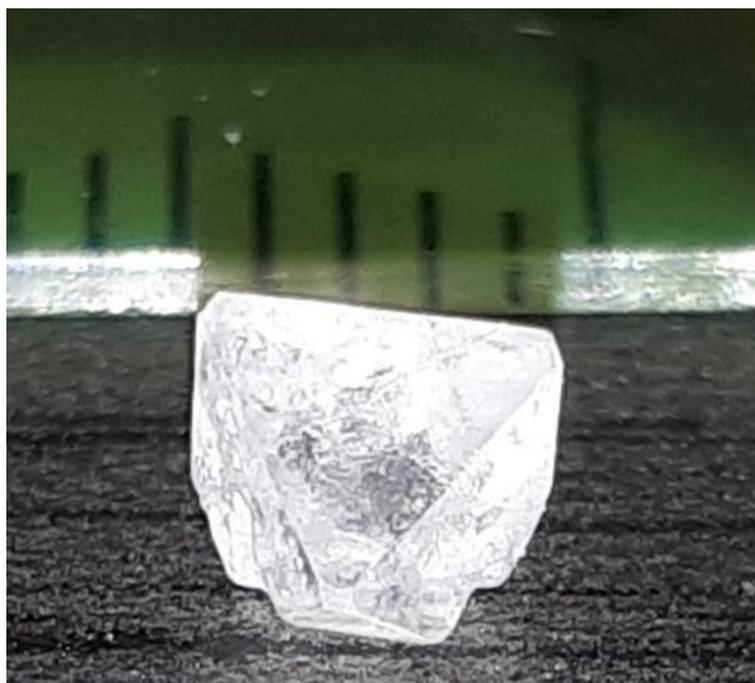


Рисунок 3.9. Кристалл $K_2Ba(NO_3)_4$ выращенный из водных растворов в присутствии высаливателя L-аргинин ацетата

3.2.4. Выращивание кристаллов $Rb_2Na(NO_3)_3$ методом Бриджмена-Стокбаргера

По литературным данным известно несколько видов фазовой диаграммы кристаллизации двойного соединения $Rb_2Na(NO_3)_3$ [76, 139]. На рис. 3.10 приведена фазовая диаграмма по [139], где состав $Rb_3Na(NO_3)_4$ соответствует соотношению 75%- $RbNO_3$ и 25%- $NaNO_3$. На этой фазовой диаграмме видно, что двойное соединение $Rb_3Na(NO_3)_4$ при температуре порядка $180^\circ C$ разлагается на расплав и $RbNO_3$ (инконгруэнтное плавление).

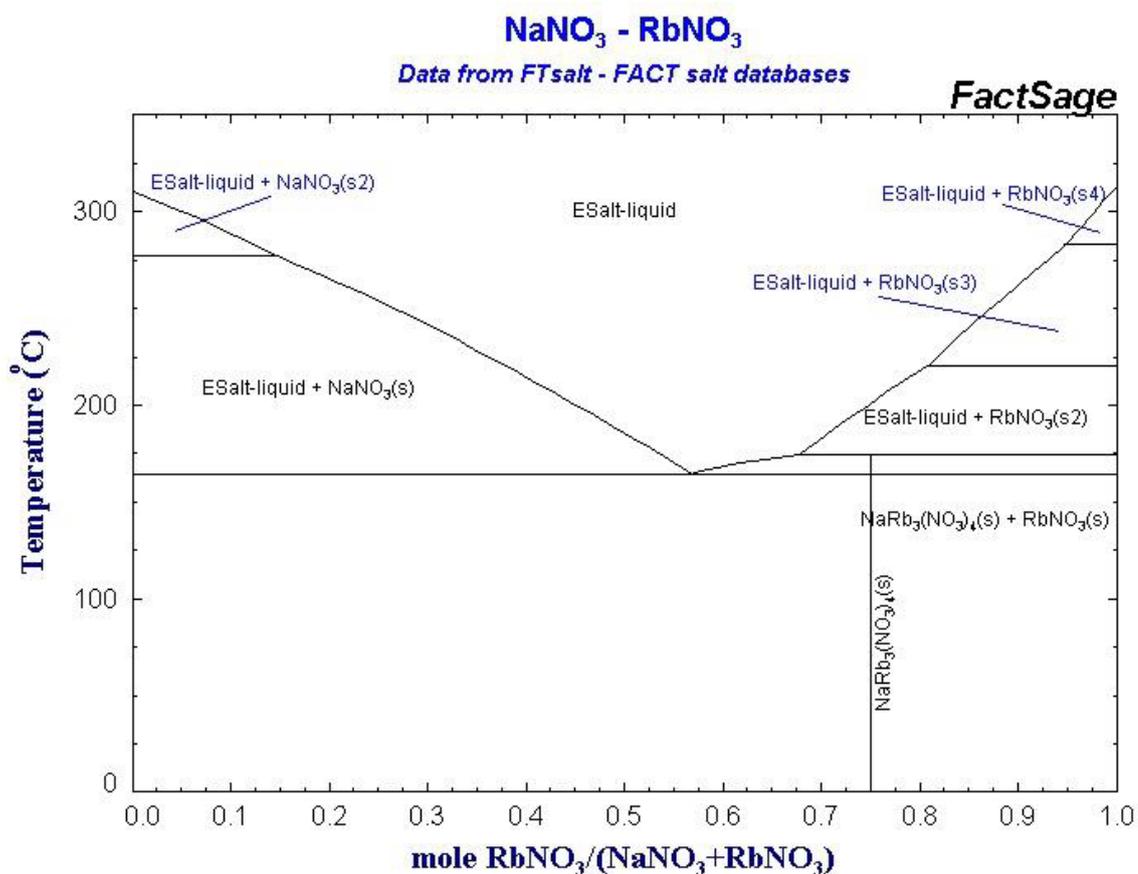


Рисунок 3.10. Фазовая диаграмма системы RbNO₃–NaNO₃ [139].

Согласно данным, опубликованным в работе [76], соотношение 68%-RbNO₃ и 32%-NaNO₃ соответствует образованию Rb₂Na(NO₃)₃. На этой фазовой диаграмме (рис. 3.11) видно, что двойное соединение плавится конгруэнтно при температуре порядка 180°C.

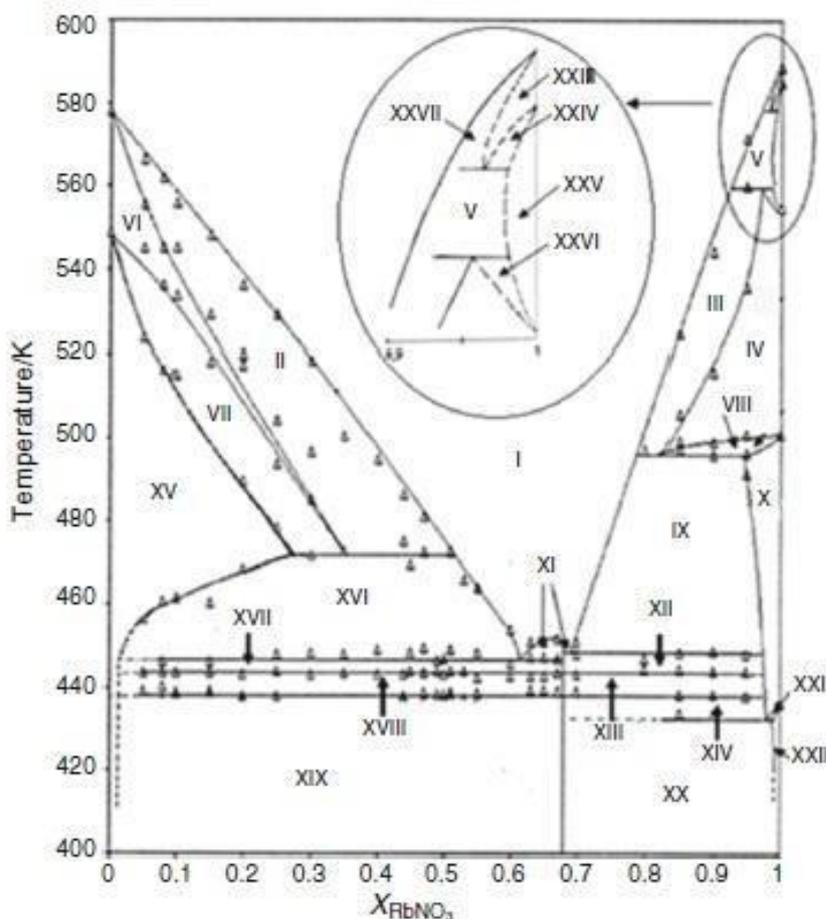


Рисунок 3.11. Фазовая диаграмма системы $\text{RbNO}_3\text{--NaNO}_3$ [76].

После исследования литературных данных было поставлено три серии экспериментов по выращиванию кристаллов $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$. Для выращивания были использованы следующие реактивы: RbNO_3 квалификации Ч (99.8), NaNO_3 — квалификации ОСЧ (99.99). В первой серии эксперимент проводили методом Бриджмена-Стокбаргера. В ходе исследования из системы $\text{RbNO}_3\text{--NaNO}_3$ выращивали кристаллы $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$, используя соотношение 68%- RbNO_3 и 32%- NaNO_3 , как описано в статье [76]. Рост проходил в ампуле длиной 18.3 см при температуре 210°C . После роста был получен слиток молочно-белого цвета высотой 9 см, в верхней части которого наблюдались прозрачные блоки (**рис. 3.12**). На дне ампулы в носике виден не до конца расплавленный порошок. В слитке кристалла отмечается большое количество трещин. Трещины располагаются как вдоль направления роста, так и перпендикулярно ему.



Рисунок 3.12. Смесь кристаллов NaNO_3 и $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ полученная при 68% RbNO_3 и 32% NaNO_3

Во второй серии (три эксперимента) осуществляли спонтанную кристаллизацию в кварцевых тиглях. В печь были заложены два кварцевых тигля с соотношением RbNO_3 к NaNO_3 два к одному (66% RbNO_3 - 34% NaNO_3) и три к одному (75% RbNO_3 - 25% NaNO_3). Смесь порошков была расплавлена при температуре 210°C. После получения расплава медленно снижали температуру по 1°C в сутки. В результате спонтанной кристаллизации были получены прозрачные кристаллы $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ при составе RbNO_3 к NaNO_3 три к одному.

В третьей серии кристаллы выращивали методом Бриджмена–Стокбаргера в соотношении 75%- RbNO_3 и 25%- NaNO_3 . Рост проходил в ампуле длиной 13 см при температуре 210°C. После роста был получен прозрачный монокристалл высотой 6 см (**рис. 3.13**). Кристалл полностью прозрачен, но наблюдается большое количество трещин. Они располагаются как вдоль направления роста, так и перпендикулярно ему. Возникновение трещин возможно из-за быстрой скорости охлаждения печи после окончания роста.



Рисунок 3.13. Монокристалл $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$

В результате проведенных экспериментов было показано, что соединение $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ плавится при температуре 210°C и соотношении 75%- RbNO_3 и 25%- NaNO_3 . Это не совпадает с данными авторов [76], где точка образования соединения отвечает составу 68% RbNO_3 и температуре плавления 180°C . Таким образом, лучшими условиями кристаллизации $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ являются состав 75% RbNO_3 - 25%- NaNO_3 и температура 210°C .

3.2.5. Эксперименты в системах RbNO_3 - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

В ходе исследования проводили изучение систем RbNO_3 - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и LiNO_3 - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ на существование в них двойных соединений. Было поставлено несколько серий экспериментов по росту соединений из системы RbNO_3 - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. В первой серии (три эксперимента) в кварцевом тигле смешивали RbNO_3 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в соотношении 3:1, 2:1 и 1:1. Смеси порошков плавил при температурах 250 - 260°C . Рост осуществлялся методом спонтанной кристаллизации. После получения расплава медленно снижали температуру по 1°C в сутки. Рентгенофазовым анализом было определено, что в результате эксперимента были получены смеси RbNO_3 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с соотношениями 50%,

66% и 75% RbNO_3 , на основе чего сделан вывод, что в этом диапазоне составов конгруэнтно плавящегося двойного соединения не образуется.

В системе $\text{LiNO}_3\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$ было проведено три серии экспериментов по росту сложных соединений. В кварцевых тиглях смешивали LiNO_3 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в соотношениях 3:1, 2:1 и 1:1. Смеси порошков плавил при температурах 250°C . Рост осуществлялся методом спонтанной кристаллизации. После получения расплава медленно снижали температуру по 1°C в сутки. Рентгенофазовым анализом было определено, что были получены смеси LiNO_3 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с соотношениями 50%, 66% и 75% LiNO_3 . Следовательно, при конгруэнтном плавлении смесей образование новых двойных соединений в данной системе невозможно.

Был исследован centrosymmetric ряд твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 3.14а) [67, 140]. При исследовании системы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ получены составы $\text{Pb}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}_{0.68}\text{Ba}_{0.32}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}_{0.42}\text{Ba}_{0.58}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}_{0.27}\text{Ba}_{0.73}(\text{NO}_3)_2$. Выращивание кристаллов проводили в водном кристаллизаторе, смешивая порошки $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в стехиометрических соотношениях, затем растворяли их в воде при температуре 75°C . Во всех поставленных экспериментах рост осуществлялся путем медленного охлаждения со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{сутки}$ в диапазоне температур $75\text{--}45^\circ\text{C}$. С помощью рентгенофазового анализа на базе экспериментальных данных была построена часть фазовой диаграммы системы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ для температуры 60°C (рис. 3.14б).

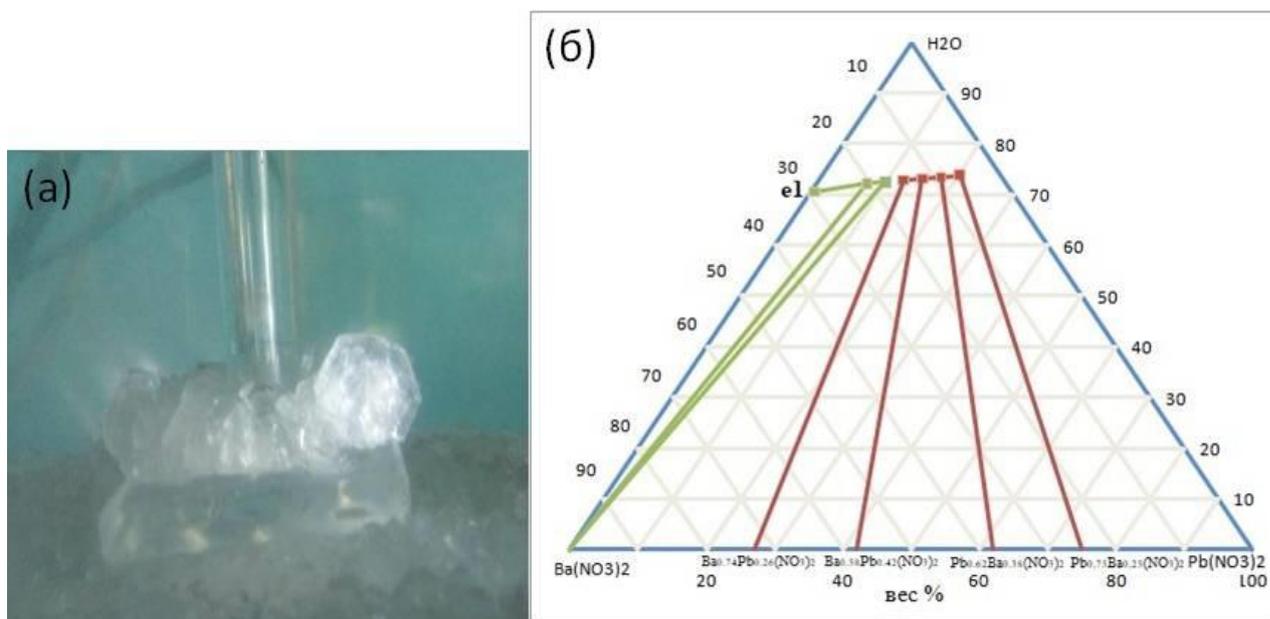


Рисунок 3.14. (а) Кристаллы $Pb_xBa_{1-x}(NO_3)_2$ и (б) фазовая диаграмма системы $Pb(NO_3)_2$ - $Ba(NO_3)_2$ - H_2O для $60^\circ C$.

При взаимодействии катионов Pb и Ba образуется кубический ($Pa\bar{3}$) твердый раствор с постепенным увеличением объема и параметров ячейки от чистого нитрата свинца к чистому нитрату бария (рис. 3.15а, б). В структуре имеется одна позиция кислорода и одна азота, который располагается на оси симметрии третьего порядка. Pb и Ba занимают одну позицию. Каждая элементарная ячейка содержит восемь NO_3 треугольников и девять атомов (Pb/Ba) [67, 140]. Было экспериментально доказано, что внесение свинца не искажает исходную структуру нитрата бария и не образует нецентросимметричного двойного соединения.

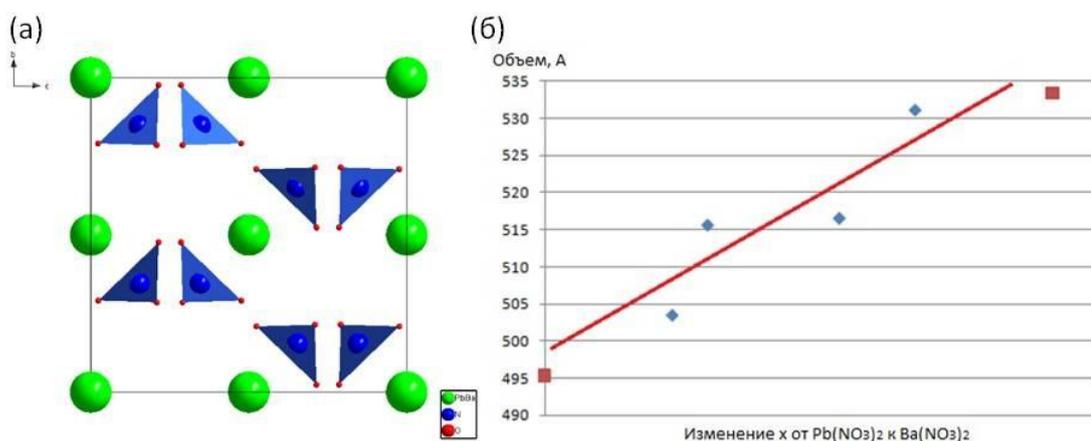


Рисунок 3.15. (а) Структура твердого раствора $Pb_xBa_{1-x}(NO_3)_2$, (б) изменение объема ячейки в ряду $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$

3.3. Дифференциальный термический анализ $K_2Ba(NO_3)_4$ и $Rb_2Na(NO_3)_3$

Для кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ был проведен дифференциальный термический анализ (ДТА). Согласно данным термического анализа, два эндотермических пика наблюдались при 134.4 и 197.3°C, когда образец нагревали до 250°C (рис. 3.16), и один пик наблюдался около 110.6°C при охлаждении после нагревания. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции продуктов, пик при 197.3°C соответствует разложению $K_2Ba(NO_3)_4$ на исходные KNO_3 и $Ba(NO_3)_2$. Температура разложения выше, чем 168°C, о которых сообщалось ранее [78]. Проведенный методом Ритвельда анализ дифракционных картин разложившейся соли (рис. 3.17) позволил оценить количество $Ba(NO_3)_2$ и KNO_3 как 55.2 и 44.8%, что соответствует стехиометрии 1:1. Параметр ячейки $Ba(NO_3)_2$, который был получен после охлаждения смеси, составляет $a=8.11746(7)$ Å, а параметры элементарной ячейки α - KNO_3 $a=9.173(4)$, $b=6.4266(23)$ и $c=5.4125(20)$ Å. Для обоих соединений параметры ячейки совпадают с литературными данными для чистых нитратов [141-144]. Таким образом, полное необратимое разложение соединения $K_2Ba(NO_3)_4$ происходит ориентировочно при температуре 197.3°C.

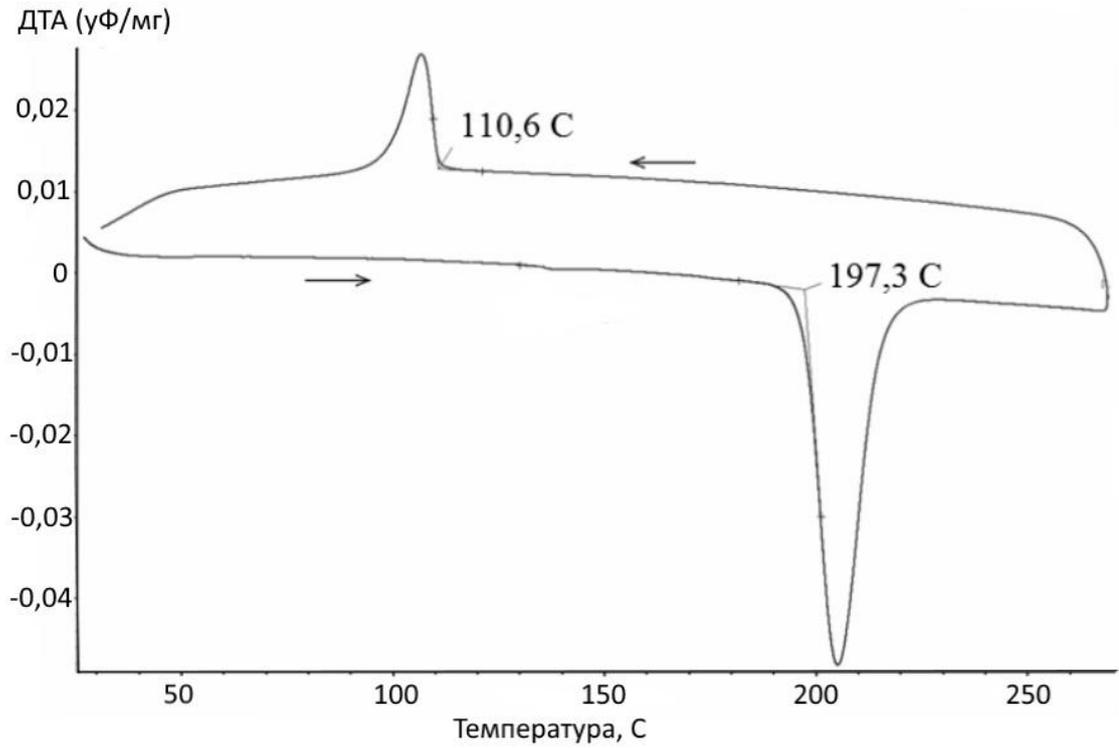


Рисунок 3.16. ДТА кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$.

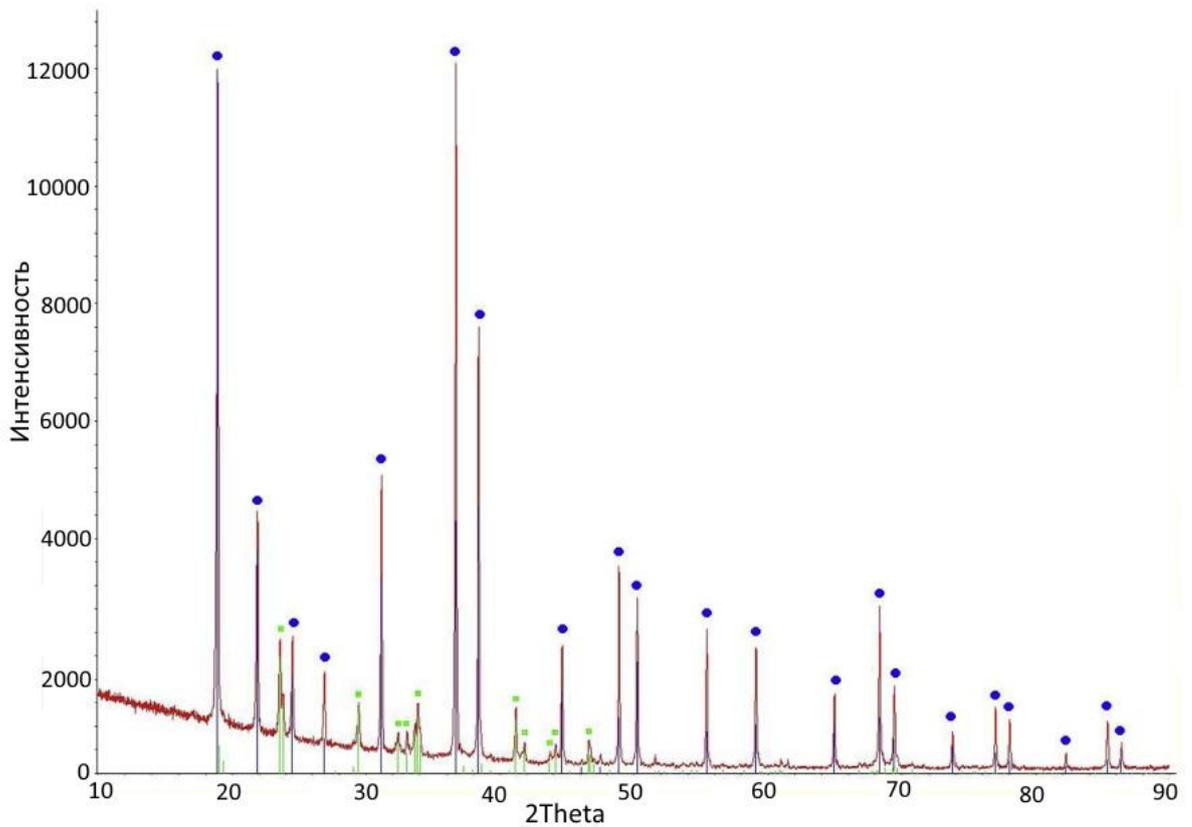


Рисунок 3.17. Рентгенограмма порошка образца $K_2Ba(NO_3)_4$ после нагревания до 250°C . Синие (круг) и зеленые (квадрат) линии соответствуют отражениям $Ba(NO_3)_2$ [141, 142] и KNO_3 [143, 144].

Согласно данным термического анализа, тепловой эффект разложения $K_2Ba(NO_3)_4$ был оценен в 21.3 кДж/моль (46.0 Дж/г). Термохимические исследования растворения нитратов в воде [142-147] показали, что теплота образования $K_2Ba(NO_3)_4$ из $Ba(NO_3)_2$ и KNO_3 составляет всего $\Delta H_{298}=2.168$ ккал/моль (9.071 кДж/моль). Это подразумевает относительно слабую стабильность двойной соли и частично объясняет тот факт, что мы не наблюдали пика, соответствующего образованию двойного соединения на кривой охлаждения. Пик при $110.6^\circ C$ на кривой охлаждения соответствует полиморфному переходу в KNO_3 , образовавшемуся после разложения $K_2Ba(NO_3)_4$.

Для чистого образца $Rb_2Na(NO_3)_3$ был сделан дифференциальный термический анализ (ДТА). Было определено, что $Rb_2Na(NO_3)_3$ плавится при $210^\circ C$ (рис. 3.18). Изменение массы составляет менее 2%.

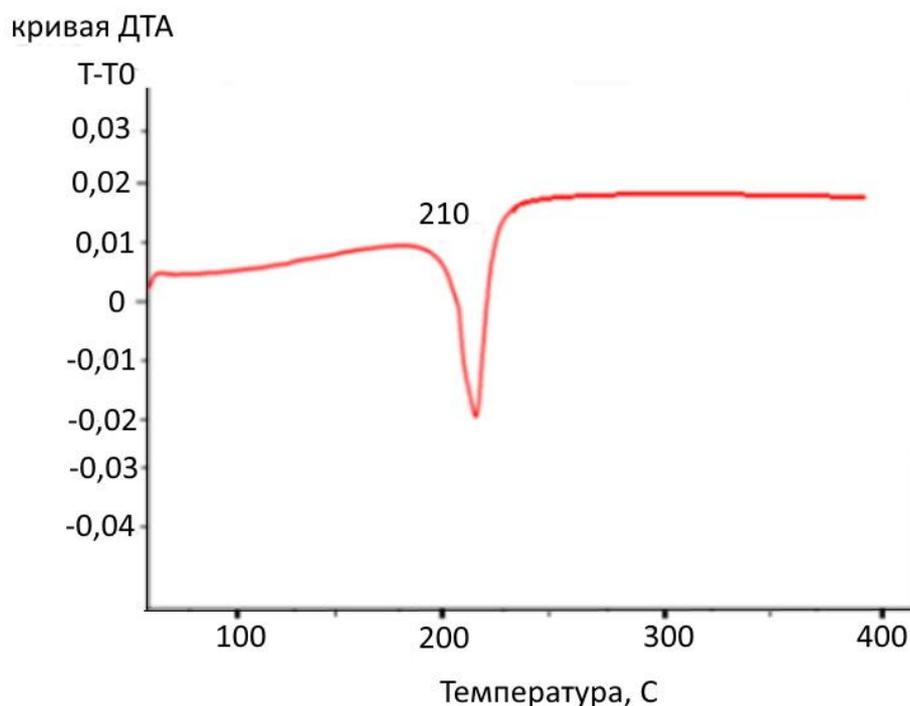


Рисунок 3.18. Данные ДТА образца $Rb_2Na(NO_3)_3$.

3.4. Рентгеноструктурный анализ двойных нитратов $K_2Ba(NO_3)_4$ и $Rb_2Na(NO_3)_3$ и фазовые диаграммы

Кристаллическая структура $K_2Ba(NO_3)_4$ была впервые определена с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Данные рентгеноструктурного анализа приведены в **таблице 3.3.**

Таблица 3.3.

Данные рентгеноструктурного анализа кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$.

Сингония	Тетрагональная
Пространственная группа	$I\bar{4}2m$
Параметры элементарной ячейки	$a=8.3126(7) \text{ \AA}$
	$b=8.3126(7) \text{ \AA}$
	$c=7.7711(6) \text{ \AA}$
Объем ячейки (\AA^3)/Z	536.98(8)/2
$d(\text{выч.}), \text{ мг/м}^3$	2.867
Коэффициент поглощения, мм^{-1}	4.551
Размеры кристалла, мм^3	0.16x0.13x0.10
F(000)	436
Пределы углов отражения θ , град	3.47-30.58
Пределы индексов Миллера	$-11 \leq h \leq 10$
	$-11 \leq k \leq 11$
	$-8 \leq l \leq 11$
Число снятых отражений	2603
Число использованных отражений	445 ($R_{\text{int}}=0.0234$)
Число уточняемых параметров	29
Критерий соответствия F^2	0.968
Конечные R-индексы ($I > 2\sigma I$)	$R_1=0.0082, wR_2=0.0186$
Параметр абсолютной структуры	0.018(12)
Коэффициент экстинкции	0.0048(4)

Обнаружено, что полученная нами дифракционная картина кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ (рис. 3.19) совпадает с результатами расчетов по данным рентгеновской дифракции порошков и дифрактограммам, опубликованным в [78, 141].

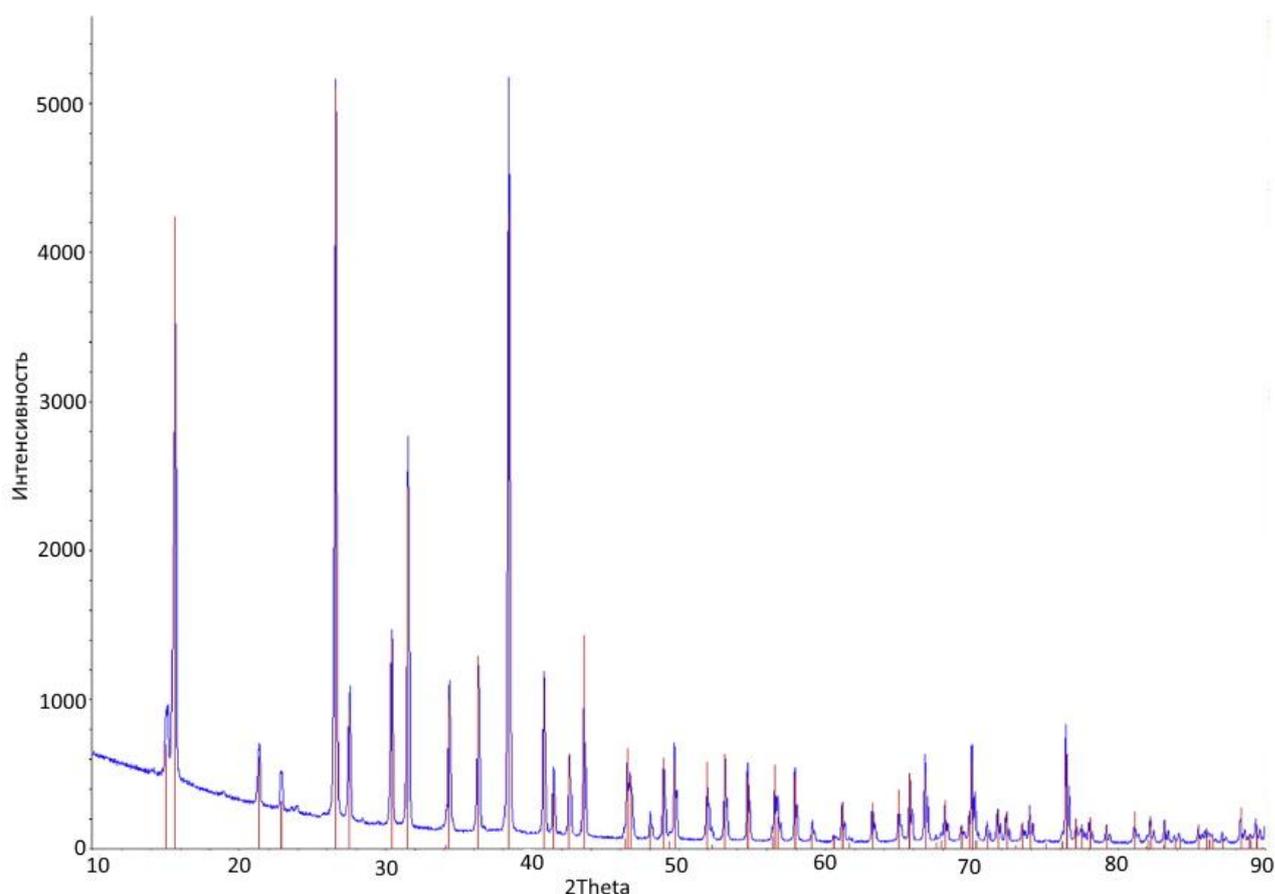


Рисунок 3.19. Рентгенограмма образца $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$. Диаграмма рассчитана в соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа.

С помощью рентгенофазового анализа кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$, выращиваемых из водных растворов, была построена фазовая диаграмма системы $\text{KNO}_3\text{--Ba}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ для температуры 60°C (рис. 3.20). Точками E_1 и E_2 на диаграмме обозначены эвтоники: E_1 кристаллизации KNO_3 и $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ из раствора, E_2 кристаллизации $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ из раствора. Точками e_1 и e_2 обозначаются эвтектики в простых системах: e_1 в системе $\text{KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$, e_2 в системе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. В данной диаграмме выделяются поля кристаллизации $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (зеленое поле), $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ (красное поле) и KNO_3 (синее поле). Поле, которое

расположено выше, это поле изменения состава раствора по мере изменения концентрации компонентов.

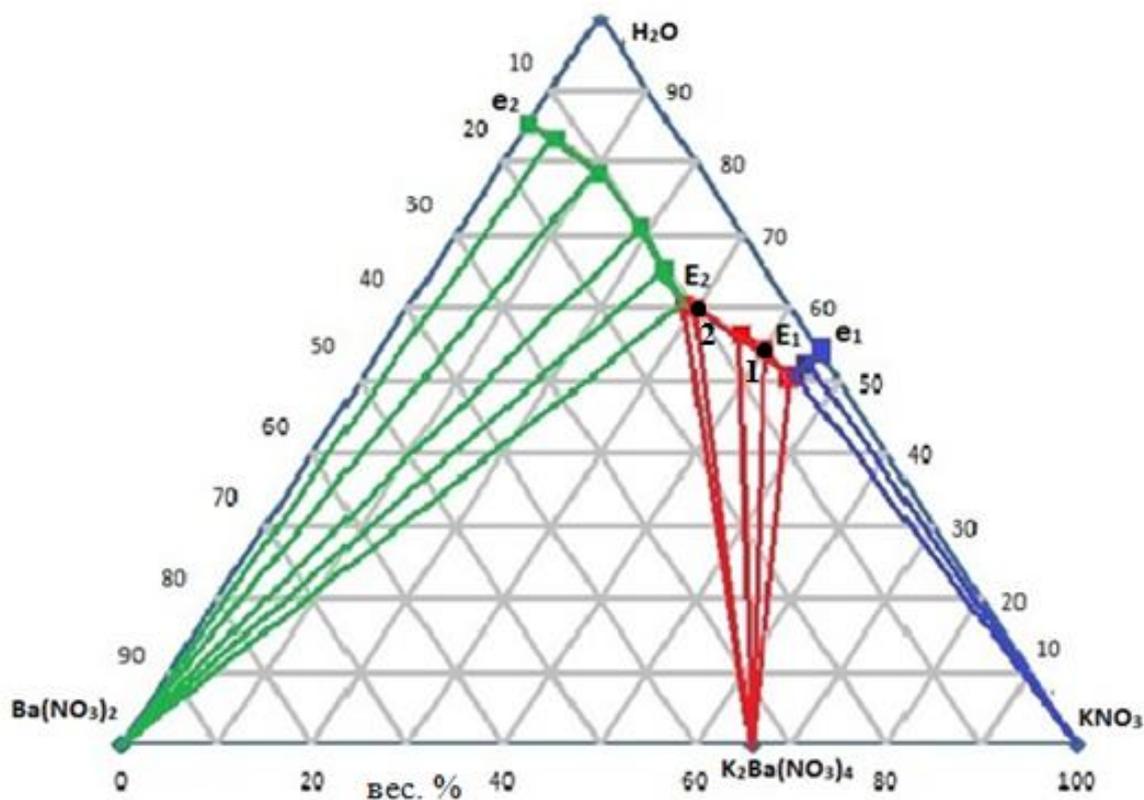


Рисунок 3.20. Фазовая диаграмма системы $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 60°C .

С помощью рентгенофазового анализа был определен состав смеси кристаллов, выращенных из раствора-расплава при первом эксперименте: 68% $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$, 22% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и 10% CsNO_3 . Почти все рефлексы соответствовали трем фазам: $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и CsNO_3 , поэтому их структуры были использованы в качестве начальных моделей для уточнения методом Ритвельда. Координаты атомов и их тепловые параметры у всех фаз были фиксированы, уточнялись лишь профильные параметры, параметры ячеек, преимущественная ориентация и коэффициенты шероховатости поверхности. Уточнение шло стабильно и дало низкие факторы недоверности (табл. 3.4).

Таблица 3.4.

Основные результаты уточнения смеси, выращенной из раствора–расплава в первом эксперименте

Фаза	Весовая доля (%)	Пространственная группа	Параметры ячеек (\AA), объем	$R_B(\%)$	R_{wp} , R_p (%), χ^2
------	------------------	-------------------------	---	-----------	--------------------------------

			ячейки(\AA^3)		
$\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$	68(1)	$I\bar{4}2m$	$a=8.3232(2)$ $c=7.7834(3)$ $V=538.13(4)$	3.44	7.89, 5.79, 2.60
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	22(1)	$Pa\bar{3}$	$a=8.1178(3)$ $V=534.95(5)$	4.65	
CsNO_3	10(1)	$P3$	$a=10.9130(4)$ $c=7.7566(4)$ $V=800.00(7)$	2.9	

Во втором эксперименте по выращиванию кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ из раствора-расплава рентгенофазовым анализом было подтверждено, что на дне ростового стакана образовывалась только одна фаза, а именно прозрачные кристаллы $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$.

Для кристаллов $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ выращенных методом Бриджмена-Стокбаргера был проведен рентгенофазовый анализ. На **рис. 3.21** показаны рентгенограммы образцов выращенных буль $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ методом Бриджмена-Стокбаргера. Было определено, что при содержании 68% RbNO_3 – 32% NaNO_3 образуется буля, содержащая примеси NaNO_3 в верхней части до 36%, в нижней до 65% (**рис. 3.21а**). Полученная буля при 75% RbNO_3 – 25% NaNO_3 не содержит примеси NaNO_3 в верхней и средней части, а в нижней части примесь NaNO_3 составляет всего 10% (**рис. 3.21б**). Поэтому легко можно выделить совершенно чистые области кристалла для дальнейших исследований. Рентгеновские данные средней части демонстрируют, что все пики определяются исключительно $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ (**рис. 3.21в**) [148], и его структура была использована в качестве исходной модели. Уточнения были стабильными и давали низкие R-коэффициенты (**табл. 3.5**).

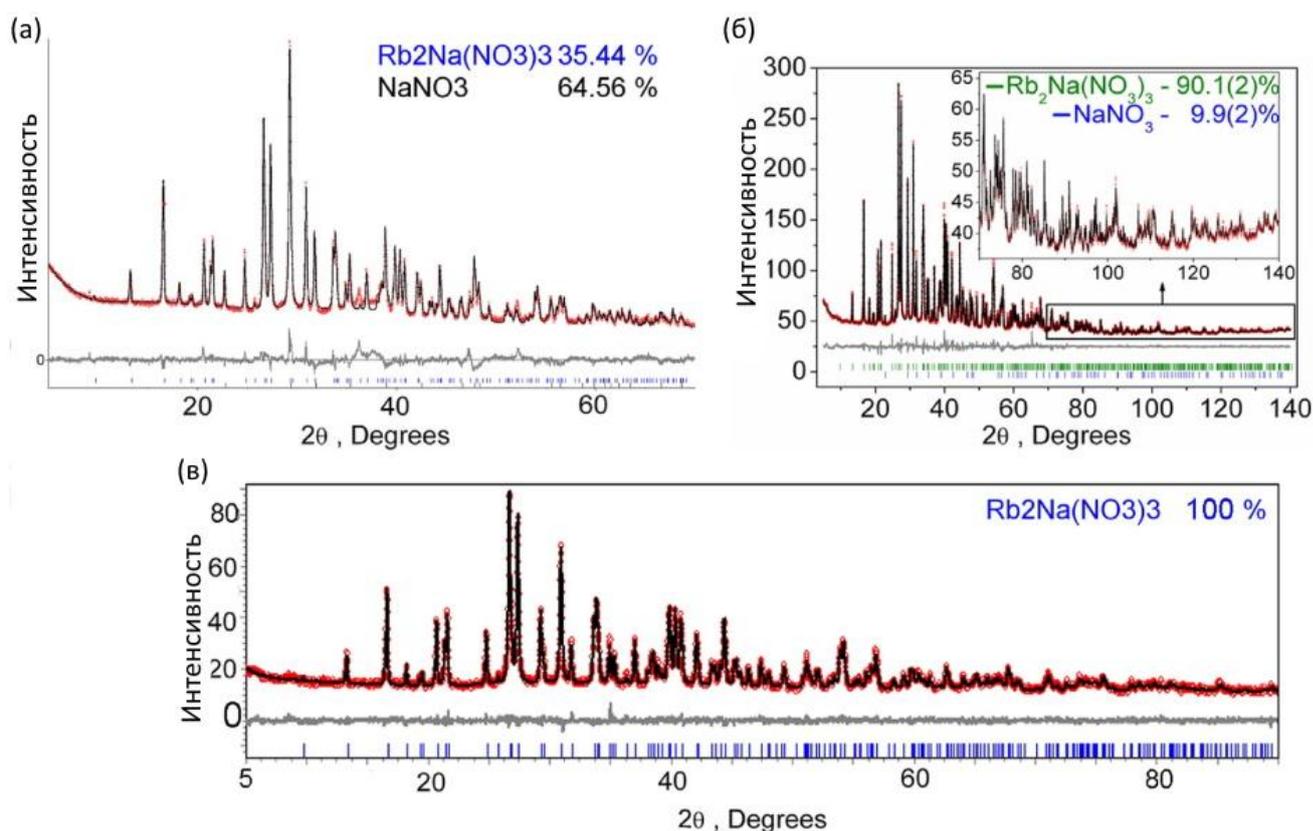


Рисунок 3.21. Рентгенограмма, полученная для образца, выращенного с 68% RbNO_3 – 32% NaNO_3 (а), и для образцов из конуса (б) и средней части (в) були, полученных при 75% RbNO_3 – 25% NaNO_3 в исходной загрузке.

Таблица 3.5.

Основные параметры обработки и уточнения полученной були при содержании 75% RbNO_3 – 25% NaNO_3

Образец	Фаза	%	Пространственная группа	R_{wp} , R_p (%), χ^2	R_B (%)
Rb/Na/(NO ₃) (RbNO ₃ 75%) нижняя часть	$\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$	90.1(2)	$Pmc2_1$	3.91	2.33
	NaNO_3	9.9(2)	$R\bar{3}c$	3.48	2.90
				2.96	
Rb/Na/(NO ₃) (RbNO ₃ 75%) средняя часть	$\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$	100	$Pmc2_1$	4.23	2.14
				3.68	
				3.12	

3.4.1 Структура кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$

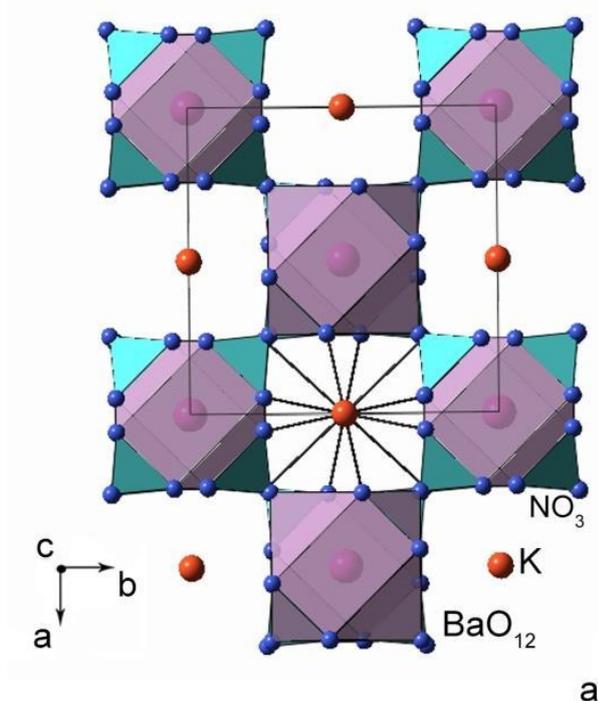
Кристаллы $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ кристаллизуются в тетрагональной группе симметрии $I\bar{4}2m$ с параметрами элементарной ячейки $a=b=8.3126(7)$ Å, $c=7.7711(6)$ Å, $V=536.988(8)$ Å³. Каждый катион Ba, K и N занимает одно

неэквивалентное положение, O анионы занимают две разных системы позиций в кристаллической структуре $K_2Ba(NO_3)_4$ (табл. 3.6, рис. 3.22). Атом N располагается на плоскости симметрии m . Координационное число (КЧ) атомов бария и калия в структуре двойного соединения равно 12. Структура $K_2Ba(NO_3)_4$ строится полиэдрами BaO_{12} и KO_{12} , которые связаны нитратными ионами. Координационные полиэдры калия, связанные через общие грани, формируют колонки вдоль оси c ; в плоскости ab эти колонки объединены через общие вершины полиэдров. В больших полостях, образованных на стыке четырех колонок, расположены катионы Ba^{2+} (рис. 3.22).

Таблица 3.6.

Позиции атомов в структуре $K_2Ba(NO_3)_4$

Атом	x/a	y/b	z/c
Ba(1)	0	0	0.5
K(1)	0.5	0	0
O(1)	0.05495(14)	0.23909(12)	0.23095(13)
N(1)	0.18418(12)	0.18418(12)	0.17279(19)
O(2)	0.25736(12)	0.25736(12)	0.05626(19)

Рисунок 3.22. Структура кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$

Поскольку искажение NO_3 групп может оказывать влияние на нелинейные свойства кристаллов, была проведена оценка степени искаженности NO_3 групп относительно простых нитратов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 для двойного соединения $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$.

Кристаллы KNO_3 кристаллизуются в ромбической пространственной группе $R\bar{3}m$, $KЧ(\text{K})=9$, атом N располагается на плоскости симметрии m [149]. Кристаллы $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ имеют кубическую структуру (пространственная группа $R\bar{3}m$), $KЧ(\text{Ba})=12$, атом N располагается на оси симметрии 3 порядка [150] (**рис. 3.23**). Объем и параметры ячейки двойного соединения близки к объему и параметрам ячейки чистого нитрата бария. $KЧ(\text{K})$ изменяется от 9 (в простом KNO_3) до 12 (в двойном соединении), изменяя его эффективный ионный радиус, в результате чего у Ba и K эффективные ионные радиусы становятся близки. Также происходят изменения структурных мотивов NO_3 групп. В кристаллах $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ треугольник NO_3 является равносторонним, в то время как в ромбических кристаллах KNO_3 – равнобедренным. Комбинирование катионов из двух этих структур обеспечивает формирование нецентросимметричной структуры с равнобедренным NO_3 треугольником (**рис. 3.23, табл. 3.7**).

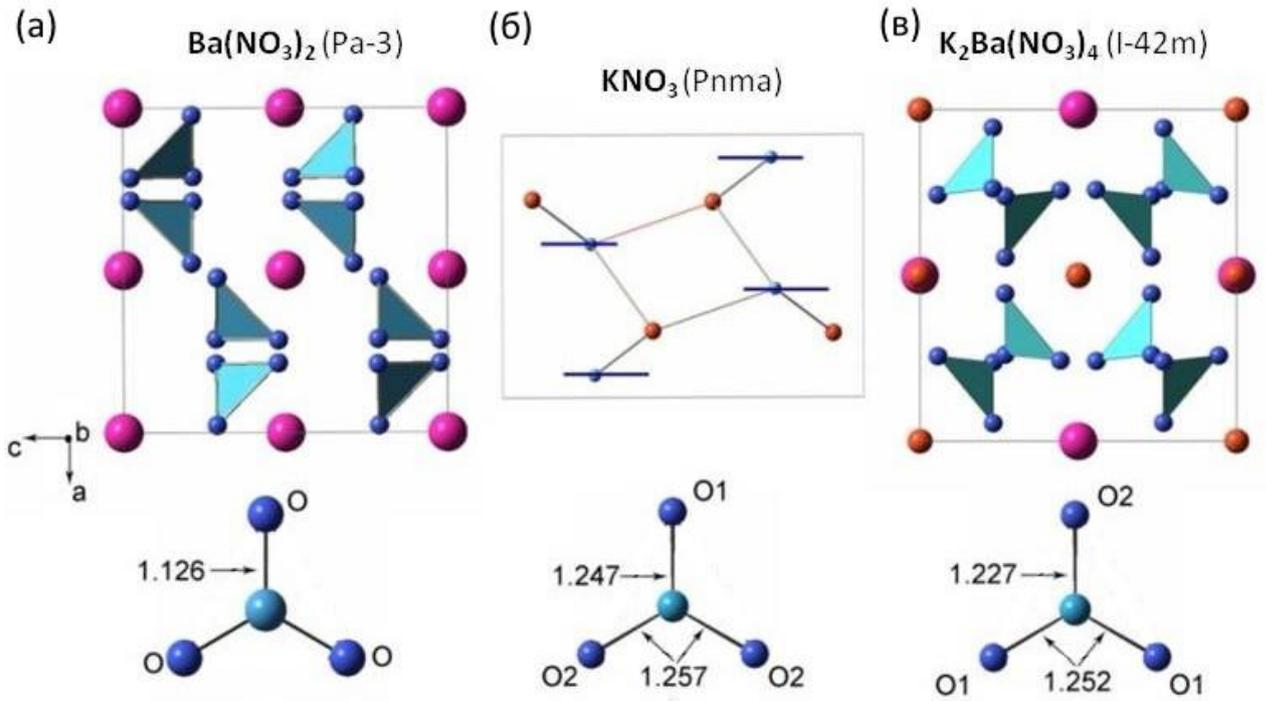


Рисунок 3.23. Элементарные ячейки и нитрат-ионы в (а) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, (б) KNO_3 и (в) $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ в плоскости ac .

Таблица 3.7.

Характеристика NO_3 группы в $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 и $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - Pa\bar{3}$ [150]			
$a, \text{Å}$		8.1102	
$V, \text{Å}^3$		533.45	
Нитрат-ион		Ва полиэдр	
угол O-O-O	60	Ba-O (x6)	2.89
O-O	2.18	Ba-O (x6)	2.92
N-O	2.26		
Положение атома N	3	<Ba-O>	2.91
$\text{KNO}_3 - Pnma$ [149]			
$a, \text{Å}$		6.436	
$b, \text{Å}$		5.430	
$c, \text{Å}$		9.192	
Нитрат-ион		К полиэдр	
угол O1-O2-O2(x2)	59.948	K-O1	2.843
угол O2-O1-O2	60.103	K-O1 (x2)	2.848
O1-O2(x2)	2.170	K-O2 (x2)	2.879

O2-O2		2.173		
Положение атома N		m	<K-O>	2.881
$K_2Ba(NO_3)_4 - I\bar{4}2m$				
$a, \text{Å}$			8.3927(7)	
$c, \text{Å}$			7.8256(6)	
$V, \text{Å}^3$			536.98(8)	
Нитрат-ион			K полиэдр	
угол O1-O2-O1	59.923(5)		K-O1 (x4)	2.8519(1)
угол O1-O1-O2(2x)	60.039(5)		K-O1 (x4)	3.047(1)
O1-O1	2.1647(2)		K-O2 (x4)	2.9725(1)
O1-O2 (x2)	2.1672(2)		<K-O>	2.957
N-O1(x2)	1.2516(2)		Ba полиэдр	
N-O2	1.2491(2)		Ba-O1 (x8)	2.9206(1)
Положение атома N		m	Ba-O2 (x4)	2.8857(1)
			<Ba-O>	2.909

Примечание: 3 – ось третьего порядка, m – зеркальная плоскость симметрии

С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии были выявлены основные группы колебаний в кристалле $K_2Ba(NO_3)_4$. Сравнение данных рентгеноструктурного анализа с результатами комбинационной и ИК-спектроскопии позволило внести поправку в положение нитрат-ионов в кристаллических решетках и оценить степень их подвижности (флуктуации NO_3 групп), которая влияет не только на симметрию, но также и на устойчивость кристаллической структуры и возможность ее трансформации под влиянием внешних факторов.

Примитивная элементарная ячейка кристалла $K_2Ba(NO_3)_4$ содержит одну формульную единицу, которая производит 57 нормальных режимов колебаний, включая 3 акустических моды при нулевом волновом векторе $k=0$ в зоне Бриллюэна. Фактор-групповой анализ колебаний кристалла $K_2Ba(NO_3)_4$ в тетрагональной симметрии $I\bar{4}2m$ (D_{2d}^{11}) привел к общему числу активных комбинационных оптических мод $7A_1+5B_1+8B_2+14E$, ИК-активных оптических мод $8B_2+14E$ и акустических мод B_2+E .

Наблюдаемые полосы комбинационного рассеяния и инфракрасного излучения, а также их интерпретация показаны на **рис. 3.24**. Вблизи самой

интенсивной полосы комбинационного рассеяния ν_1 [$N^{16}O_3$] при 1057.8 см^{-1} наблюдались два слабых спутника при 1037.6 и 1046.3 см^{-1} , что соответствует изотопическим замещенным ионам ν_1 [$N^{18}O^{16}O_2$] и ν_1 [$N^{17}O^{16}O_2$]. Изотопический анализ спектра комбинационного рассеяния, полученный при наших исследованиях, аналогичен проведенному авторами [150-152] для соединения $Ba(NO_3)_2$.

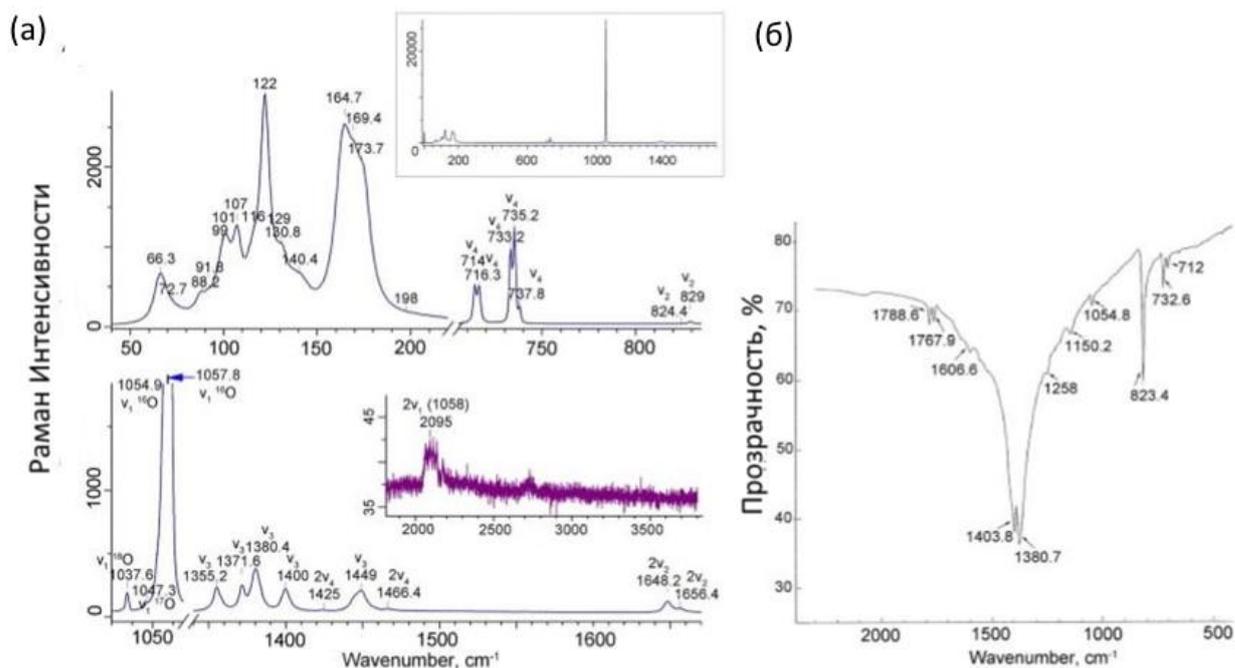


Рисунок 3.24. (а) Комбинационные и (б) ИК-спектры $K_2Ba(NO_3)_4$.

Используя решетчато-динамическую программу LADY, были рассчитаны формы колебаний для соответствующих полос в спектрах комбинационного рассеяния $K_2Ba(NO_3)_4$. Основной режим ν_1 1057.8 см^{-1} симметрии A_1 – это деформация колебания связи N-O («дыхание» треугольной группы NO_3). Самая низкочастотная полоса при 66 см^{-1} ν_{L1} – это встречное трансляционное колебание NO_3 групп. Другая низкочастотная полоса при 164 см^{-1} ν_{L6} B_1 – это либрационное колебание NO_3 групп (рис. 3.25).

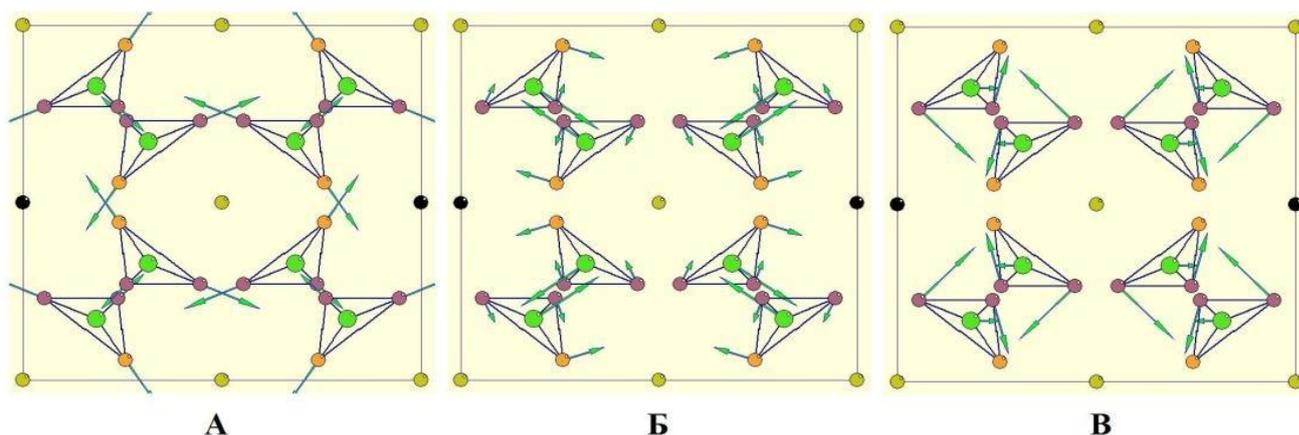


Рисунок 3.25. Флуктуации NO_3 групп и катионов в кристалле $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$. Ва- атомы отмечены как черные круги, К-желтые, N-зеленые, O-другие цвета: (а) форма вибрации для ν_1 (1057.8 см^{-1}) симметрии A_1 , (б) для низкочастотной полосы ν_{L1} (в), для низкочастотной полосы ν_{L6} .

3.4.2. Структура кристаллов $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$

Соединение $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Pmc2_1$ (рис. 3.26) с параметрами ячейки $a=5.327(5) \text{ \AA}$, $b=9.079(4) \text{ \AA}$, $c=9.718(6) \text{ \AA}$, $V=470.00(57) \text{ \AA}^3$. Структура представлена цепочками октаэдров NaO_8 связанными NO_3 группами через ребра и вершины. Na занимает одну неэквивалентную позицию, Rb - две позиции, N - три, а O - шесть позиций. $KЧ(\text{Na})=8$, $KЧ(\text{Rb})=11$. В структуре наблюдаются три вида равнобедренных NO_3 треугольников, где атомы азота располагаются в зеркальных плоскостях симметрии. Средние значения длин связей в полиэдрах NaO_8 , RbO_{11} , а также в группах NO_3 приведены в табл. 3.8.

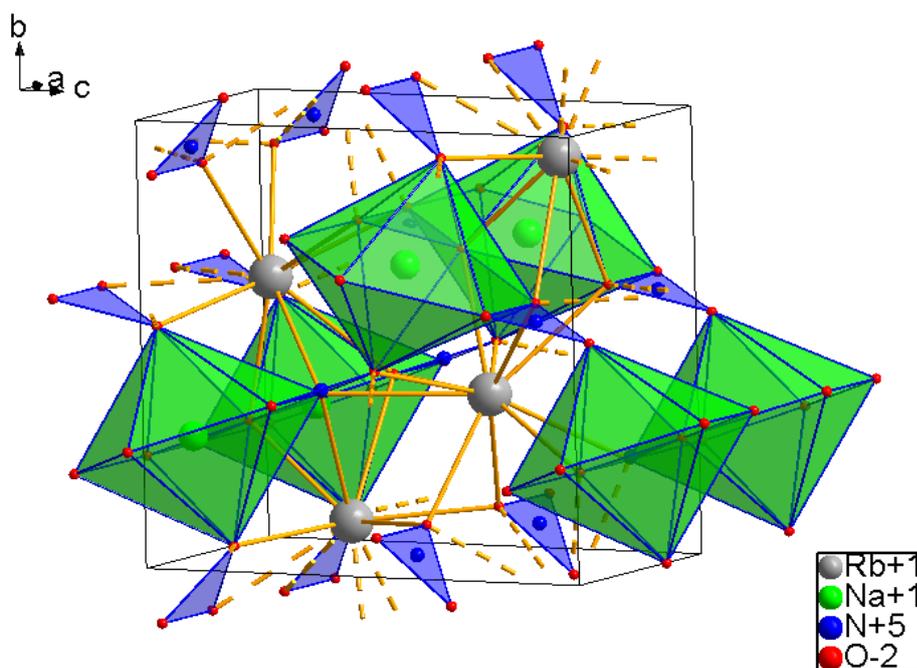


Рисунок 3.26. Структура кристаллов $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$.

RbNO_3 при комнатной температуре кристаллизуется в тригональной пространственной группе $P3$, $\text{KЧ}(\text{Rb})=11$, атом N располагается в общем положении [153]. NaNO_3 при комнатной температуре имеет тригональную пространственную группу $R\bar{3}c$, $\text{KЧ}(\text{Na})=6$, атом N располагается на оси симметрии 3-го порядка [154]. В структуре RbNO_3 на элементарную ячейку приходится 9 NO_3 групп, в NaNO_3 – 12, в $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ - 16 (**рис. 3.27, табл. 3.8**). При исследовании структур RbNO_3 , NaNO_3 и $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ было выявлено, что по объему элементарной ячейки структура двойного соединения занимает промежуточное положение между объемами ячеек простых нитратов рубидия и натрия. $\text{KЧ}(\text{Rb})$ в RbNO_3 и $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ равен 11, а $\text{KЧ}(\text{Na})$ изменяется с 6 (NaNO_3) до 8 в двойном соединении. В структуре RbNO_3 наблюдается три разносторонних NO_3 треугольника (**рис. 3.27**), в структуре NaNO_3 - один равносторонний треугольник. Комбинирование катионов из двух этих структур обеспечивает формирование нецентросимметричной структуры $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ с тремя равнобедренными NO_3 треугольниками.

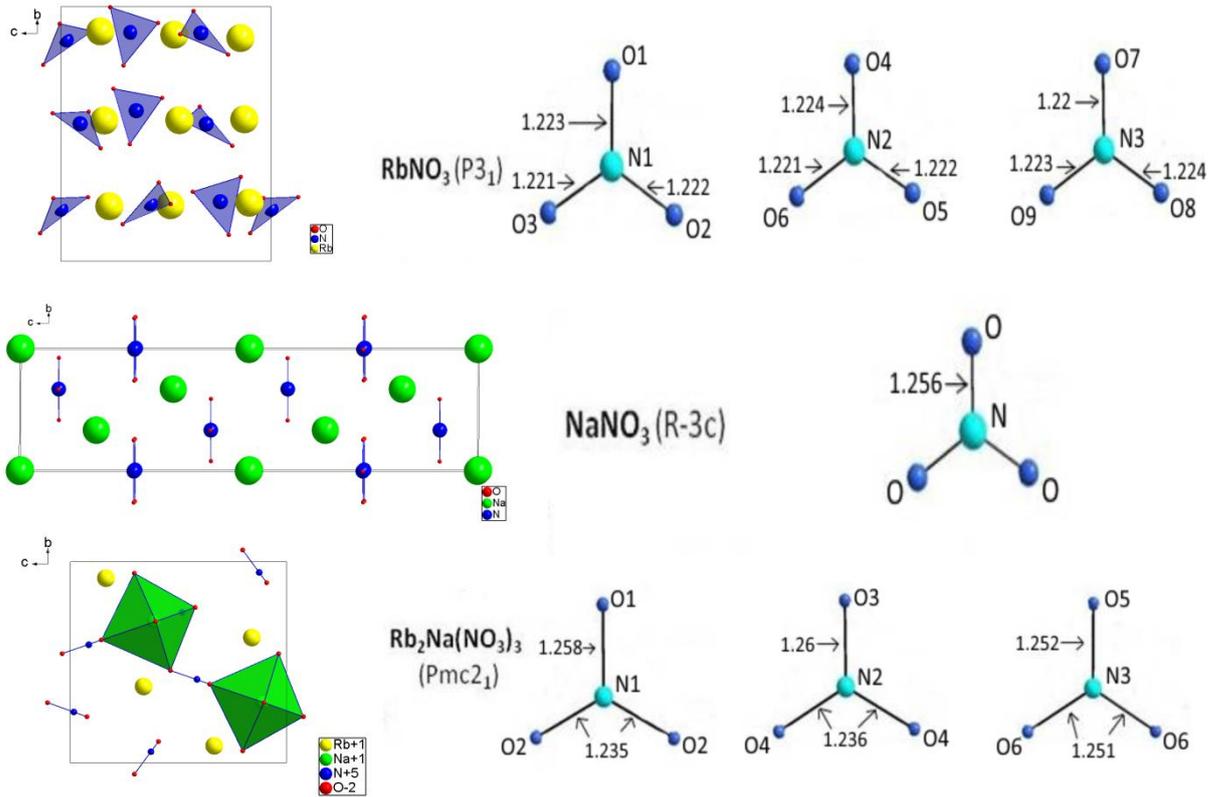


Рисунок 3.27. Структуры и NO_3 группы в RbNO_3 , NaNO_3 и $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$

Таблица 3.8.

Характеристика NO_3 группы в RbNO_3 , NaNO_3 и $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$

RbNO_3 - P3 [153]			
a , А		10.0670	
c , А		7.0530	
V , А ³		619.02	
Нитрат-ион (N1)-O		Rb полиэдр	
угол O1-O2-O3	59.93	<Rb1-O>	2.86
угол O2-O1-O3	60.42	<Rb2-O>	2.86
угол O2-O3-O1	59.65	<Rb3-O>	2.9
N1-O1	1.22		
N1-O2	1.22		
N1-O3	1.22		
O1-O2	2.11		
O1-O3	2.12		
O2-O3	2.13		
Нитрат-ион (N2)-O		Нитрат-ион (N3)-O	
угол O4-O5-O6	60.35	угол O8-O9-O7	59.9
угол O5-O6-O4	59.81	угол O9-O8-O7	60.3
угол O6-O4-O5	59.84	угол O7-O9-O8	59.79
N2-O4	1.22	N3-O7	1.22

N2-O5	1.22	N3-O8	1.22
N2-O6	1.22	N3-O9	1.22
O4-O5	2.11	O7-O8	2.12
O4-O6	2.11	O7-O9	2.12
O5-O6	2.13	O8-O9	2.11
NaNO₃ - R$\bar{3}c$ [154]			
<i>a</i> , Å		5.0655	
<i>c</i> , Å		16.5770	
V, Å ³		368.37	
Нитрат-ион		Na полиэдр	
угол O1-O1-O1	60	<Na-O>	2.38
O1-O1	2.18		
N1-O1 (x3)	1.26		
Rb₂Na(NO₃)₃ - Pmc2₁			
<i>a</i> , Å		5.327(5)	
<i>b</i> , Å		9.079(4)	
<i>c</i> , Å		9.718(6)	
V, Å ³		470.00(6)	
Нитрат-ион (N1)-O		Rb полиэдр	
угол O2-O1-O2	61.753(2)	<Rb1-O>	3.1026
угол O1-O2-O2(x2)	59.123(2)	<Rb2-O>	3.1292
O1-O2 (x2)	2.1331(8)	Na полиэдр	
O2-O2	2.1894(9)	<Na-O>	1.8627
N1-O1	1.2580(8)		
N1-O2 (x2)	1.2355(7)		
Нитрат-ион (N2)-O		Нитрат-ион (N3)-O	
угол O4-O3-O4	59.917(3)	угол O6-O5-O6	59.71(2)
угол O3-O4-O4(2x)	60.042(2)	угол O5-O6-O6(2x)	60.145(2)
O3-O4 (x2)	2.1548(8)	O5-O6 (x2)	2.1712(7)
O4-O4	2.1512(8)	O6-O6	2.1617(6)
N2-O3	1.260(1)	N3-O5	1.252(1)
N2-O4 (x2)	1.2356(7)	N3-O6 (x2)	1.2515(6)

3.5. Нелинейно-оптические свойства двойных нитратов K₂Va(NO₃)₄ и Rb₂Na(NO₃)₃

Для всех выращенных нелинейных кристаллов необходима проверка их на генерацию второй гармоники и измерение спектра пропускания.

Спектр пропускания для полированной пластины $K_2Ba(NO_3)_4$ толщиной 1.5 мм регистрировали при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Он аналогичен спектру многих других нитратов, таких как $RbNO_3$, $CsNO_3$, $NaNO_3$, а также KNO_3 и $Ba(NO_3)_2$ [155, 156]. Ширина запрещенной зоны для нитратов обычно составляет около 7 эВ [157], при этом существует несколько полос поглощения с максимумами при 0.2 и 0.3 мкм (где энергии электронов составляют около 6.2 и 4.1 эВ) вблизи границы основного поглощения. Спектр пропускания пластины из $K_2Ba(NO_3)_4$ при комнатной температуре приведен на **рис. 3.28**. Кристалл становится прозрачным примерно при комнатной температуре при длине волны 0.25 мкм, и этот край смещается до 0.237 мкм при 80 К. Имеется интенсивная полоса поглощения примерно на 0.3 мкм. Согласно [155], полоса поглощения при 0.3 мкм является неэлементарной и состоит из 2-3 отдельных компонентов. Подобные особенности наблюдаются также в растворах нитратов, где катионы локализованы [155]. Следовательно, эти особенности связаны только с анионной NO_3 группой. Из спектров, записанных в скрещенных поляризаторах, известно, что коротковолновое поглощение значительно дихроично [156]. Абсорбция максимальна для электрического вектора E , параллельного плоскости аниона NO_3 , но она слабее для E , перпендикулярного этой плоскости. Кристалл $K_2Ba(NO_3)_4$ прозрачен в диапазоне 0.3-2.2 мкм. Для температур 300 и 80 К значения ширины запрещенной зоны 4.94 и 5.06 эВ.

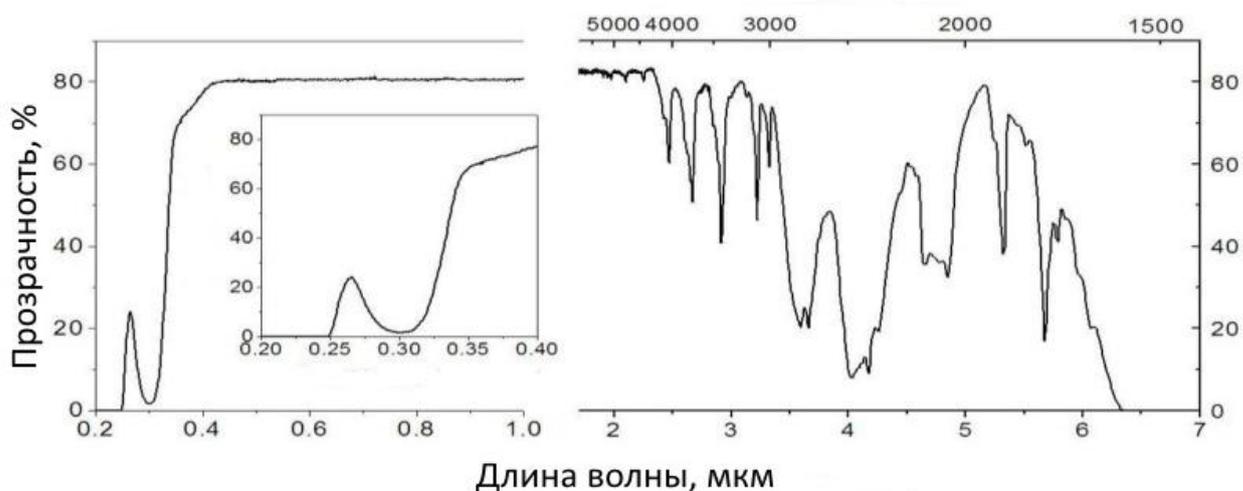


Рисунок 3.28. Спектр оптического пропускания для пластины $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ толщиной 1.5 мм при 300 К. Во вставке приведена часть в ультрафиолетовом диапазоне.

В спектрах кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$, выращенных из раствора-расплава, соответствующего эвтектике E_1 (LiNO_3 –31 мол.%, CsNO_3 –33 мол.%, KNO_3 –36 мол.%), пик поглощения около 0.3 практически отсутствует и фактически кристалл прозрачен от 0.3 мкм до 2.2 мкм (**рис. 3.29**). Спектры пропускания в среднем ИК диапазоне одинаковы для кристаллов, полученных из водных растворов и из раствора-расплава: край диапазона прозрачности находится около 2.2 мкм. Спектр оптического пропускания для кристалла $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$, выращенного в присутствии высаливателя L-аргинина, аналогичен спектру пропускания из чистых водных растворов.

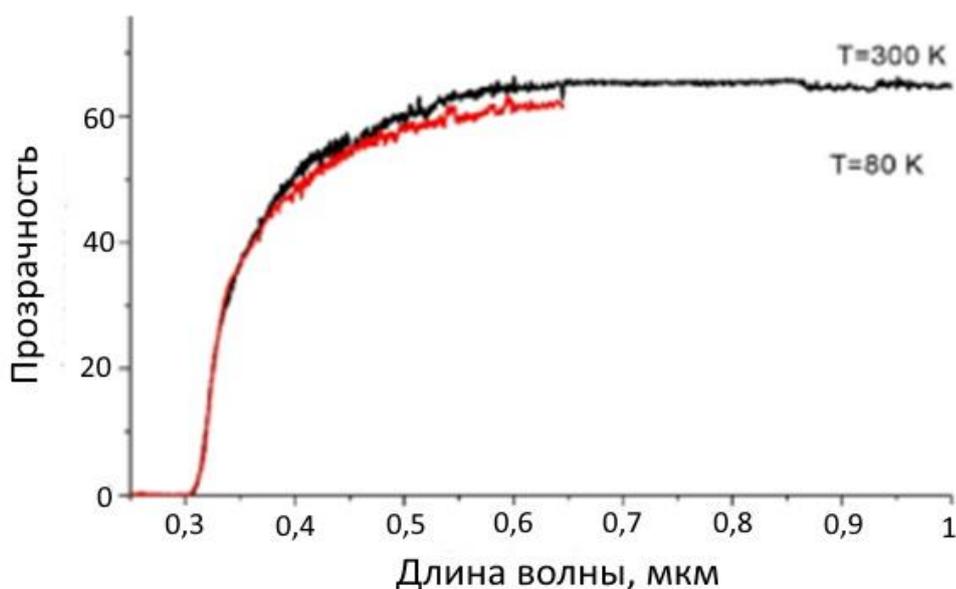


Рисунок 3.29. Спектр пропускания $K_2Ba(NO_3)_4$ выращенного из раствора-расплава

С помощью $YAG:Nd^{3+}$ лазера с длиной волны 1064 нм была зарегистрирована генерация второй гармоники для кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$. При охлаждении или нагревании кристалла $K_2Ba(NO_3)_4$ не наблюдалось самопроизвольного излучения (пироэлектрической люминесценции). Это очень хорошо согласуется с симметрией $I\bar{4}2m$, установленной с помощью рентгеноструктурного анализа.

Спектр пропускания для полированной пластины $Rb_2Na(NO_3)_3$ толщиной 1.5 мм регистрировали при комнатной температуре. Кристалл $Rb_2Na(NO_3)_3$ прозрачен от 0.22 мкм до 3 мкм (**рис. 3.30**), но на спектре пропускания наблюдается небольшой пик поглощения с максимумом около 0.3 мкм, как и у $K_2Ba(NO_3)_4$. Ширина запрещенной зоны кристаллов $Rb_2Na(NO_3)_3$ составляет 5.08 эВ.

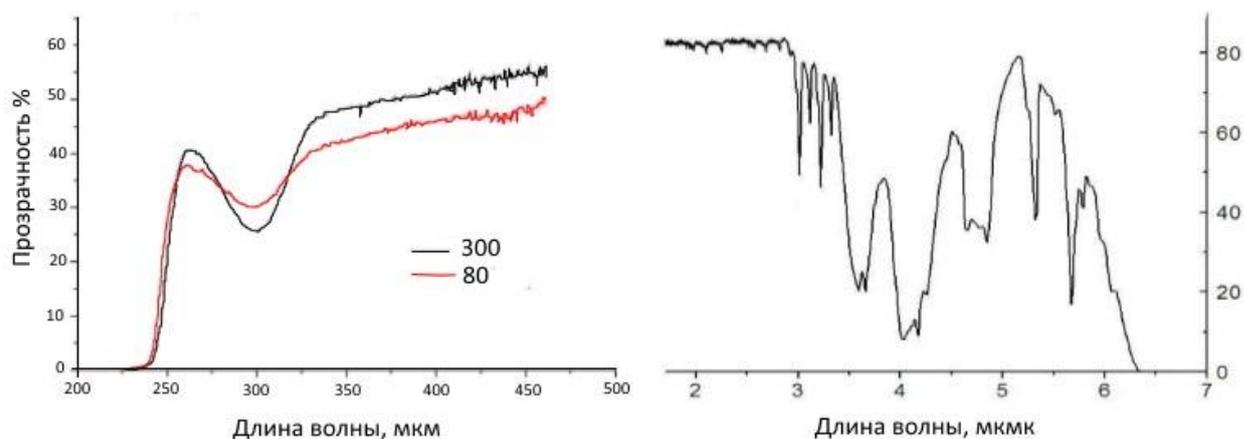


Рисунок 3.30. Спектр пропускания $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ выращенного из расплава

С помощью $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ лазера с длиной волны 1064 нм была зафиксирована генерация второй гармоники для кристаллов $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$. Это подтверждает, что кристалл нецентросимметричный и имеет ненулевую восприимчивость второго порядка.

С помощью теоретических расчетов для кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ была определена ширина запрещенной зоны $E_g=4.85$ эВ, что почти полностью совпадает с экспериментальными значениями. Однако у $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ наблюдается небольшое значение двулучепреломления $\Delta n=0.057$ и отрицательное значение коэффициента нелинейности $d_{36}=-2.435$ пм/В. С помощью теоретических расчетов для кристаллов $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ была определена ширина запрещенной зоны $E_g=4.98$ эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями. У данного кристалла наблюдается относительно высокое двулучепреломление $\Delta n=0.228$, в отличие от $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$, при этом коэффициенты нелинейности следующие: $d_{31}=-3.076$, $d_{32}=0.704$, $d_{33}=2.321$ пм/В.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

4.1. Структурный анализ системы $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$

Для лучшего понимания соотношения состав – структура – свойства и влияния катионов на структурные мотивы были исследованы изначально соединения с простыми треугольными плоскими группами, а затем перешли к более сложным системам с тетраэдрами. Влияние изменения мотивов на нелинейные свойства проявляется наиболее ярко при изучении халькогенидных рядов. В системе $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$ (табл. 4.1) можно выделить два исходных соединения AgGaSe_2 ($I\bar{4}2d$) [101] и LiGaSe_2 ($Pna2_1$), тетрагональный твердый раствор $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$, $I\bar{4}2d$, рис. 4.1) и один член ромбического ряда $\text{Li}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{GaSe}_2$ (рис. 4.2). Все структуры в системе $\text{LiGaSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$ состоят из тетраэдров GaSe_4 и $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$ (рис. 4.1, 4.2), одна из вершин которых ориентирована вдоль оси c . Атомные координаты показаны в табл. 4.2. Структура тетрагонального твердого раствора $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$) является изоструктурной AgGaSe_2 (рис. 4.1; табл. 4.1, 4.2). Атом $\text{Li}(\text{Ag})$ находится в позиции 4а по Уайкофф, атом Ga в позиции 4b, атом Se в позиции 8d (табл. 4.2).

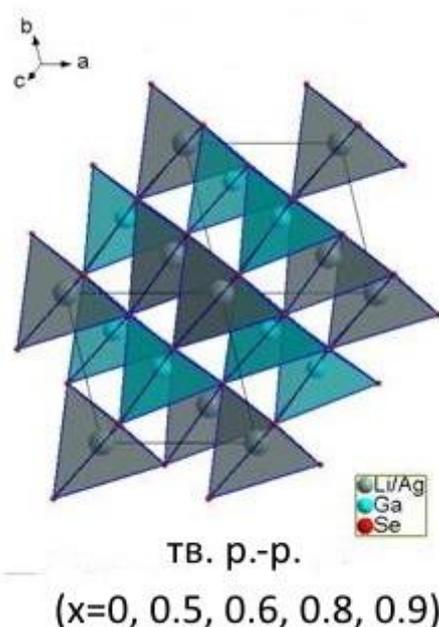


Рисунок 4.1. Структура тетрагонального твердого раствора $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$).

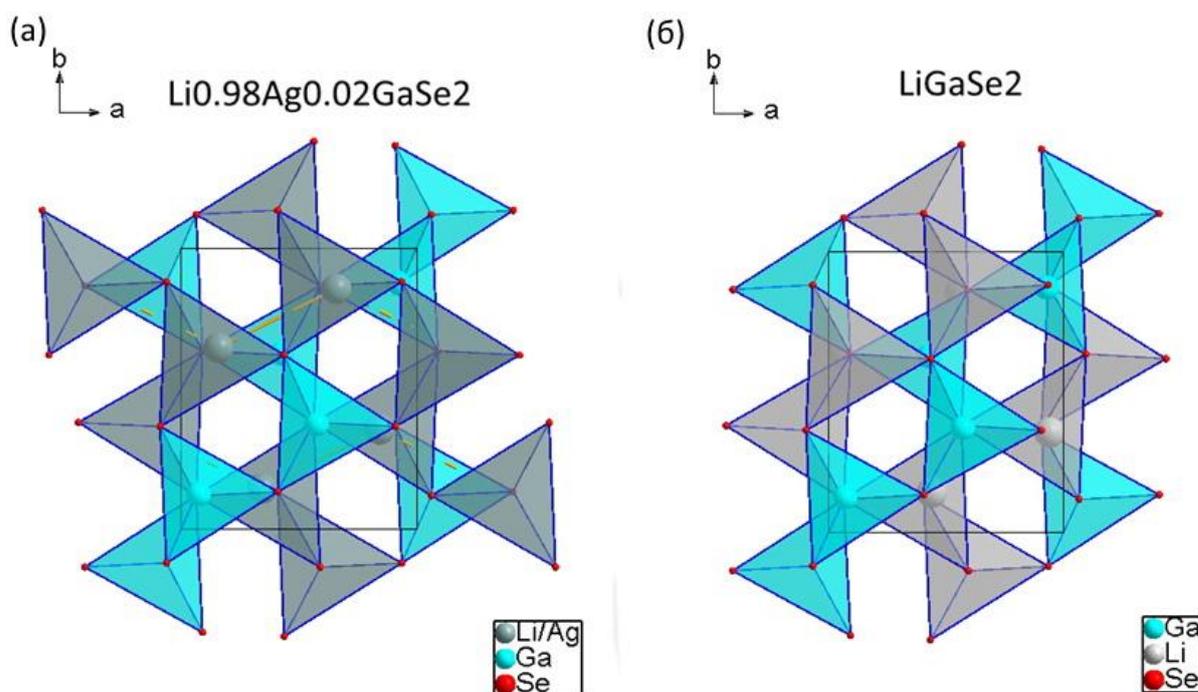


Рисунок 4.2. Структура (а) члена ромбического твердого раствора $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($x=0.98$) и (б) LiGaSe_2

Таблица 4.1.

Параметры элементарных ячеек для $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ при $0 \leq x \leq 1$

Соединение	Пр. группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
LiGaSe_2	$Pna2_1$	6.844925(4)	8.253076(4)	6.549250(4)	369.9782(4)
$\text{Li}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{GaSe}_2$	$Pna2_1$	6.84223(2)	8.25135(8)	6.54847(1)	369.711(1)
$\text{Li}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{GaSe}_2$	$\bar{I}42d$	5.87770(7)		10.74136(2)	371.086(1)
$\text{Li}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{GaSe}_2$	$\bar{I}42d$	5.89834(8)		10.7603(2)	374.356(1)
$\text{Li}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{GaSe}_2$	$\bar{I}42d$	5.918264(9)		10.78247(2)	377.665(1)
$\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GaSe}_2$	$\bar{I}42d$	5.9294(2)		10.7943(7)	379.50(4)
$\text{AgGaSe}_2 [101]$	$\bar{I}42d$	5.99202		10.88626	390.9

Таблица 4.2.

Атомные координаты для $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ при $0 \leq x \leq 1$

Атом	Позиция.	x/a	y/a	z/c	SOF
$\text{AgGaSe}_2 [101]$					
Ag	4a	0	0	0	1
Ga	4b	0	0	0.5	1
Se	8d	0.2835	0.25	0.125	1
$\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GaSe}_2$					

Ag	4a	0	0	0	0.477
Li	4a	0	0	0	0.523
Ga	4b	0	0	0.5	1
Se	8d	0.27656(3)	0.25	0.125	1
$\text{Li}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{GaSe}_2$					
Ag	4a	0	0	0	0.3725
Li	4a	0	0	0	0.6275
Ga	4b	0	0	0.5	1
Se	8d	0.27389(3)	0.25	0.125	1
$\text{Li}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{GaSe}_2$					
Ag	4a	0	0	0	0.225
Li	4a	0	0	0	0.775
Ga	4b	0	0	0.5	1
Se	8d	0.2176(3)	0.25	0.125	1
$\text{Li}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{GaSe}_2$					
Ag	4a	0	0	0	0.121
Li	4a	0	0	0	0.879
Ga	4b	0	0	0.5	
Se	8d	0.2681(3)	0.25	0.125	
$\text{Li}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{GaSe}_2$					
Li	4a	0.158(4)	0.645(6)	-0.012(7)	0.98
Ag	4a	0.158(4)	0.645(6)	-0.012(7)	0.02
Ga	4a	0.0744(5)	0.1256(7)	0	1
Se1	4a	0.0629(4)	0.1197(1)	-0.3639(7)	1
Se2	4a	0.4098(4)	0.1341(9)	0.1214(7)	1
LiGaSe_2					
Li1	4a	0.603(3)	0.6433(5)	0.0185(5)	1
Ga1	4a	0.07183(2)	0.1276(3)	0	1
Se1	4a	0.06545(2)	0.1188(3)	-0.36787(3)	1
Se2	4a	0.40546(2)	0.1355(3)	0.11626(3)	1

Структурный анализ системы $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$ показал, что объем элементарной ячейки постепенно уменьшается при увеличении содержания Li

(рис. 4.3). Параллельно с объемом, происходит незначительное уменьшение всех параметров (табл. 4.1). Интересно, что в ряду $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$, тетрагональный твердый раствор образуется только в небольшой области при содержании $\text{Li}=0.21-0.6$, а после содержания $\text{Li}=0.6$ образуется уже ромбическая фаза [100]. В нашем случае тетрагональная фаза устойчива вплоть до содержания $\text{Li}=0.9$.

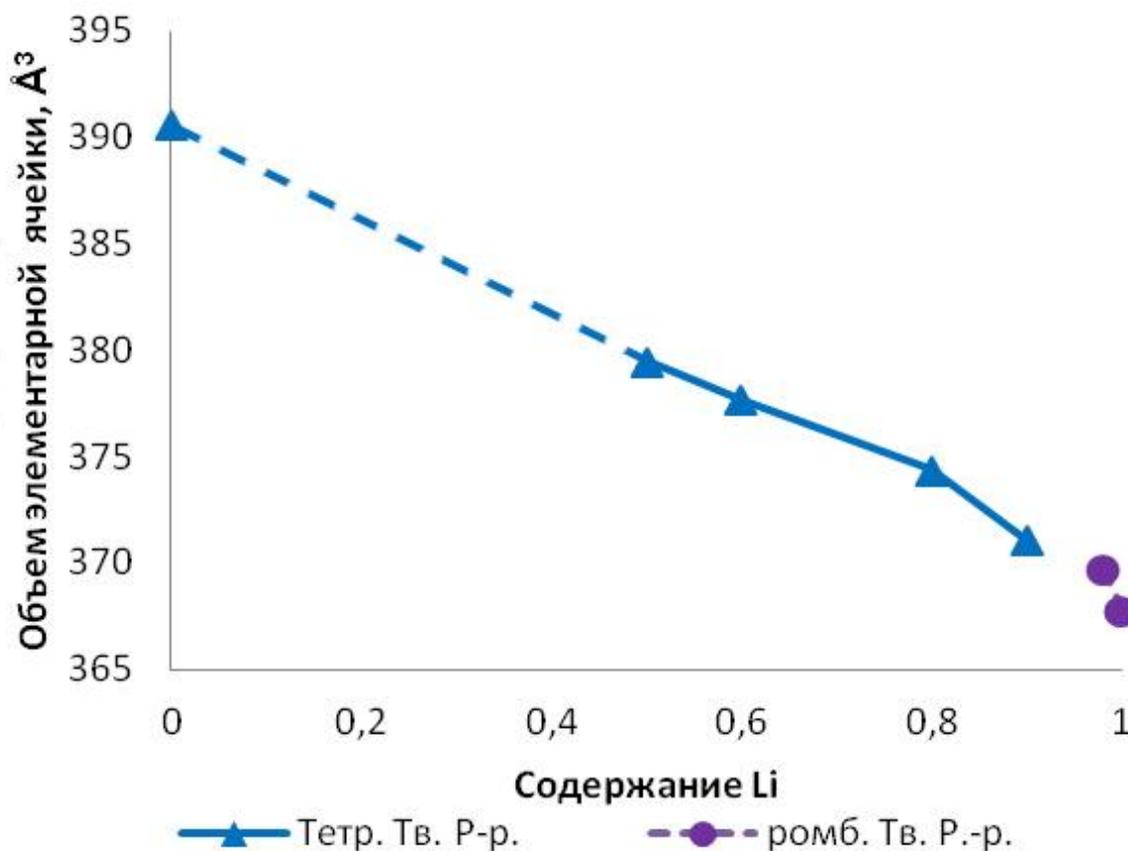


Рисунок 4.3. Изменение объема элементарной ячейки для $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ при $0 \leq x \leq 1$

При исследовании зависимости длин связей Ga-Se и Ag(Li)-Se от содержания Li было замечено, что в тетрагональном твердом растворе длины связей Ag(Li)-Se больше, чем Ga-Se (рис. 4.4). Размер тетраэдра GaSe_4 практически не изменяется, что говорит о том, что он является более «жестким». В то время как, размер тетраэдра $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$ уменьшается при увеличении содержания Li. При этом длины связей Li(Ag)-Se (табл. 4.3) изменяются от 2.5898(2) Å ($\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GaSe}_2$) до 2.5387(2) Å ($\text{Li}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{GaSe}_2$), что свидетельствует о более «гибком» поведении тетраэдра $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$.

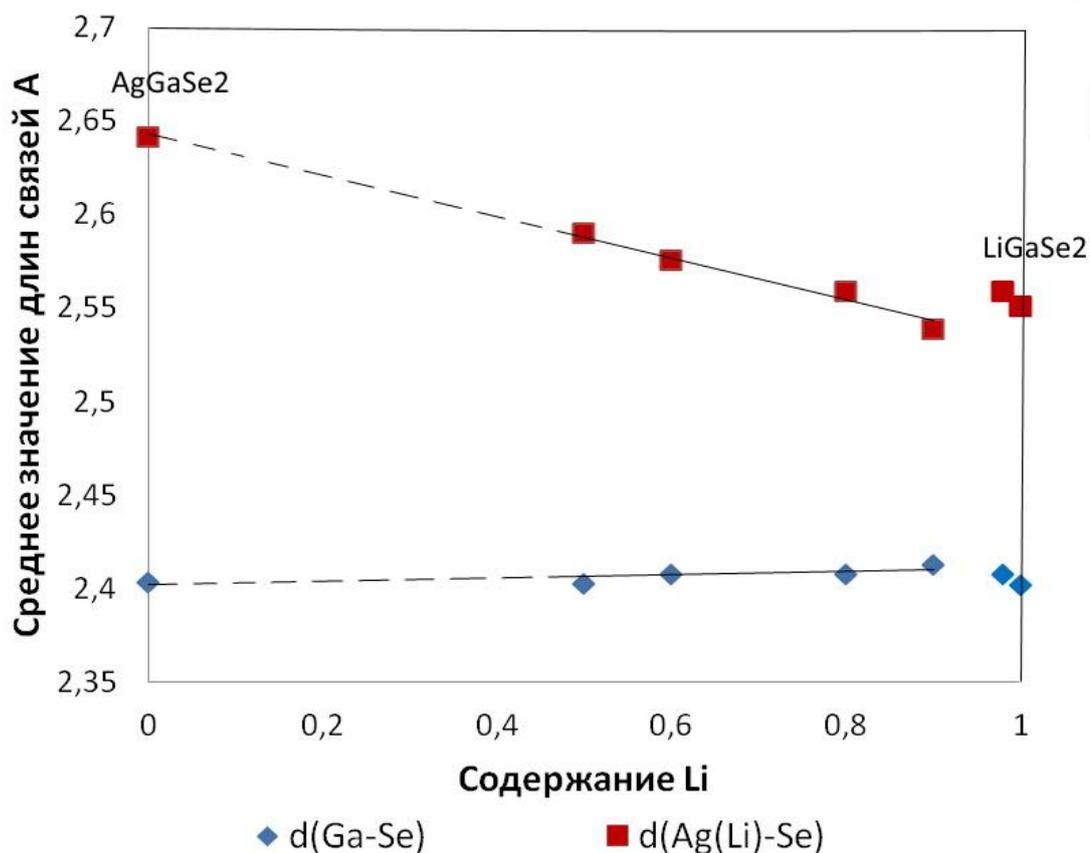


Рисунок 4.4. Изменение длин связей Ga-Se и Li(Ag)-Se в зависимости от содержания Li

Таблица 4.3.

Изменения угла (φ Ag(Li)-Se-Ga) и длин связей в ряду $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$

x	Экспериментальные дифракционные данные						
	Угол Li(Ag)-Se-Ga, °	$d(\text{Li(Ag)-Ga})$, Å	$d(\text{Ga-Se})$, Å	$d(\text{Li(Ag)-Se})$, Å	<i>a</i>	<i>c</i>	$2a/c$
0	106.57	4.0466	2.4033	2.6416	5.9906	10.8837	1.1008
0.5	106.77(1)	4.009(1)	2.4027(1)	2.5898(1)	5.9294(1)	10.7943(2)	1.0986
0.6	106.84(1)	4.0029(1)	2.4076(1)	2.5755(1)	5.9183(1)	10.7825(2)	1.0978
0.8	106.91(1)	3.9918(1)	2.408(1)	2.5593(1)	5.8983(1)	10.7603(2)	1.0963
0.9	107.01(1)	3.9809(1)	2.4124(1)	2.5387(4)	5.8777(1)	10.7414(2)	1.0944
0.98			2.40805(2)	2.5588(4)			
1			2.4019(2)	2.55085(4)			

Для того чтобы более детально изучить степень искажения структур, были исследованы углы и расстояния между тетраэдрами Li(Ag)Se_4 и GaSe_4 . На **рис. 4.5а** показана зависимость угла Li(Ag)-Se-Ga от содержания Li в структуре

тетрагонального твердого раствора ($0 \leq x \leq 0.9$). В данной структуре наблюдается только одно положение Se. Для твердого раствора характерно постепенное увеличение угла Li(Ag)-Se-Ga от 106.57° (AgGaSe_2) до $107.01(1)^\circ$ ($\text{Li}_{0.9}\text{Ag}_{0.8}\text{GaSe}_2$). При изучении расстояний между тетраэдрами GaSe_4 и Li(Ag)Se_4 (рис. 4.5б, 4.6) было обнаружено, что с увеличением содержания Li, расстояния Li(Ag)-Ga уменьшаются.

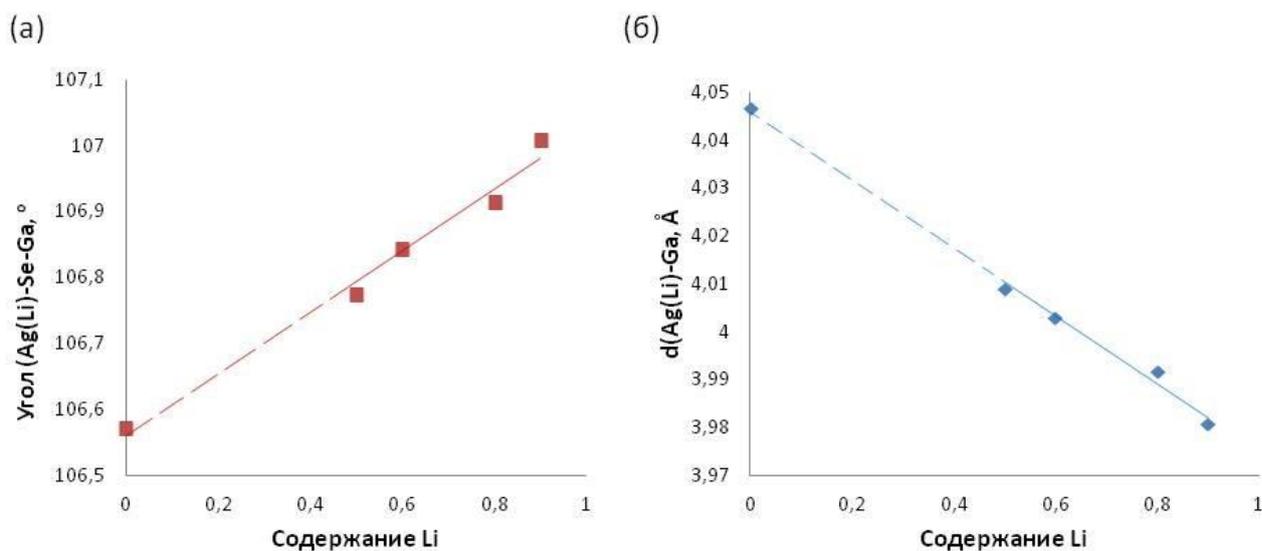


Рисунок 4.5. (а) Изменение углов Li(Ag)-Se-Ga и (б) расстояния Li(Ag)-Ga между тетраэдрами GaSe_4 и Li(Ag)Se_4 в тетрагональных твердых растворах.

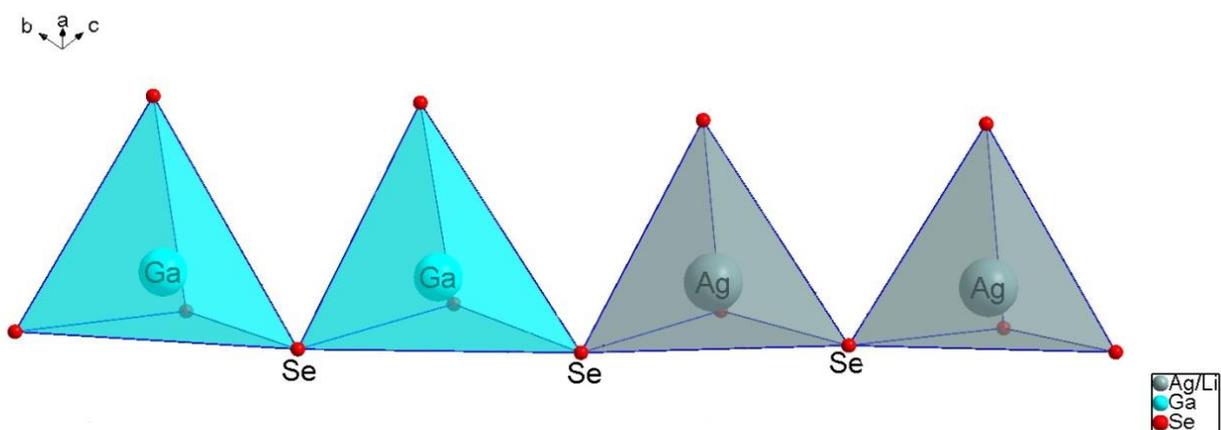


Рисунок 4.6. Тетраэдры GaSe_4 и Li(Ag)Se_4 в структурах тетрагонального твердого раствора.

LiGaSe_2 имеет ромбическую структуру с пространственной группой $Pna2_1$ и является изоструктурным с LiGaS_2 , LiInS_2 и LiInSe_2 . Член ромбического твердого раствора $\text{Li}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{GaSe}_2$ также кристаллизуется в ромбической

пространственной группе $Pna2_1$ и является переходным от тетрагональной структуры к чистому LiGaSe_2 (рис. 4.2а, б). Добавление небольшого количества Ag к LiGaSe_2 сильно искажает тетраэдр LiSe_4 , таким образом, что атом $\text{Li}(\text{Ag})$ смещается к ребру Se1-Se2 , и удаляется от второго Se2 на большее расстояние $2.9918(5) \text{ \AA}$ (рис. 4.7). Атом $\text{Li}(\text{Ag})$ находится близко к ребру Se1-Se2 (длина связи $\text{Se1-Se2}=4.1241(6) \text{ \AA}$, $\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se1}=2.1520(3) \text{ \AA}$ и $\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se2}=2.4467(5) \text{ \AA}$), при этом угол $\text{Se1-Li}(\text{Ag})\text{-Se2}$ составляет $127.364(16)^\circ$. При сравнении структур LiGaSe_2 и $\text{Li}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{GaSe}_2$ значения углов и длин связей в тетраэдре GaSe_4 изменяются незначительно.

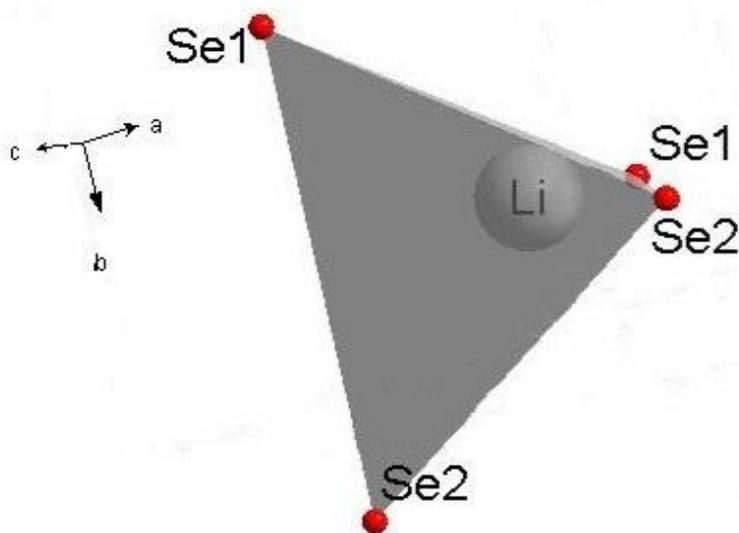


Рисунок 4.7. Смещение положения атома $\text{Li}(\text{Ag})$ к ребру Se1-Se2 в тетраэдре $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$ переходной фазы $\text{Li}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{GaSe}_2$.

Был выделено и рассчитано отклонение положения атомов селена в тетрагональной ячейке относительно идеальной ячейки ZnSe . AgGaSe_2 кристаллизуется в тетрагональной пространственной группой $I\bar{4}2d$ с параметрами ячейки $a=b=5.9906 \text{ \AA}$, $c=10.8837 \text{ \AA}$ и $V=390.58 \text{ \AA}^3$ [101] (табл. 4.1). Структура AgGaSe_2 построена из двух видов тетраэдров AgSe_4 и GaSe_4 . Эти тетраэдры связываются друг с другом через общие вершины, образуя цепочку, которая наслаивается и далее преобразуется в 3D-структуру (рис. 4.8а). Для выделения отклонения положения Se в структуре AgGaSe_2 можно выделить трехслойную искаженную кубическую упаковку (КПУ), в которой слои КПУ расположены

перпендикулярно направлению $(11\bar{2})$, аналогично тому, как это сделано в статье [100] (**рис. 4.8б**) и сравнить эту структуру со структурой ZnSe [158]. Поскольку твердый раствор является изоструктурным с AgGaSe_2 , было выбрано соединение с содержанием $\text{Li}=0.5$ для выделения отклонения положения атомов Se (f), которое показывает искажение тетраэдров, при сравнении с кубическим ZnSe (**Рис. 4.8в, г**). В кубической ячейке ZnSe атом Se идеально расположен на слоях КПУ с кратчайшим расстоянием Se-Se $0.5a$ вдоль (100) (**рис. 4.8г**), где a – это размер элементарной ячейки по оси x . Вдоль направления c , элементарная ячейка $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GaSe}_2$ представляет собой двойную суперячейку по сравнению с ячейкой цинковой обманки ZnSe (**рис. 4.8г**). $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GaSe}_2$ обладает двумя типами катионов, большим Ag^+ в позицию которого внедряется Li^+ и меньшим Ga, в то время как ZnSe обладает только катионами одного сорта.

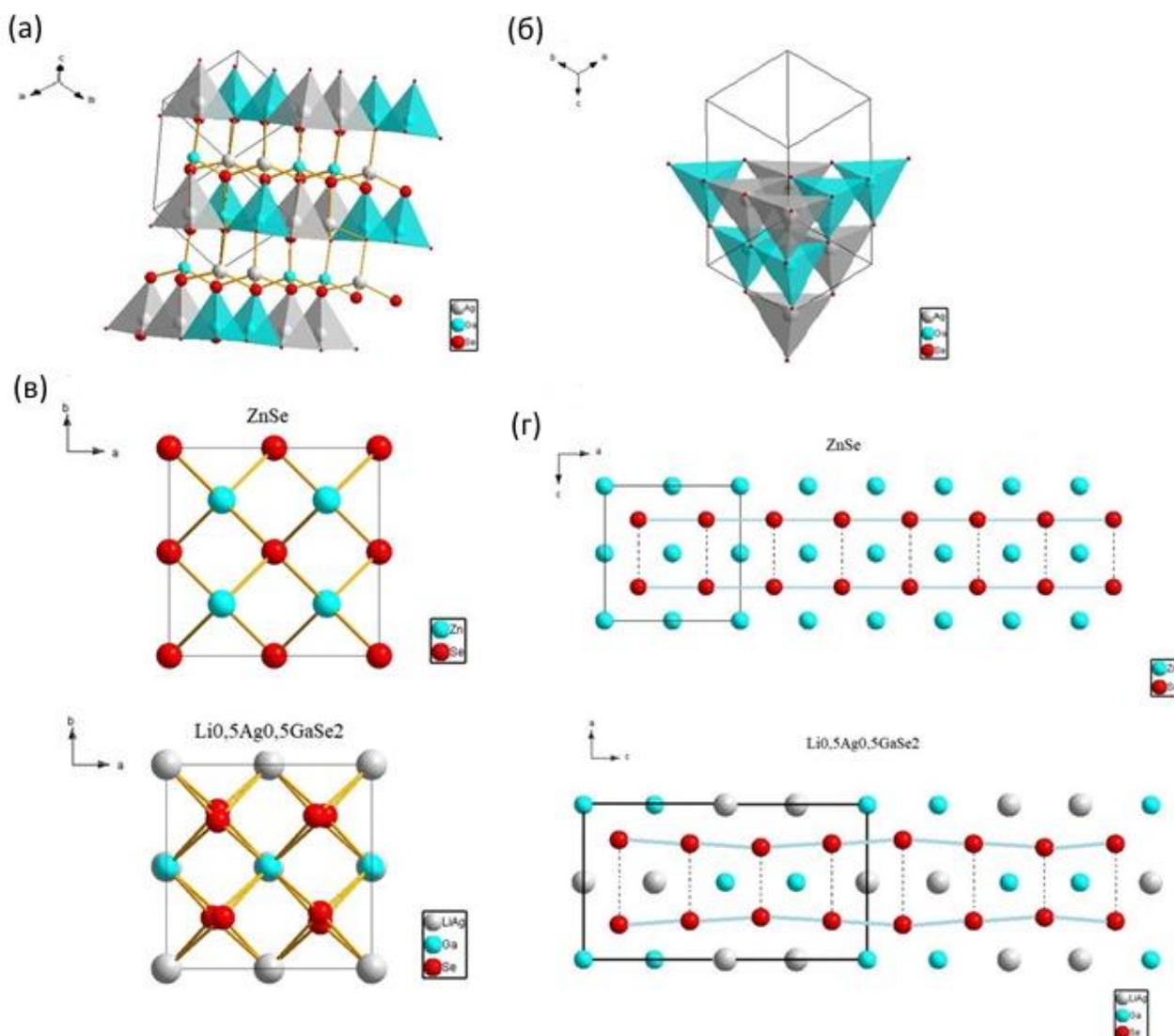


Рисунок 4.8. (а) Структура AgGaSe_2 . Цепочки тетраэдров AgSe_4 (серые) и GaSe_4 (голубые) (б) трехслойная искаженная кубическая упаковка вдоль $(11\bar{2})$ (в) Кубическая ячейка в ZnSe (вверху, голубые атомы – Zn , красные – Se) и $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GaSe}_2$ (внизу, серые атомы – $\text{Li}(\text{Ag})$, голубые – Ga , красные – Se) в плоскости (001) (г) Представления ZnSe и $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GaSe}_2$ в плоскости (010) . Выделен массив атомов Se , а расстояние Se-Se отмечено пунктирной линией.

Отклонение положения атомов Se (f) для соединения $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GaSe}_2$ можно описать атомной флуктуацией, показанной расстоянием Se-Se , изменяющимся от $(0.5+2f)a$ до $(0.5-2f)a$, где f относится к отклонению атомной координаты положения Se в ZnSe от значения 0.25. Такое отклонение положения атомов Se в $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$) изменяется в зависимости от концентрации Li (рис. 4.9, табл. 4.4). Оно является следствием несоответствия размеров и различий в

зарядах между атомами Li(Ag) и Ga. Тетраэдры GaSe_4 и Li(Ag)Se_4 различаются по размеру ($\text{Ga-Se}=2.4027(2) \text{ \AA}$ и $\text{Ag-Se}=2.5898(2) \text{ \AA}$), и каждый тетраэдр несет свое собственное угловое отклонение, отличающегося от идеального угла для ZnSe . В этой структуре наблюдается халькопиритоподобная структура, которая обеспечивает выравнивание каждого полярного тетраэдра MSe_4 почти в одном направлении, что приводит к большим коэффициентам нелинейности (**рис. 4.9**). Однако отклонение положения Se приводит к отклонению блока GaSe_4 от идеальной кубической ориентации $(11\bar{2})$ (**рис. 4.8б**), что может приводить к изменению нелинейных свойств. При значении $\text{Li}=0.98$ наблюдается наибольшее отклонение из-за несоответствие размеров между GaSe_4 и Li(Ag)Se_4 тетраэдров, соединение больше не может удерживать халькопиритоподобную структуру, и по мере того, как структура переходит в структуру с более низкой симметрией, происходит нежелательное резкое уменьшение коэффициента нелинейности. Атомная координата Se в $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$) демонстрирует отклонение положения атомов Se (f) из положения $(0.25, 0.25, 0.25)$ в ZnSe [158]. Расчеты производятся для положения атомов Se вдоль оси x (метод расчета для f описан в статье [100] и проиллюстрирован на **рис. 4.8**).

Таблица 4.4.

Степень отклонения положения атомов Se в тетрагональном твердом растворе $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$

Соединение	AgGaSe_2	$\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GaSe}_2$	$\text{Li}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{GaSe}_2$	$\text{Li}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{GaSe}_2$	$\text{Li}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{GaSe}_2$
f	0.4665(4)	0.47344(3)	0.47611(3)	0.5324(3)	0.4819(3)

Эффективность генерации второй гармоники в $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.9$) оценивали методом Курца-Перри относительно AgGaSe_2 при размере частиц 60-120 мкм. Интенсивность генерации второй гармоники, измеренная порошковым методом Курца и Перри [134], пропорциональна квадрату нелинейного коэффициента второго порядка d_{eff} , это значение для AgGaSe_2 равно 33 пм/В [159]. Полученные значения d_{eff} для различных содержаний x показаны на **рис. 4.9**.

Можно видеть, что нелинейность хорошо коррелирует со степенью искажения структуры f (табл. 4.4). Хотя катионы $\text{Ag}(\text{Li})$ вносят очень небольшой вклад в двулучепреломление (рис. 4.9) и коэффициент нелинейности, они могут влиять на пространственно-структурное искажение тетраэдров GaSe_4 . Результаты расчетов по программе CASTEP показывают, что двулучепреломление уменьшается с увеличением содержания Li . Когда x находится в диапазоне от 0.5 до 0.9, коэффициент нелинейности увеличивается. Он резко падает при 0.98, потому что кристаллическая структура меняется с тетрагональной на ромбическую.

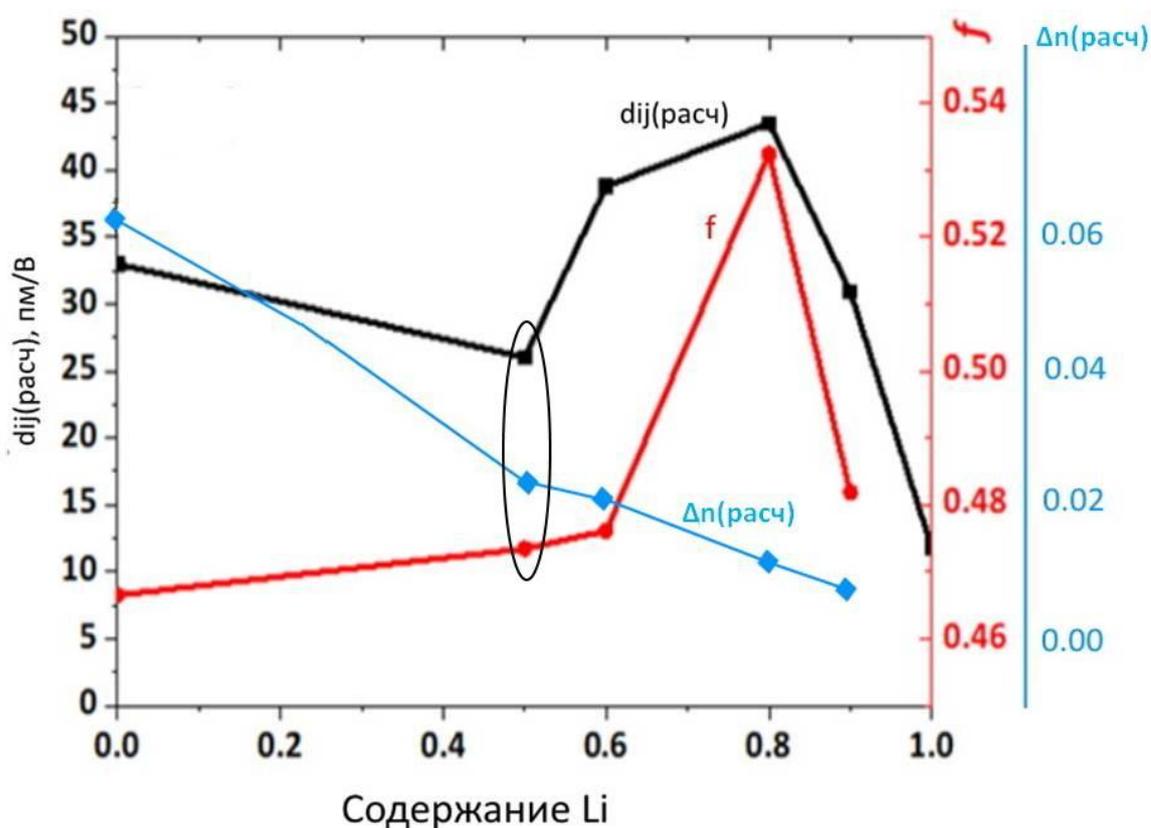


Рисунок 4.9. Зависимость экспериментальных нелинейно-оптических коэффициентов (d_{eff}), искажение структуры f и значения двулучепреломления (Δn) в зависимости от содержания лития в кристаллах твердых растворов $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($x=0, 0.5, 0.6, 0.8, 0.9, 1$).

В табл. 4.5 представлены рассчитанная и экспериментальная ширина запрещенной зоны, максимальный коэффициент нелинейности, и рассчитанное двулучепреломление Δn для система $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$.

Таблица 4.5.

Рассчитанная и экспериментальная ширина запрещенной зоны, максимальный коэффициент нелинейности, и рассчитанное двулучепреломление Δn для $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($x=0, 0.5, 0.6, 0.8, 0.9, 1$)

Содержание Li	$E_{g\text{calc}}$, эВ	$E_{g\text{exp}}$, эВ	d_{calc} , pm/V	Δn
0		1.762[158]		
0.5	1.372	2.11[159]	26	0.022
0.64	1.521	2.08	38	0.019
0.8	1.696	2.22	43	0.01
0.9	1.929	2.28	31	0.008
1	2.29	3.47[160]		0.03

4.2. Структурный анализ системы $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$

Замещение Ga на In существенно изменяет структуру и свойства кристаллов, поэтому тетрагональная структура в системе $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$ реализуется только в узком интервале составов x от 0 до 0.37. В системе $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$ имеются два исходных соединения LiInSe_2 ($Pna2_1$), AgInSe_2 ($I\bar{4}2d$) [112] и два твердых раствора - тетрагональный (полученные составы при $x=0.2, 0.37, I\bar{4}2d$) и ромбический (полученные составы при $x=0.55, 0.78, 0.81, 1, Pna2_1$) (рис. 4.10, табл. 4.6).

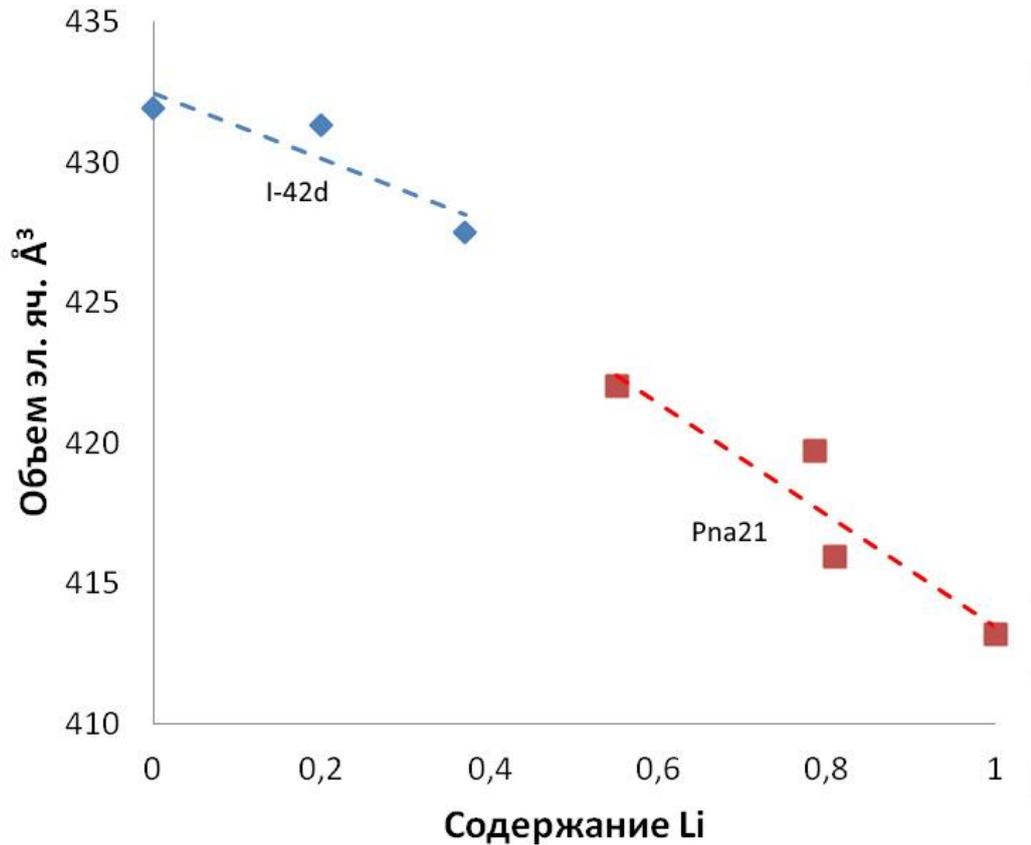


Рисунок 4.10. Объем элементарной ячейки для системы $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$ при $0 \leq x \leq 1$.

На **рис. 4.10** показано изменение объема элементарной ячейки от содержания Li, на котором тетрагональный твердый раствор выделен синим цветом, а ромбический выделен красным. Можно заметить, что с увеличением концентрации Li параметры элементарной ячейки, а также ее объем для этих соединений незначительно уменьшаются от AgInSe_2 до $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$ для тетрагонального ряда и от $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$ до LiInSe_2 для ромбического ряда (**табл. 4.6**). Все структуры в системе $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$ состоят из тетраэдров $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$ и InSe_4 (**рис. 4.11**), вершины которых направлены вдоль оси *c*. Атомные координаты для системы $\text{LiInSe}_2\text{-AgInSe}_2$ показаны в **табл. 4.7**. Структуры кристаллов $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$, $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$ и $\text{Li}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}\text{InSe}_2$ являются изоструктурными. Структура $\text{Li}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}\text{InSe}_2$ изоструктурна с AgInSe_2 .

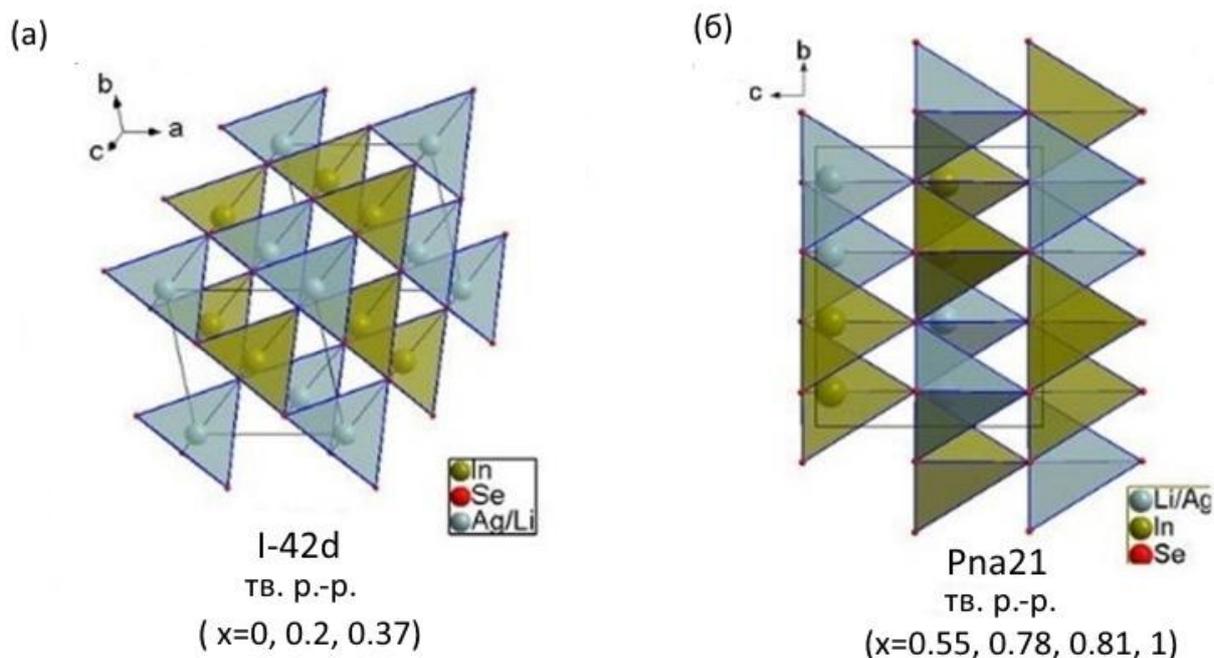


Рисунок 4.11. Структуры (а) тетрагонального твердого раствора $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ ($x=0, 0.2, 0.37$); (б) ромбического твердого раствора $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ ($x=0.55, 0.78, 0.81, 1$)

Таблица 4.6.

Параметры элементарной ячейки для $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$, при $0 \leq x \leq 1$

Соединение	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
LiInSe_2	$Pna2_1$	7.2044(1)	8.4283(1)	6.8049(1)	413.20(1)
$\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$	$Pna2_1$	7.2090(1)	8.4434(2)	6.8332(1)	415.93(1)
$\text{Li}_{0.785}\text{Ag}_{0.215}\text{InSe}_2$	$Pna2_1$	7.2294(4)	8.4738(4)	6.8516(4)	419.73(4)
$\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$	$Pna2_1$	7.2303(1)	8.4847(3)	6.8789(2)	422.00(2)
$\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$	$I\bar{4}2d$	6.0556(2)		11.6582(2)	427.51(4)
$\text{Li}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}\text{InSe}_2$	$I\bar{4}2d$	6.0729(1)		11.6732(4)	430.51(2)
AgInSe_2 [112]	$I\bar{4}2d$	6.092		11.64	431.9

Таблица 4.7.

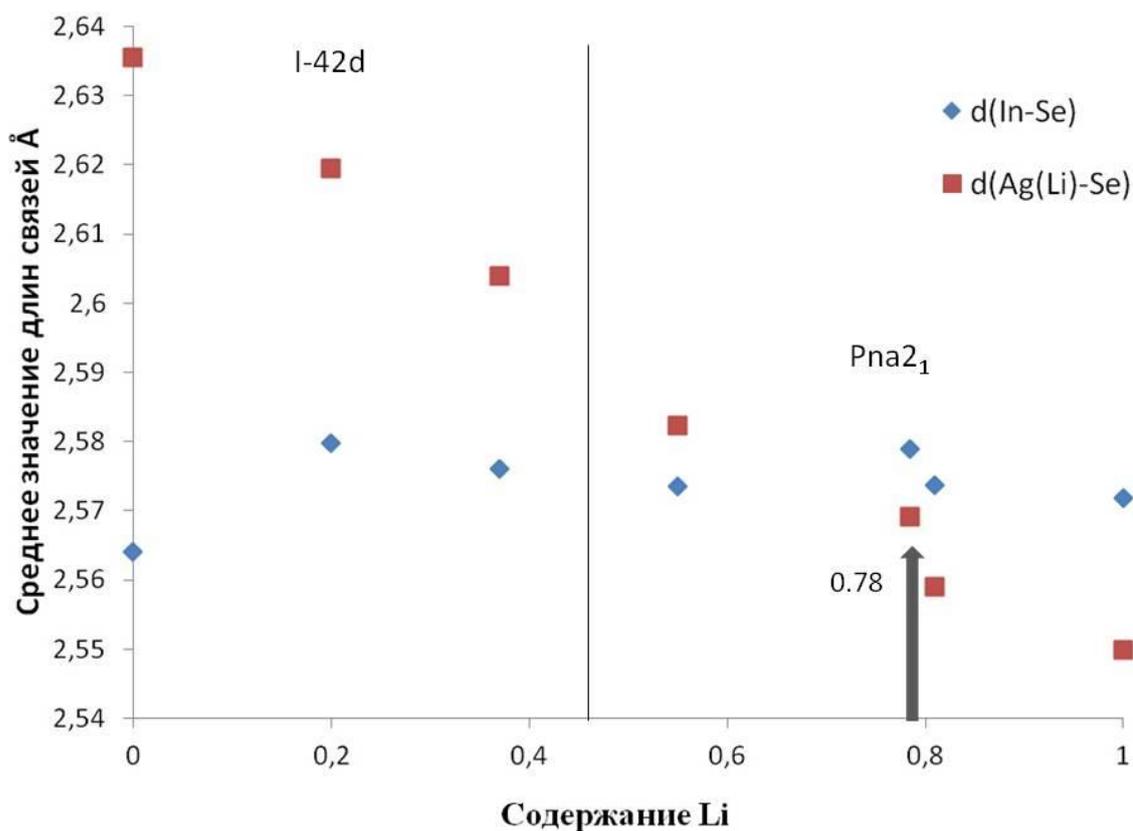
Атомные координаты для ряда $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ при $0 \leq x \leq 1$

Атом	Wyck	x/a	y/b	z/c	SOF
AgInSe_2 [112]					
Ag	4a	0	0	0	1
In	4b	0	0	0.5	1
Se	8d	0.26	0.25	0.125	1

Li _{0.2} Ag _{0.8} InSe ₂					
Ag	4b	0.5	0	0.25	0.815
Li	4b	0.5	0	0.25	0.185
In	4a	1	0.5	0.25	1
Se	8d	0.2444(1)	0.25	0.125	1
Li _{0.37} Ag _{0.63} InSe ₂					
Ag	4b	1	1	0.5	0.628(4)
Li	4b	1	1	0.5	0.372(4)
In	4a	0.5	0.5	0.5	1
Se	8d	0.7561(1)	0.75	0.625	1
Li _{0.55} Ag _{0.45} InSe ₂					
Ag	4a	0.4113(2)	0.6223(2)	0.2441(9)	0.445(2)
Li	4a	0.4113(2)	0.6223(2)	0.2441(9)	0.555(2)
In	4a	0.0777(6)	0.6257(5)	0.7475(2)	1
Se1	4a	0.5861(1)	0.3755(8)	0.3715(1)	1
Se2	4a	0.0768(1)	0.6272(8)	0.3722(6)	1
Li _{0.785} Ag _{0.215} InSe ₂					
Ag	4a	0.5863(4)	0.3828(4)	0.438(2)	0.215(9)
Li	4a	0.5863(4)	0.3828(4)	0.438(2)	0.785(9)
In	4a	1.0782(5)	0.6249(5)	0.4367(2)	1
Se1	4a	0.9219(1)	0.3731(8)	0.5595(1)	1
Se2	4a	0.4148(9)	0.6229(9)	0.5631(1)	1
Li _{0.81} Ag _{0.19} InSe ₂					
Ag	4a	0.412(2)	0.6218(2)	0.2347(8)	0.189(2)
Li	4a	0.412(2)	0.6218(2)	0.2347(8)	0.811(2)
In	4a	0.0785(3)	0.6269(3)	0.7493(2)	1
Se1	4a	0.5849(5)	0.3766(4)	0.3735(8)	1

Se2	4a	0.0787(5)	0.6286(4)	0.3698(5)	1
LiInSe ₂					
Li	4a	0.0770(5)	0.620(2)	0.008(2)	1
In	4a	0.0774(2)	0.1259(3)	0	1
Se1	4a	0.0812(3)	0.1267(2)	0.37949(2)	1
Se2	4a	0.4134(4)	0.1221(8)	0.1275(8)	1

По мере увеличения содержания Li от чистого AgInSe₂ до LiInSe₂ размер тетраэдров Li(Ag)Se₄ уменьшается, а длины связей Li(Ag)-Se изменяются с 2.635 Å (AgInSe₂) до 2.55 Å (LiInSe₂) (рис. 4.12, табл. 4.8). Тем самым проявляется более «гибкое» поведение тетраэдра Li(Ag)Se₄. В то же время размер тетраэдров InSe₄ практически не изменяется, а длина связей In-Se меняется с 2.564 Å (AgInSe₂) до 2.58(4) Å (Li_{0.78}Ag_{0.22}InSe₂). Тем самым проявляется более «жесткое» поведение тетраэдра InSe₄. В Li_{0.78}Ag_{0.22}InSe₂ и Li_{0.55}Ag_{0.45}InSe₂ размеры тетраэдров Li(Ag)Se₄ и InSe₄ становятся очень близкими при длинах связей Li(Ag)-Se=2.569(2) Å и 2.582(2) Å, In-Se=2.58(4) Å и 2.573(2) Å. Можно предположить, что, когда тетраэдр Li(Ag)Se₄ становится больше тетраэдра InSe₄, ромбическая фаза становится менее стабильной, что приводит к образованию тетрагональных микрокристаллов Li_{0.37}Ag_{0.63}InSe₂ на поверхности ромбического кристалла Li_{0.55}Ag_{0.45}InSe₂, как описано далее.



25

Рисунок 4.12. Изменения длин связей In-Se и Ag(Li)-Se с увеличением содержания Li в ряду $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$.

Таблица 4.8.

Изменения угла (φ Ag(Li)-Se-In) и длин связей

x	Экспериментальные дифракционные данные								
	φ Ag(Li)-Se _(1,2) -In (°)		$d_{\text{Ag(Li)-In}}$ (via Se _{1,2}) (Å)		$d_{\text{In-Se}}$ (Å)	$d_{\text{Ag(Li)-Se}}$ (Å)	a_{exp}	c_{exp}	2a/c
0	108.23		4.213		2.564	2.635	6.092	11.64	1.028
0.2	108.41(3)		4.212(5)		2.58(3)	2.615(5)	6.073(1)	11.673(4)	1.015
0.37	108.45(2)		4.203(3)		2.576(1)	2.604(2)	6.056(2)	11.658(7)	1.011
0.55	110.52(2)	111.75(2)	4.215(2)	4.271(2)	2.573(2)	2.582(2)	-	-	-
0.785	112.79(4)	109.05(4)	4.303(2)	4.172(2)	2.58(4)	2.569(2)	-	-	-
0.81	110.79(1)	111.17(2)	4.227(1)	4.256(1)	2.574(2)	2.559(1)	-	-	-

1	113.83 (1)	110.35 (2)	4.264 (1)	4.165 (1)	2.572	2.55	-	-	-
---	---------------	---------------	--------------	--------------	-------	------	---	---	---

При отборе монокристаллов для рентгеноструктурного анализа на поверхности були с составом $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$ были обнаружены единичные микрокристаллы тетрагональной модификации $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$. Для изучения изменений характеристик кристаллической структуры $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$ и $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$ при изменении температуры была проведена серия измерений в диапазоне температур 100–300 К (рис. 4.13).

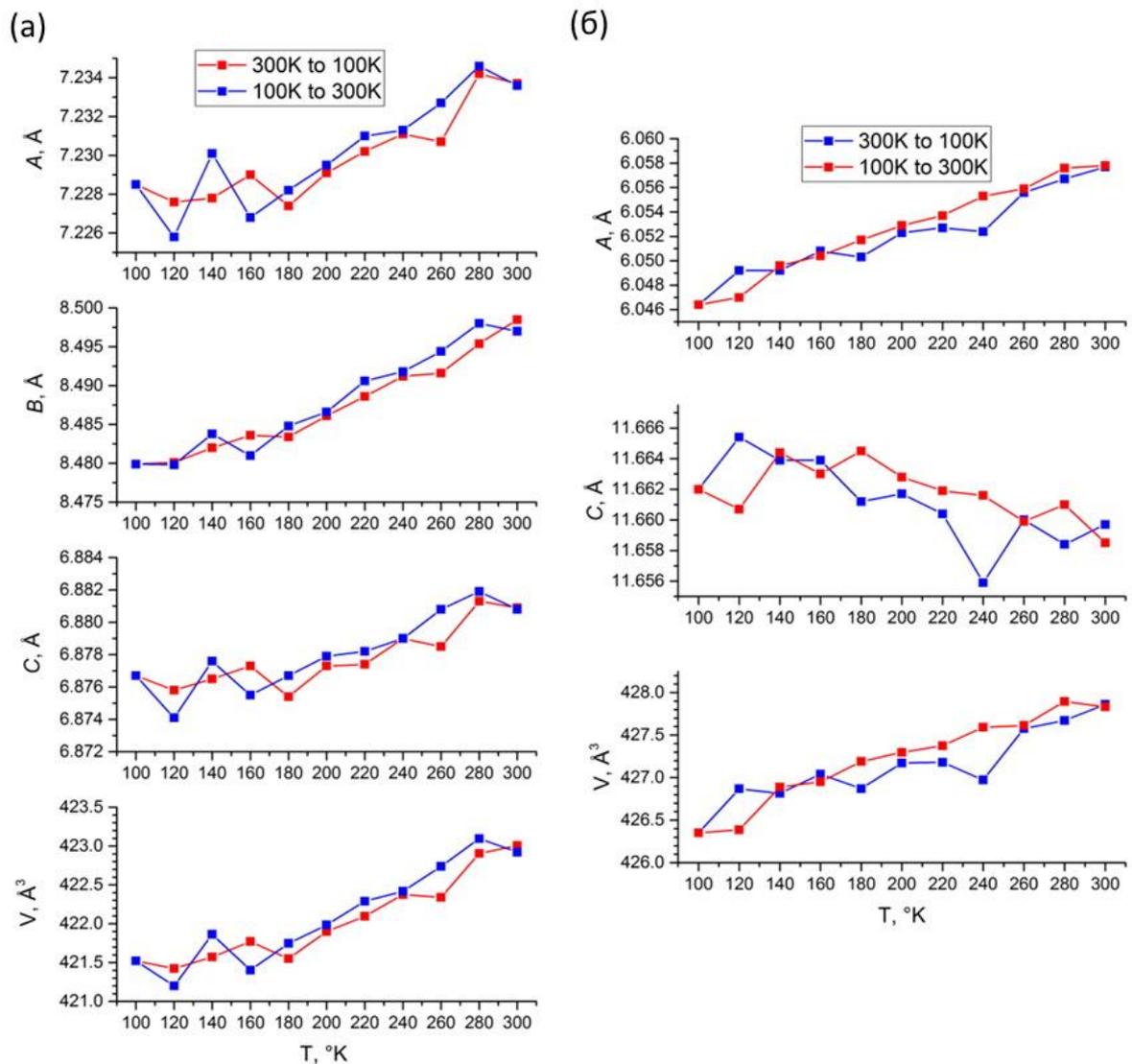


Рисунок 4.13. Зависимость параметров элементарной ячейки и объема от температуры по данным рентгеноструктурного анализа для (а) $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$ и (б) $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$.

На **рис. 4.13а** показано изменение параметров элементарной ячейки для $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$. Видно, что все параметры a , b , c и объем увеличиваются при нагревании и уменьшаются при охлаждении. Таким образом, $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$ обладает свойством теплового расширения во всех кристаллографических направлениях. Были рассчитаны коэффициенты теплового расширения: $\alpha_a=2.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b=9.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c=2.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_v=74.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

На **рис. 4.13б** показано изменение параметров элементарной ячейки для $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$ при изменении температуры в диапазоне от 100 К до 300 К. С повышением температуры параметр ячейки a увеличивается, а параметр ячейки c заметно уменьшается. Это означает, что тепловое поведение $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$ является анизотропным, и в кристаллографическом направлении c обнаружено отрицательное тепловое расширение. Однако преобладающим является нормальное тепловое расширение в направлении a ; таким образом, объем ячейки увеличивается при нагревании, как показано на **рис. 4.13б**. Следовательно, эту фазу следует классифицировать как анизотропный материал с положительным тепловым расширением. Были рассчитаны коэффициенты теплового расширения: $\alpha_a=5.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c=-1.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_v=74 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Изучение изменения длин связей In-Se и Li(Ag)-Se в зависимости от температуры показало, что при повышении температуры от 100 до 300 К колебания среднего значения длины связи In-Se незначительны (**рис. 4.14а**), следовательно, длина связи практически постоянна, что доказывает «жесткость» тетраэдров InSe_4 при нагревании. В то же время, среднее значение длины связи Li(Ag)-Se демонстрирует более высокую гибкость и увеличивается с 2.5805(2) до 2.58625(2) Å (**рис. 4.14б**).

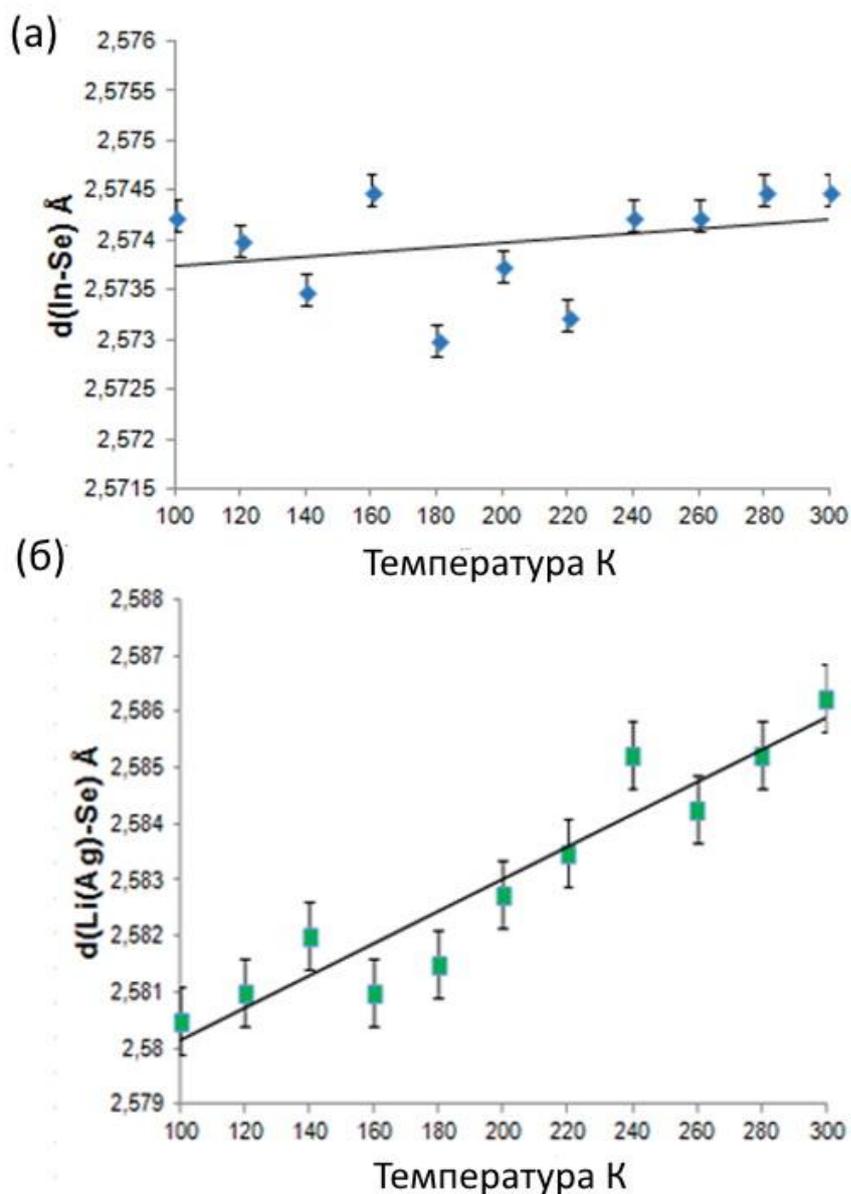


Рисунок 4.14. Зависимости длин связей (а) $d(\text{In-Se})$, (б) $d(\text{Li(Ag)-Se})$ от температуры для $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$

Зависимости длин связей $d(\text{In-Se})$ и $d(\text{Li(Ag)-Se})$ от температуры для $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$ показаны на **рис. 4.15**. Колебания длины связи In-Se незначительны при повышении температуры от 100 до 300 К, то есть она является почти постоянной величиной, что показывает «жесткость» тетраэдров InSe_4 при нагревании. Для сравнения, длина связи Li(Ag)-Se демонстрирует более высокую «гибкость» и увеличивается с 2.5996(2) до 2.6054(2) Å. В сочетании с удлинением связи Li(Ag)-Se соседние «жесткие» тетраэдры InSe_4 вращаются относительно друг друга, что приводит к увеличению угла вхождения In-In-In с 92.078(2)° до 92.203(2)°. Этот эффект непосредственно приводит к увеличению выступа вдоль

оси a и уменьшению выступа вдоль оси c на расстоянии In-In по мере повышения температуры, что приводит к положительному и отрицательному тепловому расширению этих двух измерений. Такое поведение $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$ можно объяснить синергетическим эффектом между модификацией конфигурации “жестких” тетраэдров InSe_4 и “гибких” тетраэдров $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$, как показано на **рис. 4.16**. Длина связи $d(\text{Li}(\text{Ag})\text{--Se})$ увеличивается, но длина $d(\text{In--Se})$ остается практически неизменной при нагревании. Это приводит к асимметричной деформации кольца $(\text{InSe}_4)_3(\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4)$ и увеличению угла вхождения, который отвечает за расширение параметра a и сжатие параметра c .

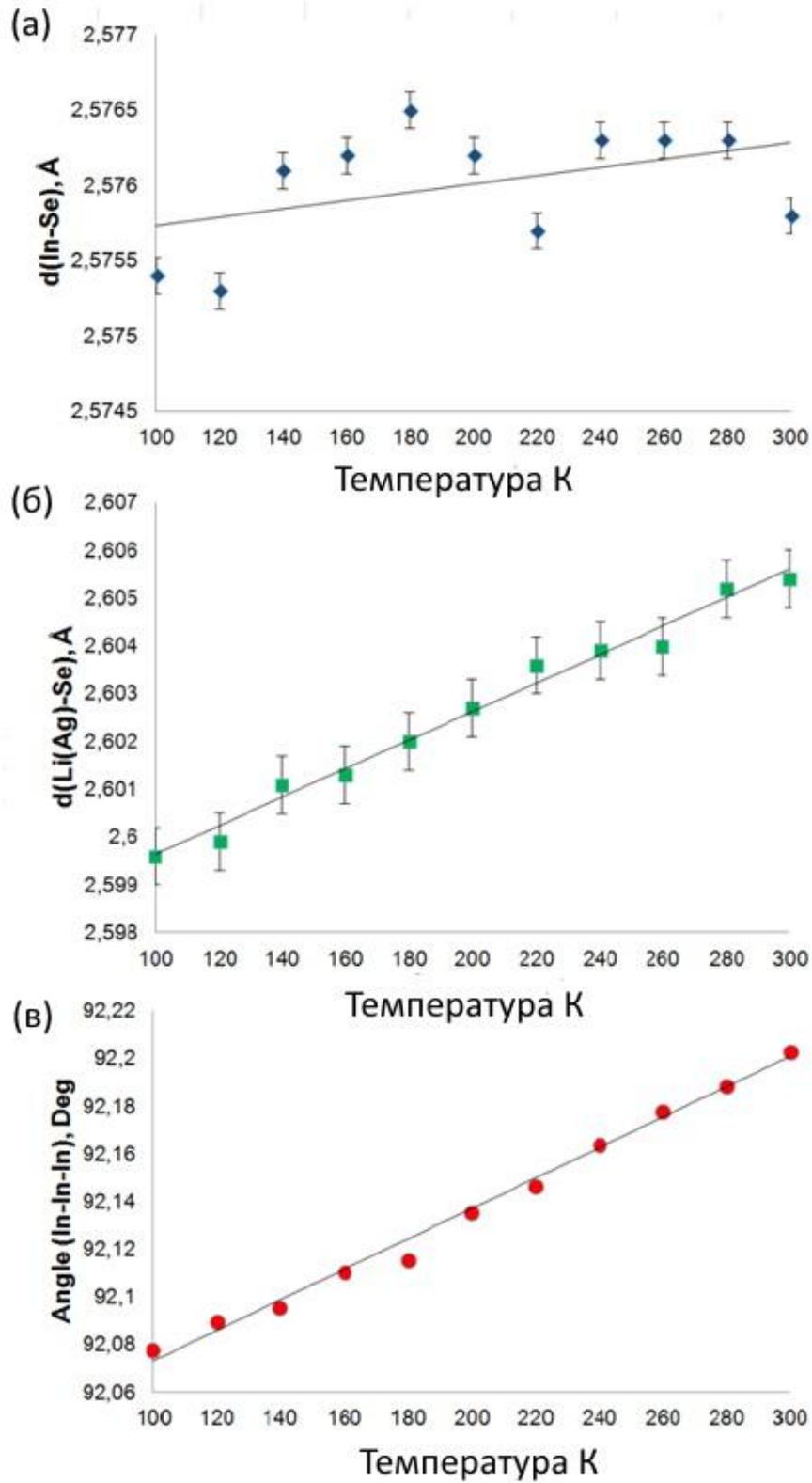


Рисунок 4.15. Зависимости длин связей (а) $d(\text{In-Se})$, (б) $d(\text{Li(Ag)-Se})$ и (в) угла In–In–In от температуры для $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$.

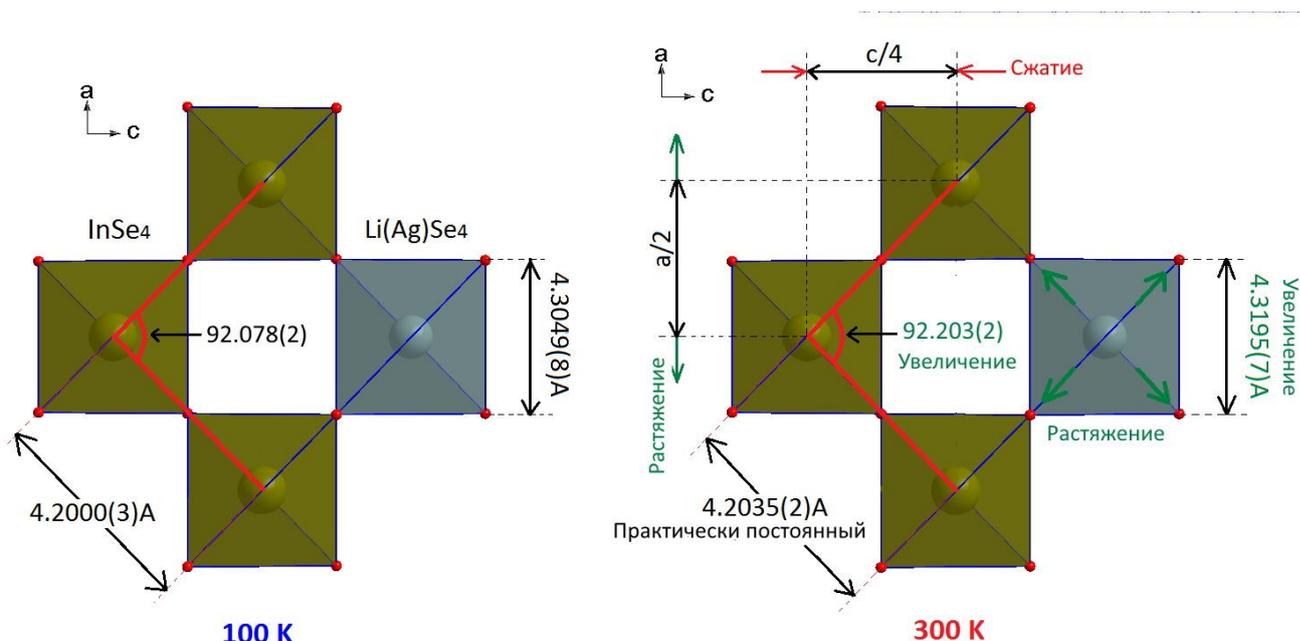


Рисунок 4.16. Модель, объясняющая увеличение параметра ячейки a и уменьшение параметра ячейки c в $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$ при нагревании.

В ромбических структурах литиевых халькогенидов, в отличие от тетрагональных, отсутствует отрицательное тепловое расширение [160, 161]. Было выявлено, что в обеих структурах присутствуют как “жесткие”, так и “гибкие” тетраэдры.

На **рис. 4.17** показана зависимость угла $\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se-In}$ от содержания Li в тетрагональной ($0 \leq x \leq 0.37$) и ромбической ($0.55 \leq x \leq 1$) структурах. В первом случае ($I\bar{4}2d$) наблюдается только одно положение атома Se , в то время как во втором ($Pna2_1$) обнаруживаются два различных положения атома Se (**рис. 4.18**). По мере увеличения концентрации Li от 0 до 0.37 в тетрагональной структуре наблюдается небольшое увеличение угла $\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se-In}$ с 108.23° до $108.45(2)^\circ$ и небольшое уменьшение расстояния $\text{Ag}(\text{Li})\text{-In}$ с 4.213 до $4.203(3) \text{ \AA}$ (**табл. 4.8, рис. 4.18б**). В ромбической серии отмечается другая ситуация. При увеличении Li с 0.55 до 1 угол $\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se1-In}$ увеличивается с $110.52(2)^\circ$ до $113.82(1)^\circ$, а угол $\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se2-In}$ уменьшается с $111.75(2)^\circ$ до $110.35(2)^\circ$, в то время как расстояние $\text{Li}(\text{Ag})\text{-In}$ (через Se1) увеличивается с $4.215(2)$ до $4.264(1) \text{ \AA}$, а длина связи $\text{Li}(\text{Ag})\text{-In}$ (через Se2) уменьшается с $4.271(2)$ до $4.165(1) \text{ \AA}$ (**табл. 4.8, рис. 4.18б**). Замечено, что $\text{Li}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}\text{InSe}_2$ отличается от других ромбических компонентов твердого раствора большим углом $\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se1-In}$ равным $112.79(4)^\circ$ и меньшим углом $\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se2-In}$

равным $109.05(4)^\circ$, в то время как длины связей Li(Ag)-In(через Se1) - $4.303(2) \text{ \AA}$ (максимум) и Li(Ag)-In(через Se2) - $4.172(2) \text{ \AA}$. При содержании Li=0.78 наблюдается наибольшее искажение структуры, по сравнению с другими членами ромбического твердого раствора. Наибольшее искажение структуры подразумевает более высокие нелинейные свойства.

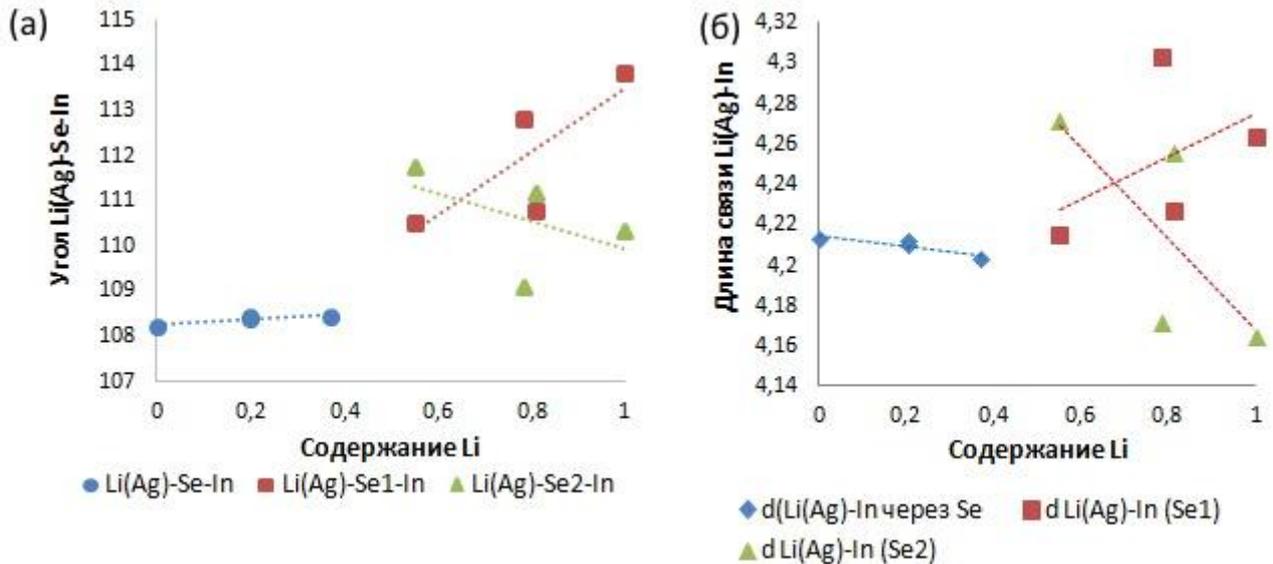


Рисунок 4.17. (а) Изменение угла Li(Ag)-Se-In, (б) расстояния Li(Ag)-In в зависимости от содержания Li для тетрагональных (синие точки) и ромбических (красные квадраты и зеленые треугольники) твердых растворов $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$

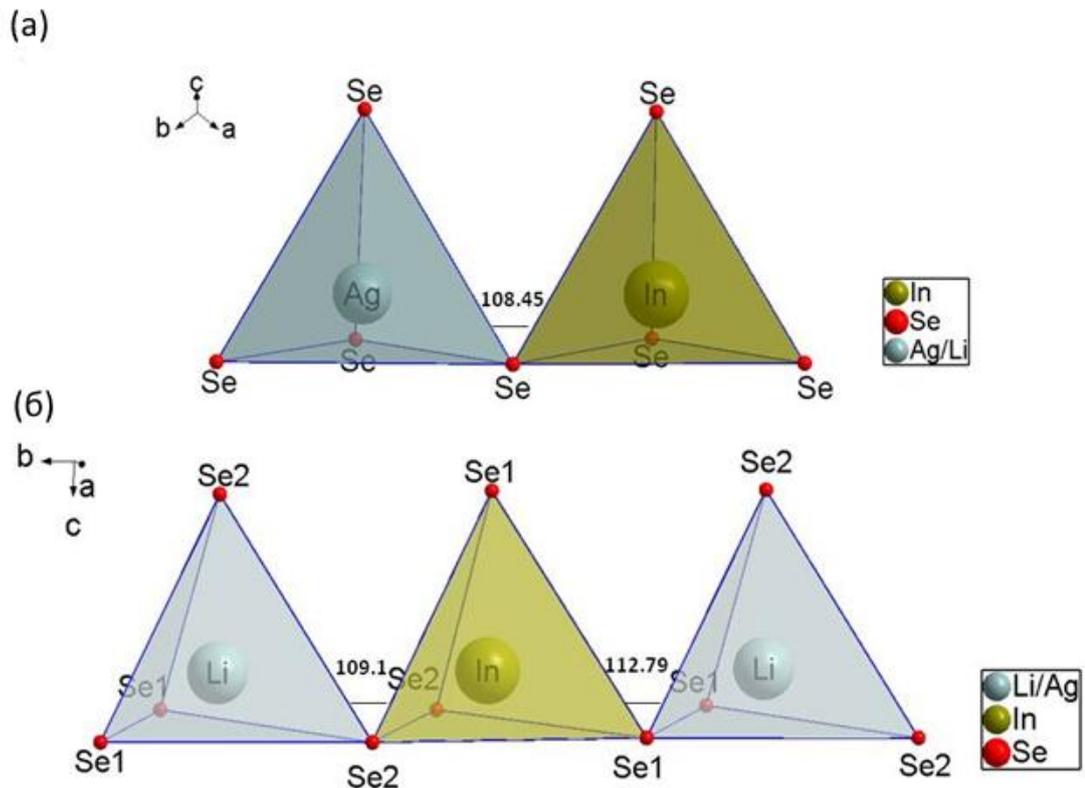


Рисунок 4.18. Тетраэдры LiSe_4 и InSe_4 в структуре $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$ ($I\bar{4}2d$) (а) и $\text{Li}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}\text{InSe}_2$ ($Pna2_1$) (б)

Для изучения изменений характеристик кристаллической структуры $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$ ($Pna2_1$) при изменении температуры была проведена серия измерений в диапазоне температур 90–490 К. На **рис. 4.19** показано изменение параметров элементарной ячейки для $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$ по данным рентгеноструктурного анализа. Видно, что все параметры a , b , c и объем увеличиваются при нагревании. Следовательно, $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$ обладает свойством теплового расширения во всех кристаллографических направлениях. Были рассчитаны коэффициенты теплового расширения: $\alpha_a=4.9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b=11.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c=3.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Коэффициенты теплового расширения увеличиваются с увеличением содержания Li от 0.55 до 1 в ромбическом твердом растворе $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$.

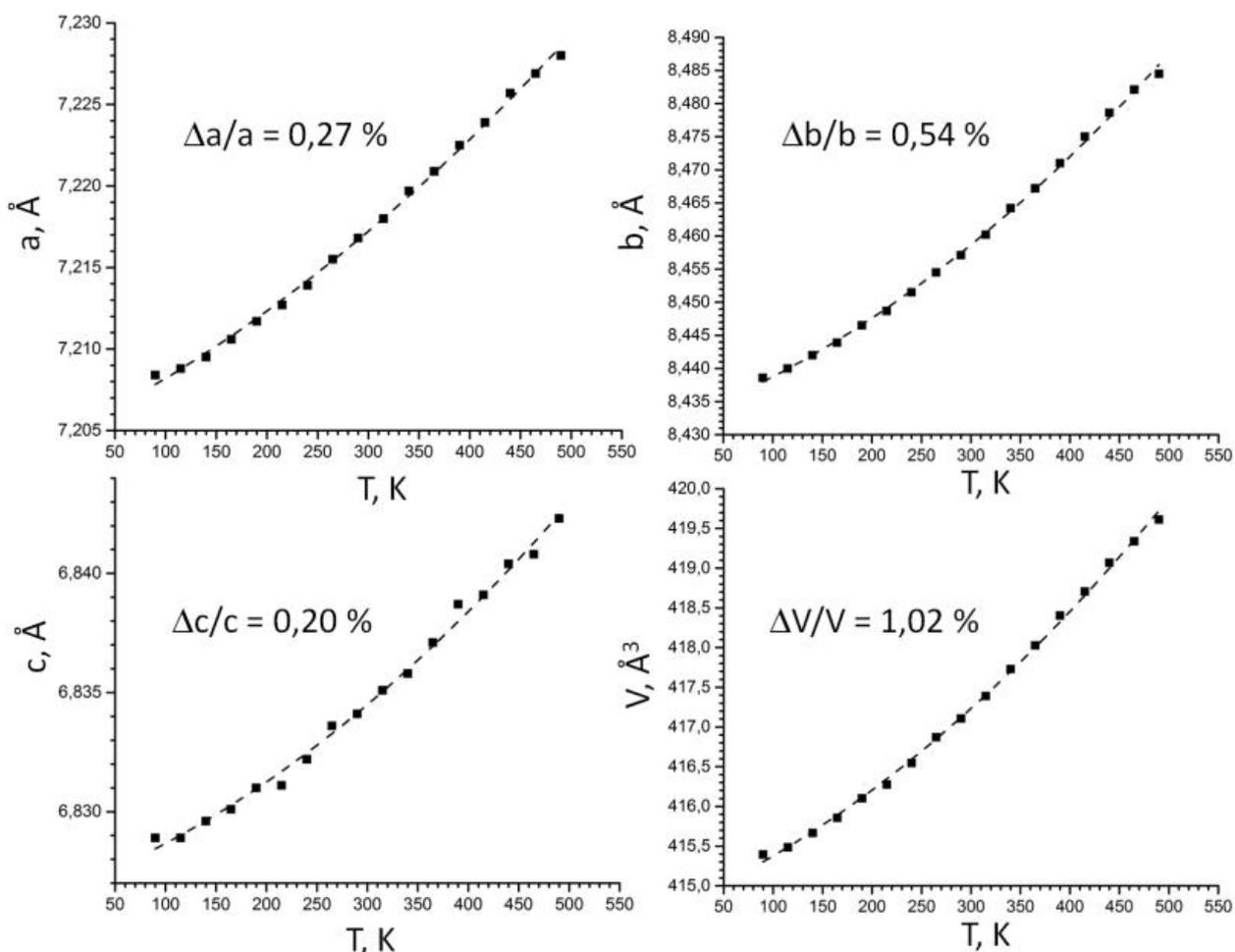


Рисунок 4.19. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$ от температуры.

Было изучено изменение длин связей In-Se и Li(Ag)-Se для $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$ (рис. 4.20а, б) в зависимости от температуры. Обнаружено, что при повышении температуры с 90 до 490 К колебания среднего значения длины связи In-Se незначительны, что показывает “жесткость” тетраэдров InSe_4 при нагревании. А среднее значение длины связи Li(Ag)-Se демонстрирует более высокую “гибкость” и увеличивается с 2.5554(2) Å до 2.5706(2) Å. Было обнаружено, что размер тетраэдра InSe_4 остается почти постоянным при нагревании, в то время как размер тетраэдра Li(Ag)Se_4 изменяется линейно, то есть среднее значение длины связи $d(\text{Se-Se})_{\text{Li(Ag)Se}_4}$ варьирует от 4.1727(2) Å до 4.1978(2) Å (рис. 4.20в).

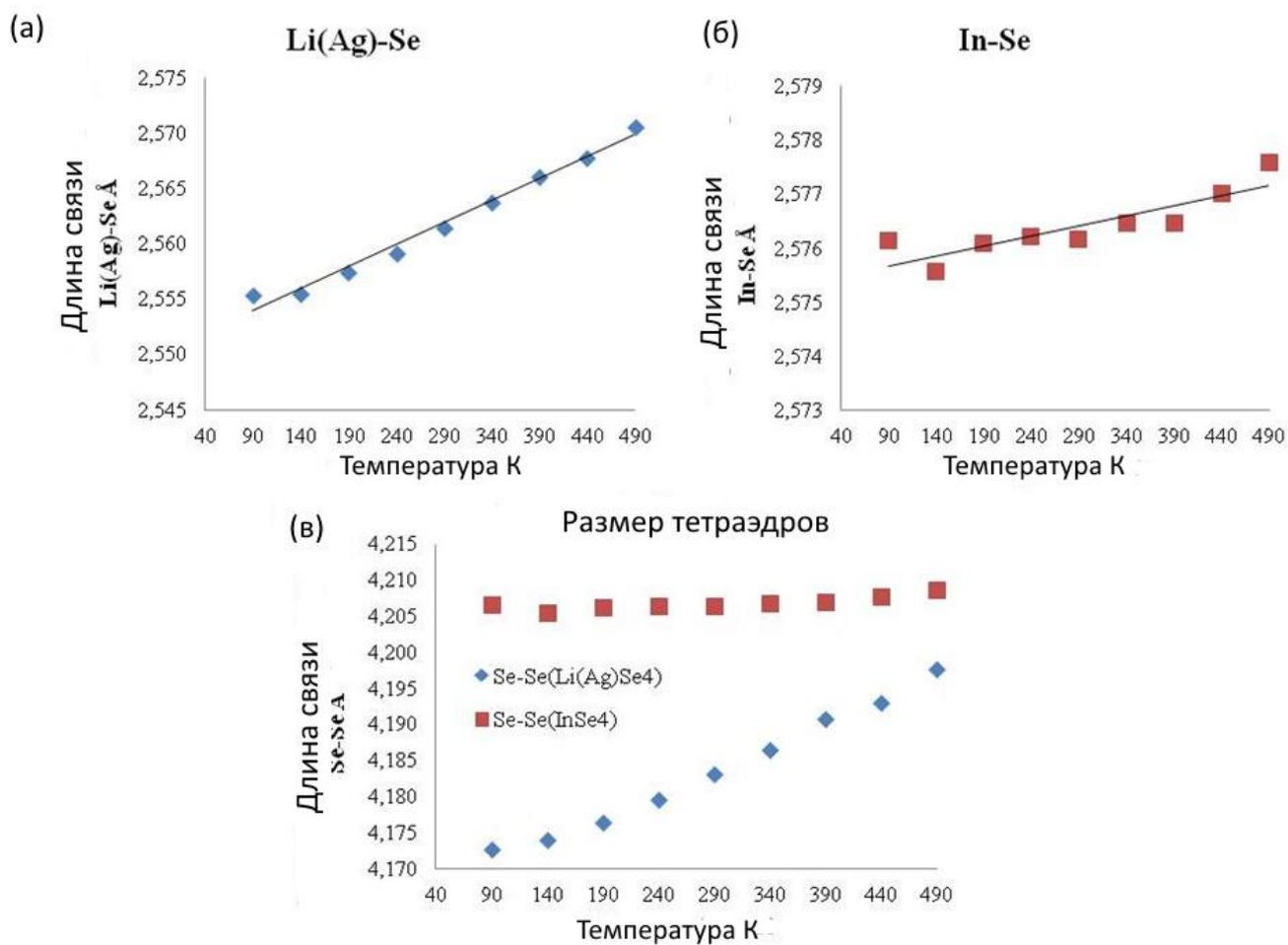


Рисунок 4.20. Зависимости длин связей (а) $d(\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se})$, (б) $d(\text{In-Se})$ и (в) изменение размеров тетраэдров $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$ и InSe_4 в диапазоне температур 90–490 К.

При детальном изучении изменений в тетраэдрах $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$ были замечены некоторые особенности. При нагревании от 90 К до 340 К размер тетраэдра постепенно увеличивается, в то время как положение атома $\text{Li}(\text{Ag})$ в тетраэдре остается постоянным (табл. 4.9). При 390 К связи $\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se}_2$ уменьшаются, что приводит к некоторому изменению положения $\text{Li}(\text{Ag})$ в тетраэдре. Затем, при 440 К, положение $\text{Li}(\text{Ag})$ в тетраэдре возвращается в прежнее состояние, и уже при 490 К также наблюдается уменьшение связей $\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se}_2$ (рис. 4.21, табл. 4.9).

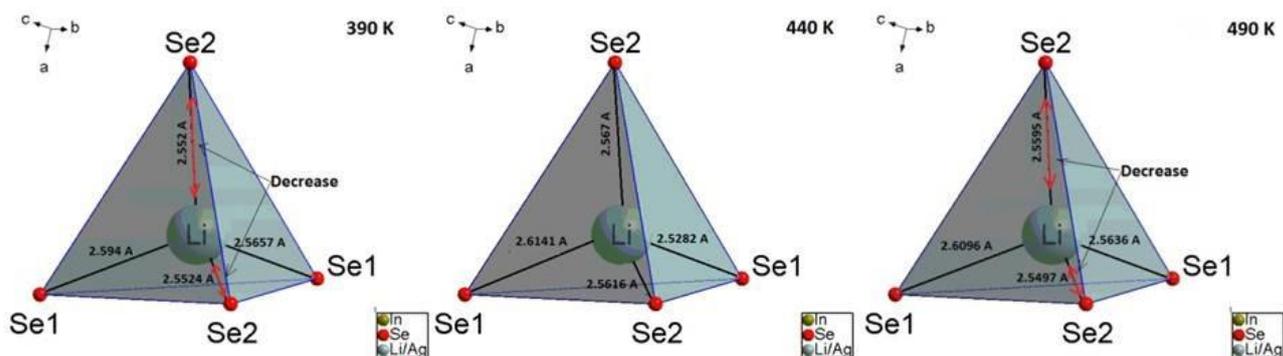


Рисунок 4.21. Изменение длин связей Li(Ag)-Se тетраэдре Li(Ag)Se₄ при 390 К, 440 К и 490 К.

Таблица 4.9.

Изменение длин связей Li(Ag)-Se в тетраэдре Li(Ag)Se₄ в зависимости от температуры.

Температура, К	Li(Ag)-Se(1), Å	Li(Ag)-Se(1), Å	Li(Ag)-Se(2), Å	Li(Ag)-Se(2), Å
90	2.5071(14)	2.5966(50)	2.5573(49)	2.5605(49)
140	2.5271(14)	2.5923(49)	2.5541(48)	2.5509(48)
190	2.5149(14)	2.5997(51)	2.558(5)	2.5580(51)
240	2.5225(14)	2.6006(50)	2.5599(48)	2.5549(49)
290	2.5311(14)	2.6012(50)	2.5597(50)	2.5545(49)
340	2.5063(13)	2.6100(49)	2.5744(49)	2.5647(48)
390	2.5657(34)	2.595(12)	2.5524(12)	2.5524(12)
440	2.5282(14)	2.6141(53)	2.5670(54)	2.5616(53)
490	2.5636(21)	2.6096(72)	2.5595(73)	2.5497(72)

Обнаружив такое колебание положения Li(Ag) в тетраэдре, было важно выяснить, как это влияет на расстояние Li(Ag)-In между тетраэдрами Li(Ag)Se₄ и InSe₄. Для этого был выбран ряд тетраэдров Li(Ag)Se₄ и InSe₄ соединенных различными атомами Se (**рис. 4.22**). Было обнаружено, что углы Li(Ag)-Se1-In, Li(Ag)-Se2-In и расстояние Li(Ag)-In постепенно увеличиваются с 90 К до 290 К (**рис. 4.23**). При 340 К углы Li(Ag)-Se1-In и Li(Ag)-Se2-In уменьшаются, затем увеличиваются при 390 К, затем снова уменьшаются при 440 К и снова увеличиваются при 490 К.

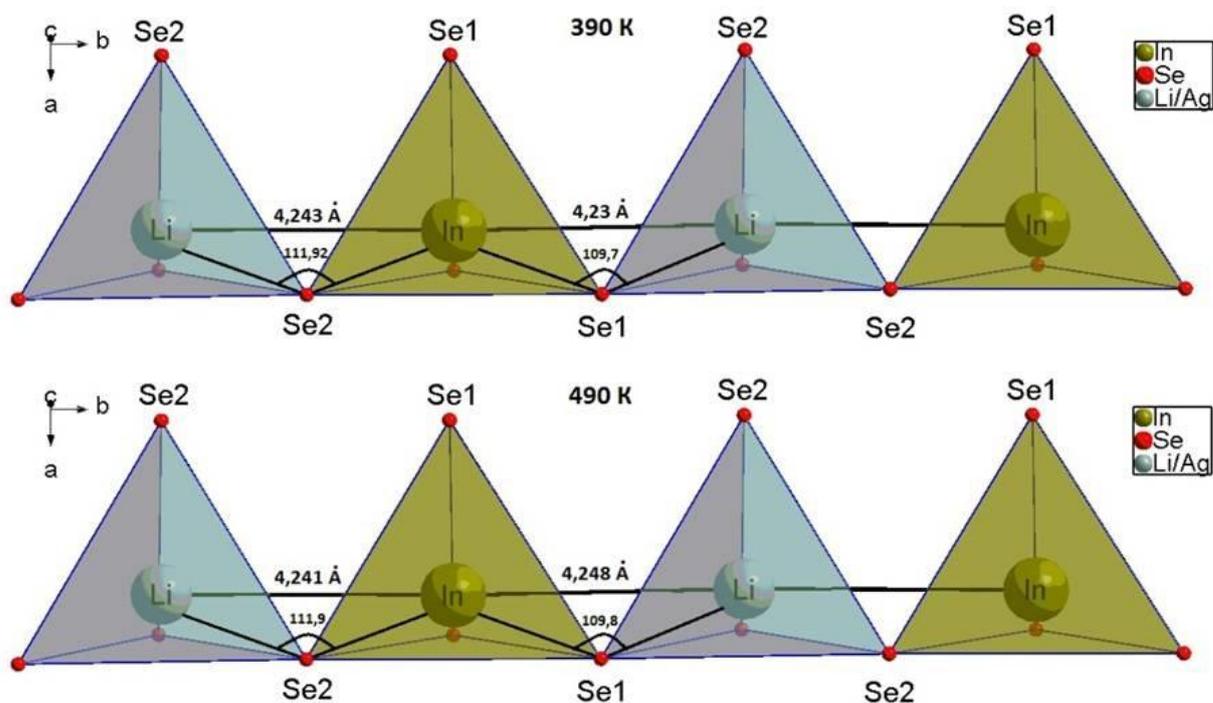


Рисунок 4.22. Изменения расстояния Li(Ag)-In в соседних тетраэдрах при температурах 390 К и 490 К.

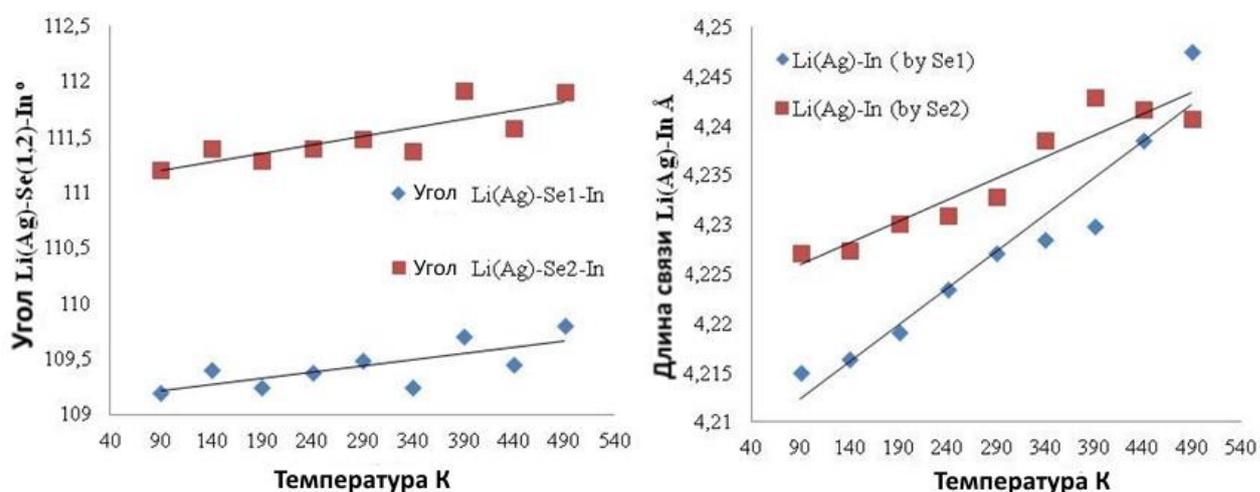


Рисунок 4.23. Изменение углов Li(Ag)-Se(1, 2)-In и изменение расстояния Li(Ag)-In в зависимости от температуры.

Наблюдаемое колебание углов Li(Ag)-Se1-In, Li(Ag)-Se2-In и расстояний Li(Ag)-In в диапазоне температур 340-490 К, связано с небольшим изменением положения атома Li(Ag) в тетраэдре Li(Ag)Se₄, что приводит к уменьшению длины связей Li(Ag)-Se2. При температуре 490 К расстояния Li(Ag)-In (через Se1 и Se2) становятся близкими. Это свидетельствует о приближении структуры к

тетрагональной фазе. В работе [162] были изучены дисперсионные характеристики (n_x , n_y и n_z) для длин волн 2 и 7 мкм и рассчитаны значения двулучепреломления Δn в диапазоне температур 300-500 К. Обнаруженные колебания Δn в диапазоне температур от 300 до 478 К могут быть связаны со структурными изменениями.

Сравнение ряда $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ с рядом $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ показало, что LiGaSe_2 и LiInSe_2 являются изоструктурными и слабо различаются положением атомов в решетке ($Pna2_1$). В системе LiGaSe_2 - AgGaSe_2 стабильность ромбической фазы невысокая и уже при содержании $\text{Li}=0.9$ начинает существовать тетрагональная фаза. В ряду $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ ромбическая фаза стабильна при $0.55 \leq x \leq 1$.

Известно, что AgInSe_2 является изоструктурным с AgGaSe_2 . Если отношение длин связей $\text{In}(\text{Ga})\text{-Se}(\text{S})$ к $\text{Ag}(\text{Li})\text{-Se}(\text{S})$ определить как ω ($\omega = \frac{d(\text{In}(\text{Ga})\text{-Se}(\text{S}))}{d(\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se}(\text{S}))}$), то структурные данные могут быть представлены в виде зависимости $2a/c$ от ω . На **рис. 4.24** представлено сравнение данных для тетрагональных рядов $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaS}_2$ [100], $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$, и $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$. Структурные искажения сильнее заметны для $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$, что может объяснить ограниченную область кристаллизации тетрагональной структуры $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ по сравнению с тетрагональными структурами $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ и $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaS}_2$

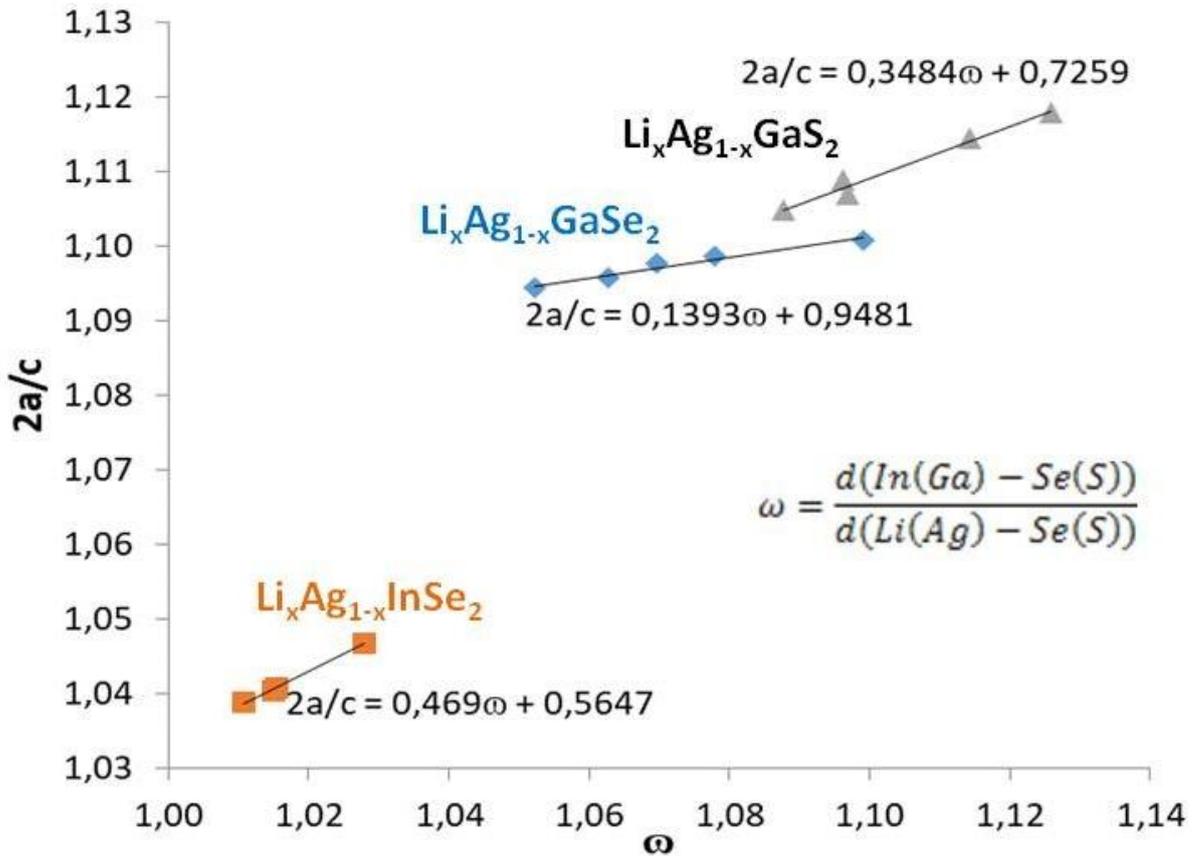


Рисунок 4.24. Зависимость $2a/c$ от ω для $Li_xAg_{1-x}GaSe_2$ [синие ромбы], $Li_xAg_{1-x}GaS_2$ [100], серые треугольники] и $Li_xAg_{1-x}InSe_2$ [красные квадраты] при увеличении содержания Li.

Экспериментально полученные методом Курца-Перри коэффициенты нелинейности в ряду $Li_xAg_{1-x}InSe_2$ ($x=0, 0.2, 0.37, 0.5, 0.78, 0.81, 1$) (рис. 4.25, табл. 4.10) показывают, что они сильно зависят от содержания лития. Хотя катионы щелочных металлов вносят незначительный вклад в сигнал генерации второй гармоники, они могут влиять на искажение структур и пространственное расположение тетраэдров $InSe_4$. Максимальные нелинейные свойства проявляются в кристалле с составом $Li_{0.78}Ag_{0.22}InSe_2$, где наблюдается наибольшее искажение структуры. Для этого состава рассчитанное значение двулучепреломления составляет 0.041, а ширина запрещенной зоны – 1.81 эВ.

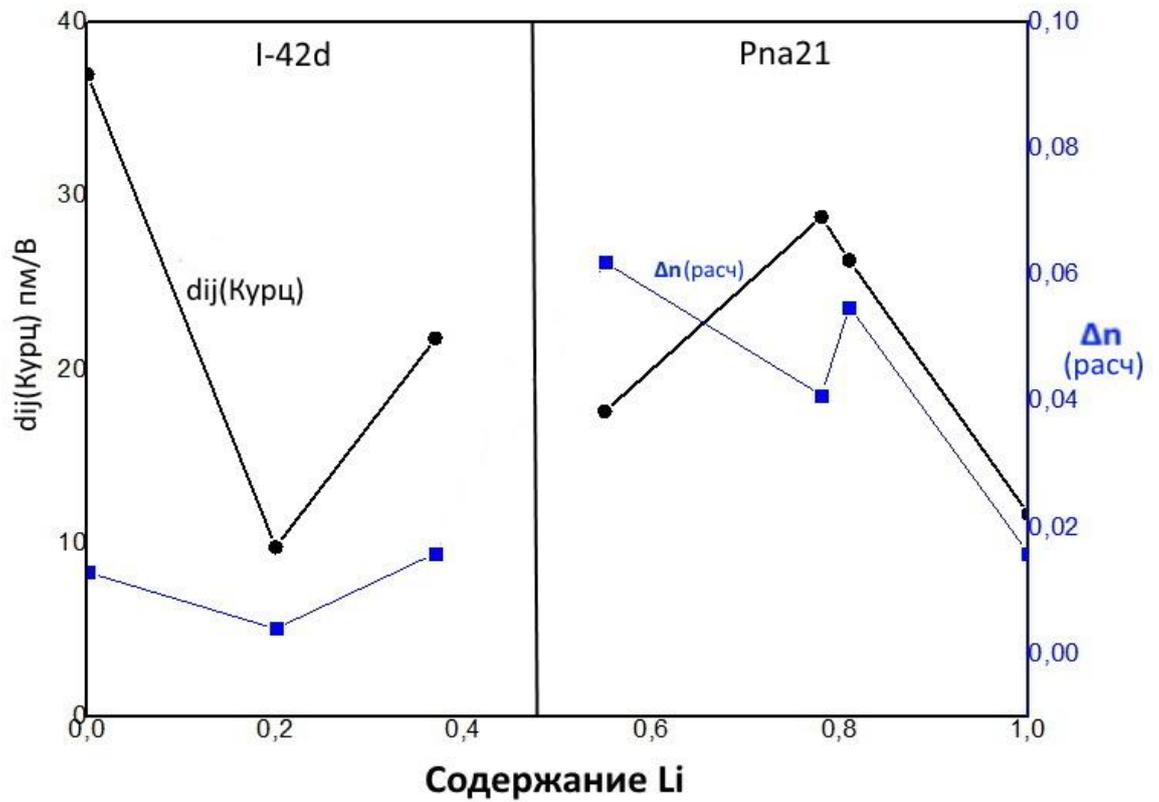


Рисунок 4.25. Изменение коэффициента нелинейности (d_{eff}) и двулучепреломления (Δn) от содержания Li.

Таблица 4.10.

Рассчитанная и экспериментальная ширина запрещенной зоны, максимальный коэффициент нелинейности, и рассчитанное двулучепреломление Δn для

$\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ ($x=0, 0.2, 0.37, 0.55, 0.78, 0.81, 1$)

Содержание Li	$E_{g\text{calc}}$, эВ	$E_{g\text{exp}}$, эВ	d_{calc} , пм/В	Δn
0	0.793	1.22	$d_{123}=14.51$	0.013
0.2	0.983	1.41	$d_{123}=14.47$	0.004
0.37	1.265	-	$d_{123}=11.08$	0.016
0.55	1.493	1.92	$d_{333}=12.22$	0.062
0.78	1.808	2.2	$d_{333}=14.72$	0.041
0.81	1.861	2.27	$d_{333}=11.588$	0.086
1	2.228	2.86	$d_{333}=9.8$	0.016

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена оценка влияния замещения катионов в структуре кристаллов на свойства многокомпонентных нитратов и халькогенидов для установления закономерностей состав – структура - свойства.

1. Проведенный анализ литературных данных по существующим минералам и искусственным кристаллам двойных нитратов и многокомпонентных халькогенидов, позволил выбрать потенциально перспективные нелинейно-оптические материалы для преобразования лазерного излучения в ультрафиолетовом и инфракрасном диапазонах.

2. Двойные нитраты в основном образуются сочетанием катионов щелочных, щелочноземельных металлов друг с другом, с *d*- и *f*-металлами IV, V, VI и VII периода и редкоземельными элементами. По полученным данным были построены структурные карты centrosимметричных и неcentrosимметричных двойных нитратов натрия, калия, рубидия, цезия и поливалентных металлов.

3. Построена фазовая диаграмма системы $\text{KNO}_3\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 60°C . По данным ДТА было установлено, что ориентировочно при 197.3°C соединение $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ разлагается на чистые нитраты бария и калия.

4. Впервые выращен кристалл $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ оптического качества из водных растворов в присутствии L-аргинина ацетата и расшифрована его структура. Впервые выращен монокристалл $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ оптического качества методом Бриджмена–Стокбаргера из состава 75% RbNO_3 – 25% NaNO_3 .

5. Разновалентные катионы K^+ и Ba^{2+} с близкими радиусами и равнобедренный NO_3 треугольник в структуре $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ обеспечивают значительную ширину запрещенной зоны ($E_g=4.9$ эВ), достаточное двулучепреломление ($\Delta n=0.057$) и нелинейный коэффициент $d_{36}=-2.44$ пм/В. Изовалентные катионы Rb^+ и Na^+ с разными радиусами и три вида равнобедренных NO_3 треугольников в структуре $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ обеспечивают значительную ширину запрещенной зоны ($E_g=5.08$ эВ), высокое двулучепреломление ($\Delta n=0.228$) и нелинейные коэффициенты $d_{31}=-3.08$ пм/В.

6. В системе $\text{LiGaSe}_2\text{-AgGaSe}_2$ выделен тетрагональный твердый раствор $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$) и один член ромбического твердого раствора $\text{Li}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{GaSe}_2$. В структуре тетрагонального твердого раствора при увеличении содержания Li размер тетраэдра GaSe_4 практически не изменяется («жесткий»), а размер Li(Ag)Se_4 тетраэдра уменьшается («гибкий»), при этом угол Li(Ag)-Se-Ga постепенно увеличивается.

7. Был введен критерий искажения тетраэдров f , который является отклонением положения Se в нашей структуре от идеальной структуры ZnSe . Было выявлено, что нелинейность хорошо коррелирует со степенью искажения тетраэдров. Максимальное значение коэффициента нелинейности наблюдается при $x=0.8$, что соответствует наибольшему искажению структуры. При таком искажении наблюдается малое значение двулучепреломления. Смещение концентрации Li позволяет найти компромисс между двулучепреломлением и коэффициентом нелинейности.

8. Замещение Ga на In существенно изменяет структуру и свойства кристаллов. В ряду $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ выделен тетрагональный твердый раствор ($x=0\text{-}0.37$), а также ромбический твердый раствор ($x=0.5\text{-}1$). По мере увеличения концентрации Li размер тетраэдров Li(Ag)Se_4 уменьшается, а размер тетраэдров InSe_4 практически не изменяется. В соединениях $\text{Li}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}\text{InSe}_2$ и $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$ размеры тетраэдров становятся очень близкими.

9. В результате, в группе двойных нитратов были получены кристаллы $\text{K}_2\text{Ba(NO}_3)_4$ и $\text{Rb}_2\text{Na(NO}_3)_3$, отвечающие необходимым требованиям для использования их в качестве преобразователей ультрафиолетового лазерного излучения. На основании структурного анализа выделены составы $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GaSe}_2$ и $\text{Li}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}\text{InSe}_2$, сочетающие сбалансированный комплекс параметров для эффективного их использования в среднем инфракрасном диапазоне.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. — М.: Химия, 1973
2. Геологический словарь, Т.2.—М.: Недра, 1978
3. Годовиков А.А. Минералогия – Москва: Недра, 1983.
4. Пекова Н.А. НИТРАТЫ ПРИРОДНЫЕ// Большая российская энциклопедия. Том 23. Москва, 2013, с. 73
5. Бетехтин А.Г. Курс минералогии - Москва: КДУ, 2007.
6. Белов Н.В., Годовиков А.А., Бакакин В.В. Очерки по теоретической минералогии - Издательство «Наука», Москва, 1982.
7. Petrov V. Prog. Quantum Electron. 2015, 42, 1
8. Vodopyanov K.L. Laser-Based Mid-Infrared Sources and Applications. John Wiley & Sons, New York 2020
9. Pejčić B., Myers M., Ross A. Mid-Infrared Sensing of Organic Pollutants in Aqueous Environments. Sensors 2009, 9, 6232, doi: 10.3390/s90806232
10. Siciliani de Cumis M., Viciani S., Borri S., Patimisco P., Sampaolo A., Scamarcio G., De Natale P., D'Amato F., Spagnolo V. Widely-tunable mid-infrared fiber-coupled quartz-enhanced photo acoustic sensor for environmental monitoring. Opt. Express 2014, 22, 28222, doi: 10.1364/OE.22.028222
11. Baudet E., Gutierrez-Arroyo A., N̄emec P., Bodiou L., Lemaitre J., De Sagazan O., Lhermitte H., Rinnert E., Michel K., Bureau B., Charrier J., Nazabal V. Selenide sputtered films development for MIR environmental sensor. Opt. Mater. Express 2016, 6, 2616, doi: 10.1364/OME.6.002616
12. Seddon A.B. Mid-infrared (IR) – A hot topic: The potential for using mid-IR light for non-invasive early detection of skin cancer in vivo. Phys. Status Solidi B 2013, 250, 1020, doi: 10.1002/pssb.201248524
13. Tseng Y.P., Bouzy P., Pedersen C., Stone N., Tidemand-Lichtenberg P. Upconversion raster scanning microscope for long-wavelength infrared imaging of breast cancer microcancerifications. Biomed. Opt. Express 2018, 9, 4979
14. Chen C.T., Ye N., Lin J., Jiang J., Zeng W.R., Wu B.C. Computer-assisted search for nonlinear optical crystals. Adv. Mater. 1999, 11, 1071–1078.

15. Isaenko L.I., Eliseev A.P. A recent study of nonlinear crystals for med IR. *Semiconductor Science and Technology*. 2016, 31, 123001
16. Miller R.C. Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals. *Appl. Phys. Lett.* 1964, 5, 17–19
17. Jeggo C.R., Boyd G.D. Nonlinear optical polarizability of the niobium-oxygen bond. *J. Appl. Phys.* 1970, 41, 2741–2743
18. Bergman J.G., Crane G.R. Structural aspects of nonlinear optics: Optical properties of KIO_2F_2 and its related iodates. *J. Chem. Phys.* 1974, 60, 2470–2474
19. Levine B.F. Bond-Charge calculation of nonlinear optical susceptibilities for various crystal structures. *Phys. Rev. B* 1973, 7, 2600–26
20. Chen C.T. Development of new NLO crystals in the borate series *Laser Science and Technology. An International Handbook vol 15*, ed V S Letokhov et al (Chur, Switzerland: Harwood) chapter 1. 1993
21. Wu X.-T., Chen L. Structure-Property Relationships in Nonlinear Optical Crystals II The IR Region, in *Structure and Bonding*, Springer, New York, 2012, Series ed.
22. Guo S.P., Chi Y., Guo G.C. Recent achievements on middle and far0infrared second-order nonlinear optical materials. *Coord. Chem. Rev.* 2017, 335, 44
23. Bayes-Garcia L., Aguilar-Jimenez M., Calvet T., Koyano R., Sato K. Crystallization and melting behavior of cocoa butter in lipid bodies of fresh cacao beans. *Cryst. Growth Des.* 2019, 19, 4127
24. Nosengo N. The Material Code. *Nature* 2016, 533, 22–25
25. Mutailipu M.; Zhang M.; Yang Z.; Pan S. Targeting the Next Generation of Deep-Ultraviolet NonlinearOptical Materials: Expanding from Borates to Borate Fluorides to Fluorooxoborates. *Acc. Chem. Res.* 2019, 52, 791–80
26. Ohmer M. C.; Pandey R. Emergence of Chalcopyrites as Nonlinear Optical Materials. *MRS Bull.* 1998, 23, 16–22
27. Lin J., Lee M.H., Liu Z.P., Chen C.T., Pickard C. Mechanism for linear and nonlinear optical effects in b- BaB_2O_4 crystals. *J. Phys. Rev. B* 1999, 60, 13380

28. Lin Zh., Jiang X., Kang L., Gong P., Luo S., Lee M.-H. First-principles materials applications and design of nonlinear optical crystals. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014, 47, 253001, doi:10.1088/0022-3727/47/25/253001
29. Liang F.; Kang L.; Lin Z.; Wu Y. Mid-Infrared Nonlinear Optical Materials Based on Metal Chalcogenides: Structure-Property Relationship. *Cryst. Growth Des.* 2017, 17, 2254–2289
30. Kang L.; Zhou M.; Yao J.; Lin Z.; Wu Y.; Chen C. Metal Thiophosphates with Good Mid-infrared Nonlinear Optical Performances: A First-Principles Prediction and Analysis. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 13049–13059
31. Li H.; Li G. M.; Wu K.; Zhang B. B.; Yang Z. H.; Pan S. L. BaB₂S₄: An Efficient and Air-Stable Thioborate as Infrared Nonlinear Optical Material with High Laser Damage Threshold. *Chem. Mater.* 2018, 30, 7428–7432
32. Wang Y.; Zhang B.; Yang Z.; Pan S. Cation-Tuned Synthesis of Fluorooxoborates: Towards Optimal Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, 2150–2154
33. Kang L., Luo S., Huang H., Ye N., Lin Z., Qin J., Chen C. Prospects for Fluoride carbonate nonlinear optical crystals in the UV and deep-UV regions. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 25684–25692
34. Li R.K. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Fujian, China, 1988
35. Ebberts C. A., DeLoach L. D., Webb M., Eimerl D., Velsko S. P., Keszler D. A. *IEEE J. Quantum Electron.* 1993, 29, 497–507
36. Hellwig H., Ruhle S., Held P., Bohaty L. Polar potassium rare earth nitrates K₂[Re(NO₃)₅(H₂O)₂] (RE=La, Ce, Pr, Nd) II. Linear and nonlinear optical properties. *J. Appl. Cryst.* 2000, 33, 380–386
37. Dong W., Zhang H., Su Q., Lin Y., Wang Sh., Zhu C. Crystal growth, structure, and properties of new nonlinear optical materials: K₂Ln(NO₃)₅*2H₂O (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm). *J. Solid State Chem.* 1999, 148, 302–307

38. Fang C.S., Zhuo H.S., Yang Z.H., Fang L., Sherwood J.N. Growth and character of the transition spectrum of Nd-doped $K_2La(NO_3)_5 \cdot 2H_2O$ crystals. *Cryst. Res. Technol.* 1995, 30, 599–602
39. Le Bris K., Reber C. Spectroscopic study of Praseodymium(III) bidentate nitrate dehydrate complexes: $K_2Pr(NO_3)_5(H_2O)_2$ and $K_2La_{(1-x)}Pr_x(NO_3)_5(H_2O)_2$ *J. Alloys Compd.* 2006, 424, 237–242
40. Sangster J. Thermodynamics and Phase Diagrams of 32 binary common-ion systems of the group Li, Na, K, Rb, Cs//F, Cl, Br, I, OH, NO_3 . *Journal of phase Equilibria* 2000, 21, 3.
41. Савинкина Е.В., Михайлов В.А., Киселев Ю.М., Сорокина О.В., Аликберова Л.Ю., Давыдова М.Н. *Общая и неорганическая химия. Законы и концепции. Под редакцией академика РАН А. Ю. Цивадзе. Учебник для высшей школы.* М.Ж Лаборатория знаний, 2018, - 491 С. ISBN 978-5-906828-08-8
42. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* - 1976. - A32. - С. 751 - 767.
43. © Springer Nature Switzerland AG, часть Springer Nature <https://materials.springer.com/periodictable>
44. Crystallography Open Database Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organic compounds and minerals, excluding biopolymers. *Including data and software from CrystalEye, developed by Nick Day at the department of Chemistry, the University of Cambridge under supervision of Peter Murray-Rust.* <http://www.crystallography.net/cod/index.php>
45. Manek E., Meyer G. Ternare Lithium-Selten-Erd-Nitrate mit einsamen Nitrationen: $Li_3[M(NO_3)_5](NO_3)$ (M=Gd-Lu, Y). Die Kristallstruktur von $Li_3Er(NO_3)_6$. *Z. anorg. allg. Chem.* 1995, 621, 1903-1906. Doi: 10.1002/chin.199605020
46. Manek E., Meyer G. Synthesis and structure of the first anhydrous ternary lithium nitrates of the lanthanides, $Li_2[M(NO_3)_5]$ (M=La, Pr - Eu). *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 1993, 619, 513-516 (in German)
47. Morozov I.V., Fedorova A.A., Albov D.V., Kuznetsova N.R., Romanov I.A., Rybakov V.B., Troyanov S.I. Synthesis and Crystal Structures of Nitratocobaltates

- $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$, $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$, and $\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ and Potassium Nitratonickelate $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]$. *Crystallogr. Rep.* 2008, 53, 237–245. Doi:10.1134/S1063774508020119
48. Khranenko S. P., Baidina I. A., Gromilov S. A., Belyaev A. V. SYNTHESIS and crystal structure of $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$. *Journal of Structural Chemistry*, 2000, 41, 4, 709. Doi: 10.1007/BF02683937
49. Klement JR. W., Balboa A., Ruiz P. Determination of x Transition Temperatures in AgNO_3 -Base NaNO_3 Alloys. *Journal of solid state chemistry* 1974, 11, 171-176.
50. Zobetz E. Die Kristallstruktur der isotypen Verbindungen $\text{KAg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{RbAg}(\text{NO}_3)_2$. *Monatshefte für Chemie* 1980, 111, 1253 – 1263. Doi: 10.1007/BF00903652
51. Garner C.D., Wallwork S.C. The Crystal Structure of Anhydrous Nitrates and Their Complexes. Part V. Potassium Tetranitratoaurate(III). *J. Chem. Soc.* 1970, A, 3092. Doi: [10.1039/J19700003092](https://doi.org/10.1039/J19700003092)
52. Morozov I.V., Fedorova A.A., Troyanov S.I. Synthesis and crystal structure of alkali metal and ammonium nitratocuprates (II): $\text{M}_3[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4](\text{NO}_3)$ (M=K, NH_4 , Rb) and $\text{Cs}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 1998, 624, 1543-1547
53. Elding L.I., Noren B., Oskarsson A. Synthesis and Crystal Structure of Potassium Tetranitrato Palladate(II). *Inorganica Chimica Acta* 1986, 114, 71-74.
54. Guillou N., Louer M., Auffredic J.P., Louer D. Two polymorphic forms of ceric potassium nitrate, $\text{K}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications* 1995, 51, 1029-1032.
55. Sigmon G.E., Burns P.C. Crystal chemistry of thorium nitrates and chromates. *Journal of Solid State Chemistry* 2010, 183, 1604-1608
56. Hichri M., Favotto C., Zamali H., Feutelais Y., Legendre B., Sebaoun A., Jemal M. Diagramme de phases du système binaire AgNO_3 – RbNO_3 . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002, 69, 509–518
57. Khranenko S.P., Baidina I.A., Gromilov S.A., Belyaev A.V. Synthesis and x-ray investigation of $\text{Rb}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ and $\text{Cs}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$. *Journal of Structural Chemistry*, 2005, 46, 6, 1060-1065.

58. Chernorukov N.G., Mikhailov Y.N., Knyazev A.V., Kanishcheva A.S., Sazonov A.A., Vlasova E.V. Synthesis, thermal analysis, IR spectrum, and crystal structure of rubidium hexanitratothorate. *Russian Journal of Coordination Chemistry* 2007, 33, 145-148.
59. Guillou N., Auffredic J.P., Louer D. Powder diffraction data for two mixed nitrates $CeM^1_2(NO_3)_6$ ($M^1 = Rb, Cs$). *Powder Diffraction* 1993, 8, 57-59.
60. Morozov I.V., Kemnitz E., Troyanov S.I. Synthesis and Crystal Structure of Cesium Nitratometalates(II), $Cs_2[M(NO_3)_4]$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn$). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999, 625, 1664-1669
61. Amor F.B., Hellali D., Zamali Hm. Nitrate d'argent et de cesium: $AgCs(NO_3)_2$. *Acta Cryst.* 1999, C55, 281-282.
62. Woidy P., Kraus F. Crystal structure of $Cs_2[Th(NO_3)_6]$. *Acta Cryst.* 2014, E70, 98-100.
63. Morozov I.V., Fedorova A.A., Palamarchuk D.V., Troyanov S.I. Synthesis and crystal structures of zirconium(IV) nitrate complexes $(NO_2)[Zr(NO_3)_3(H_2O)_3]_2(NO_3)_3$, $Cs[Zr(NO_3)_5]$, and $(NH_4)[Zr(NO_3)_5](HNO_3)$. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2005, 54, 1, 93-98.
64. Fedorova A.A., Chizhov P.S., Morozov I.V., Troyanov S.I.: Synthesis and crystal structure of new iron (III) and chromium (III) nitrate complexes $Cs[Fe(NO_3)_4]$, $Cs_2[Cr(NO_3)_5]$, and $Cs_3[Cr(NO_3)_6]$. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 2002, 47, 2007-2014 (in Russian). Doi: 10.1007/s11172-005-0222-7
65. Shtukenberg A.G., Euler H., Kirfel A., Popov D.Yu. Symmetry reduction and cation ordering in solid solutions of strontium-lead and barium-lead nitrates. *Z. Kristallogr.* 2006, 221, 681-688. DOI 10.1524/zkri.2006.221.10.681
66. Vidyasagar K., Gopalakrishnan J., Rao C.N.R. Synthesis of complex metal oxides using hydroxide, cyanide and nitrate solid solution precursors. *Journal of solid state chemistry* 1985, 58, 29-37.
67. Isaenko L.I., Korzhneva K.E., Khyzhun O.Y., Molokeev M.S., Goloshumova A.A., Tarasova A.Y. Structural and X-ray spectroscopy studies of $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$ solid

- solutions. *Journal of Solid State Chemistry* 2019, 277, 786–792. Doi: 10.1016/j.jssc.2019.07.047
68. Stockhause S., Meyer G. Crystal structure of trisodium dineodymium nonantrate, $\text{Na}_3[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_9]$. *Zeitschrift für Kristallographie* 1997, 212, 316.
69. Stepin B.D., Starikova Z.A., Knyazeva A.N., Lovetskaya G.A., Trunov V.K. Solid Solutions in the $\text{KNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{CsNO}_3\text{-RbNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ Systems. (Russian) *Journal of Inorganic Chemistry* (translated from *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*) 1978, 23, 126-128.
70. Goaz A., Uvarov V., Popov I., Shenawi-Khalil S., Sasson Y. A new anhydrous bismuth potassium nitrate, $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_9$: Synthesis, structure characterization and thermal decomposition. *Journal of Alloys and Compounds* 2012, 514, 30– 34
71. Guillou N., Auffrédic J.P., Louër D. Cerous Potassium Nitrate, $\text{K}_3\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_9$. *Acta Cryst.* 1995, C51, 1032-1034
72. Gobichon A.-E., Auffredic J.-P., Louer D. Potassium Lanthanum Nitrate System: Phase Equilibria and Thermal and Structural Properties. *J. Solid State Chem.* 1999, 144, 68–80.
73. Manek E., Meyer G. Ternary rubidium rare-earth nitrates: $\text{Rb}_3[\text{M}_2(\text{NO}_3)_9]$ (M= La, Pr-Sm) and $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{NO}_3)_5]$ (M=Eu-Lu, Y). *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 1993, 30, 883-894.
74. Meyer G., Stockhause S. Crystal structure of rubidium pentanitrate-scandate(III), $\text{Rb}_2\text{Sc}(\text{NO}_3)_5$. *Zeitschrift für Kristallographie* 1994, 209, 180
75. D'yachenko O.A., Atovmyan L.O. The molecular and crystal structure of cesium pentanitratealuminum. Translated from *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 1975, 16, 1, 85-91
76. Nesrine Ksiksi Karoui, Dalila Hellali, Akram Saidi, Hmida Zamali.J. The phase diagram of isobaric binary system ($\text{NaNO}_3\text{-RbNO}_3$). *Therm. Anal. Calorim.* 2016, 124, 1145 – 1151 p.
77. Carnall W.T., Siegel S., Ferraro J.R., Tani B., Gebert E.A New Series of Anhydrous Double Nitrate Salts of the Lanthanides. Structural and Spectral Characterization. *Inorganic Chemistry*, 1973, 12, 650-564

78. Markowitz M.M., Ricci J.E., Winternitz P.F. The system $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3$; characterization of the double salt $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{KNO}_3$, J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 3482–3484.
79. Mikler J. Zur Thermochemie der Verbindung $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{KNO}_3$. / Mikler J., Bauernfeind E. Monatshefte für Chemie, V 103, 1972. 116-122 p.
80. Zou G. $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$: A Congruently Melting UV-NLO Crystal with Very Strong Second – Harmonic Generation Response. / Guohong Zou, Chensheng Lin, Hyung Gu Kim, Hongil Jo and Kang Min Ok. Crystals, V 6, 2016. – 42 p.
81. Chen X., Jing Q., Ok K.M. Ructitelbild: $\text{Pb}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_{15}\text{I}_5$: A polar lead mixed oxyhalide with unprecedented architecture and excellent infrared nonlinear optical properties. Angew. Chem. 2020, 132, 46, 20896, doi: 10.1002/ange.202012182
82. Lin H., Wei W.-B., Chen H., Wu X.-T., Zhu Q.-L. Rational design of infrared nonlinear optical chalcogenides by chemical substitution. Coordination Chemistry Reviews. 2020, 406, 213150
83. Zhou W., Wu J., Liu W., Guo Sh.-P. Ag-based chalcogenides and derivatives as promising infrared nonlinear optical materials. Coordination Chemistry Reviews. 2023, 477, 214950
84. Li G., Yanga Zh., Li J., Pan Sh. Review of the $\text{A}^{\text{I}}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{D}^{\text{VI}}_4$ Family as Infrared Nonlinear Optical Materials: The Effect of Each Site on the Structure and Optical Properties. Chem. Commun., 2020, 56, 11565-11576
85. Kish Z.Z. Formation, Crystallographic Classification and Properties of Compounds in AI-BIII-CVI systems, Ph.D. 2007, doi: [10.13140/2.1.3086.2729](https://doi.org/10.13140/2.1.3086.2729)
86. Lazarev V.B., Kish Z.Z, Peresh E.Yu., Semrad E.E. Complex Chalcogenides in the $\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{III}}\text{-C}^{\text{VI}}$ Systems, Publisher - Metallurgiya, Moscow, pp.240, 1993.
87. Kish Z.Z., Peresh E.Yu., Lazarev V.B., Semrad E.E. Systematics and the Rules of Variations in the Properties of the $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ - Type Compounds, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1987, 23, 5, 777-784
88. Лошак В.В., Семрад Е.Е., Киш З.З., Переш Е.Ю. Химия, физика и технические применения халькогенидов. Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции. Ужгород. Киев. Наукова думка. 1978, 34, 3519-3528

89. Lemoine P., Carre D., Guittard M. Structure du sulfure de gallium et de potassium, KGaS_2 . *Acta Cryst.* 1984, 40, 6, 910-912
90. Honle W., Kihn G., Neumann H. Die Kristallstruktur von LiInTe_2 . *Z. anorg. allg. Chem.* 1986, 532, 1, 150-156, doi: 10.1002/zaac.19865320121
91. Sobotta H, Neumann H, Riede V, Kühn G. Lattice vibrations and interatomic forces in LiInS_2 . *Cryst. Res. Technol.* 1986, 218, 1367
92. Isaenko L, Vasileva I, Yelissev A, Krinitsin P, Lobanov S 2010 The 16th Int. Conf. on Crystal Growth. Book of Abstracts (Beijing: ICCGE) p 10
93. Yang C., Liu X., Teng C.L., Cheng X.H., Liang F., Wu Q. Hierarchical molecular design of high-performance infrared nonlinear Ag_2HgI_4 material by defect engineering strategy. *Mater. Today Phys.* 2021, 19, doi: 10.1016/j.mtphys.2021.100432
94. Mei D.J., Cao W.Z., Wang N.Z., Jiang X.X., Zhao J., Wang W.K., Dang J.H., Zhang S.Y., Wu Y.D., Rao P.H., Lin Z.S. Breaking through the “3.0 eV wall” of energy band gap in mid-infrared nonlinear optical rare earth chalcogenides by charge-transfer engineering. *Mater. Horiz.* 2021, 8, 2330–2334, doi: 10.1039/D1MH00562F
95. Xia Z G., Poeppelmeier K.R. Chemistry-Inspired adaptable framework structures. *Acc. Chem. Res.* 2017, 50, 1222–1230, doi: 10.1021/acs.accounts.7b00033
96. Eckardt R.C., Masuda H., Fan Y.X., Byer R.L. Absolute and relative nonlinear optical coefficients of KDP, KD^*P , BaB_2O_4 , LiIO_3 , $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$, and KTP measured by phase-matched second-harmonic generation. *IEEE. J. Quantum. Elect* 1990, 26, 922–933.
97. Chen C.T., Wang Y.B., Wu B.C., Wu K.C., Zeng W.L., Yu L.H. Design and synthesis of an ultraviolet-transparent nonlinear optical crystal $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$. *Nature* 1995, 373, 322–324, doi: 10.1038/373322a0
98. Wu B.C., Tang D.Y., Ye N., Chen C.T. Linear and nonlinear optical properties of the $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) crystal. *Opt. Mater.* 1996, 5, 105–109
99. Chen J., Hu C.L., Kong F., Mao J.G. High-performance second-harmonic-generation (SHG) materials: new developments and new strategies. *Acc. Chem. Res.* 2021, 54, 2775–2783, doi: 10.1021/acs.accounts.1c00188

100. Zhou H.-M., Xiong L., Chen L., Wu L.-M. Dislocations that decrease size mismatch within the lattice leading to ultra wide band gap, large second-order susceptibility, and high nonlinear optical performance of AgGaS₂. *Angew. Chem.* 2019, 131, 10084, doi: 10.1002/ange.201903976
101. Nikogosyan D.N. *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey* Springer-Verlag New York 2005 <https://doi.org/10.1007/b138685>
102. Isaenko L., Vasilyeva I., Merkulov A., Yelisseyev A., Lobanov S. Growth of new nonlinear crystals LiMX₂ (M=Al, In, Ga; X=S, Se, Te) for the mid-IR optics. *Journal of Crystal Growth* 2005, 275, 217–223
103. Mei D.J., Gong P.F., Lin Z.S., Feng K., Yao J.Y., Huang F.Q., Wu Y.C. Ag₃Ga₃SiSe₈: a new infrared nonlinear optical material with a chalcopyrite structure. *CrystEngComm* 2014, 30, 6836–6840, doi: 10.1039/C4CE00817K
104. Badikov V.V.; Laptev V.B.; Panyutin V.L.; Ryabov E.A.; Shevyrdyaeva G.S. Study of nonlinear-optical characteristics of AgGa_{1-x}In_xSe₂ crystals. *Quantum Electron.* 2005, 35, 3, 263 DOI: 10.1070/QE2005v035n03ABEH002795.
105. Isaenko L.; Yelisseyev A.; Lobanov S.; Vedenyapin V.; Krinitsin P.; Petrov V. Properties of LiGa_{0.5}In_{0.5}Se₂: A Quaternary Chalcogenide Crystal for Nonlinear Optical Applications in the Mid-IR. *Crystals* 2016, 6, 85
106. Yin W.; Feng K.; Hao W.; Yao J.; Wu Y. Synthesis, Structure, and Properties of Li₂In₂MQ₆ (M=Si, Ge; Q=S, Se): A New Series of IR Nonlinear Optical Materials. *Inorg. Chem.* 2012, 51, 10, 5839– 5843.
107. Zhou W.; Geng M.; Yan M.; Suen N.-T.; Liu W.; Guo S.-P. Alkali metal partial substitution-induced improved second-harmonic generation and enhanced laser-induced damage threshold for Ag based sulfides. *Inorg. Chem. Front.* 2022, 9, 15, 3779–3787.
108. Yelisseyev A.P.; Molokeev M.S.; Jiang X.; Krinitsin P.G.; Isaenko L.I.; Lin Z. Structure and Optical Properties of the Li₂In₂GeSe₆ Crystal. *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 30, 17413–17422.
109. Li J.-N.; Yao W.-D.; Li X.-H.; Liu W.; Xue H.-G.; Guo S.-P. A novel promising infrared nonlinear optical selenide KAg₃Ga₈Se₁₄ designed from benchmark AgGaQ₂ (Q = S, Se). *Chem. Commun.* 2021, 57, 9, 1109–1112.

110. Yelisseyev A., Lobanov S., Molokeev M., Zhang S., Pugachev A., Lin Z., Vedenyapin V., Kurus A., Khamoyam A., Isaenko L. A new nonlinear optical selenide crystal $\text{AgLiGa}_2\text{Se}_4$ with good comprehensive performance in mid-infrared region. *Adv. Opt. Mater.* 2021, 9, 2001856, doi: 10.1002/adom.202001856
111. Zhou W.; Zhang Q.; Yao W. D.; Xue H.; Guo S. P. Stepwise Li Substitution Induced Structure Evolution and Improved Nonlinear Optical Performance for Diamond-like Sulfides. *Inorg. Chem.* 2021, 60, 16, 12536–12544.
112. Boyd G., Kasper H., McFee J., Storz F. Linear and nonlinear optical properties of some ternary selenides, *IEEE J. Quantum Electron*, 1972, 8, 900-908, doi: 10.1109/JQE.1972.1076900.
113. Petrov V., Noack F., Isaenko L., Yelisseyev A., Lobanov S., Titov A., Rotermund F., Zondy J.-J. Mid-infrared optical parametric generation in lithium-containing ternary compounds LiAB_2 (A=Ga, In; B= S, Se), in: *Conf. Lasers Electro-Opt. Eur.*, 2003.
114. Isaenko L., Yelisseyev A., Lobanov S., Petrov V., Rotermund F., Slekyš G., Zondy J.-J. LiInSe_2 : A biaxial ternary chalcogenide crystal for nonlinear optical applications in the mid infrared, *J. Appl. Phys*, 2002, 91, 9475-9480, doi: 10.1063/1.1478139
115. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник под редакцией Урусова В.С. – Москва: КДУ, 2005. – 592 с.
116. Соболева Л.В. Выращивание новых функциональных монокристаллов / Соболева Л.В. Москва: Физматлит, 2009. – 248 с
117. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* 2015, C71, 3-8
118. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data/ User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. - 2008.
119. DIAMOND – Crystal and Molecular Structure Visualization - Ver 3.1 by K. Brandenburg & H. Putz Gb R, Bonn, Germany, 2005
120. Bruker AXS Inc. APEX2 V2018.7-2, SAINT V8.38A and SADABS-2012/1. Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2018.

121. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* 2009, 42, 339-341, doi: 10.1107/S0021889808042726
122. Goryainov S.V., Krylov A.S., Vtyurin A.N., Pan Y. Raman study of datolite $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ at simultaneously high pressure and high temperature. *J. Raman Spectrosc.* 2015, V 46, 177–181.
123. Goryainov S.V. Raman study of thaumasite $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)12\text{H}_2\text{O}$ at high pressure. *J. Raman Spectrosc.*, 2016, 47, 984–992.
124. Model S506 Interactive Peak Fit, User's Manual, Canberra Industries Inc., Canberra, 2002.
125. Mirgorodsky A.P., Smirnov M.B., Quintard P.E. Phonon spectra evolution and soft-mode instabilities of zirconium during the c–t–m transformation. *J. Phys. Chem. Solids.* 1999, 60, 985–992.
126. Smirnov M.B., Kazimirov V.Y. LADY: Software for Lattice Dynamics Simulations, (Preprint) Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 2001.
127. Smirnov M.B., Mirgorodsky A.P., Quintard P. CRYME: A program for simulating structural, vibrational, elastic, piezoelectric and dielectric properties of materials within a phenomenological model of their potential functions. *J. Mol. Struct.* 1995, 348, 159–162.
128. Clark S.J.; Segall M.D.; Pickard C.J.; Hasnip P.J.; Probert M.J.; Refson K.; Payne M.C. First principles methods using CASTEP. *Z. Kristall.* 2005, 220, 5-6, 567-570.
129. Payne M. C., Teter M. P., Allan D. C., Arias T. A., Joannopoulos J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys* 1992, 64, 1045.
130. Kohn W. Nobel lecture: electronic structure of matter-wave functions and density functional. *Rev. Mod. Phys.* 1999, 71, 1253.
131. Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J.W., Perdew J.P., Lyssenko K.A. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional. *Science* 2017, 355, 49.

132. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* 1976, 13, 5188.
133. Fischer T.H., Almlof J. General methods for geometry and wave function optimization. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 9768.
134. Kurtz S.K., Perry T.T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *J. Appl. Phys.* 1968, 39, 3798.
135. Диогенов Г.Г. Физико-химическое изучение взаимодействия солей в системах различной сложности в расплавах: автореф. дис. на соиск.учен.степ. д. х. н. Иркутск, 1994. - 52 с.
136. Ezhil Vizhi R.A Study on Structural, Optical, Mechanical and Ferroelectric Properties of Tri-Glycine Barium Nitrate Single Crystals. /R. Ezhil Vizhi, D. Rajan Babu. *Ferroelectrics Letters.* 2013, 40, 1–10.
137. González-Valenzuela R., Hernández-Paredes J., Medrano-Pesqueira T., Esparza-Ponce H.E., Jesús-Castillo S., Rodríguez-Mijangos R., Terpugov V.S., Alvarez-Ramos M.E., Duarte-Möller A. Glycine lithium nitrate crystals: growth and optical properties. *Radiation Effects & Defects in Solids.* 2009, 164, 9, 523–532.
138. Tobin S., Bubbly S.G., Gudennavar S.B. Growth and Characterization of Glycine Potassium Nitrate NLO crystals. *Solid State Physics, Proceedings of the 55th DAE Solid State Physics Symposium 2010 AIP Conf. Proc.* 2011, 1349, 1297-1298 p.
139. Data from FTsalt—FACT salt databases $\text{NaNO}_3\text{--RbNO}_3$. <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/NaNO3-RbNO3.jpg>.
140. Коржнева К. Е., Исаенко Л. И., Елисеев А. П., Голошумова А. А., Тарасова А. Ю., Молокеев М.С. Исследование твердых растворов состава $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{NO}_3)_2$ *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* 2018, 15, 3, 360 – 365, doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2018.03.008
141. Mikler J., Bauernfeind E., ZurThermochemie der Verbindung $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{KNO}_3$. *Monatsh. Chem.* 1972, 103, 116–122.
142. Heger N.G. Structure refinement of strontium nitrate, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, and barium nitrate, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, *Acta Crystallogr. Sec. C* 1983, 39, 952–956, doi: 10.1107/S0108270183006976.

143. Nimmo J.K., Lucas B.W. A neutron diffraction determination of the crystal structure of α -phase potassium nitrate at 25 C and 100 C, *J. Phys. C Solid State Phys.* 1973, 6, 201–211. doi: 10.1088/0022-3719/6/2/001.
144. Schaffer W.J., Mikkola D.E. Phase stability of ferroelectric KNO_3 switching devices during polarization aging, *J. Appl. Phys.* 1988, 64, 2563, doi: 10.1063/1.341643.
145. Knunyants I.L. (Ed.) *Chemical Encyclopedia*. Moscow. 1988, V5, p. 1998.
146. Takahashi Y., Sakamoto R., Kamimoto M. Heat capacities and latent heats of LiNO_3 , NaNO_3 , and KNO_3 , *Int. J. Thermophys.* 1988, 9, 6, 1081–1090, doi: 10.1007/BF01133275.
147. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976, 32, 751–767, doi: 10.1107/S0567739476001551.
148. Ksiksi N., Driss M., Hellali D., Guesmi A., Zamali H. Le nitrate double $\text{NaRb}_2(\text{NO}_3)_3$, compose intermediaire du systeme binaire isobare $\text{NaNO}_3 - \text{RbNO}_3$: etudes thermiques et cristallographiques. *Acta Crystallogr.* 2015, 71, 455–458.
149. Holden J.R. *Golden Book of Phase Transitions* / J.R. Holden, C.W. Dickinson. Wroclaw, 2002, 1-123.
150. /Brooker M.H., Bates J.B. On the structure of the cubic crystals: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. An Infrared and Raman study. *Spectrochim. Acta A.* 1973, 29, 439–452.
151. Bon A.M., Benoit C., Giordan J. Dynamical Properties of Crystals of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. II. Temperature Dependence of the Infrared Spectra. *Phys. Stat. Sol.* 1976, 78, 453–464.
152. Nowotny H., Heger G. Structure refinement of strontium nitrate, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, and barium nitrate, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications.* 1983, 39, 1983. 952-956.
153. Liu J., Mei W.N., Ossowski M.M., Duan C-G., Smith R.W., Hardy J.R. Molecular dynamics simulation of structural phase transitions in RbNO_3 and CsNO_3 . *Journal of solid state chemistry.* 2001, 160, 222-229.

154. Gonschorek G., Mieke G., Weitzel H., Fuess H., Schmahl W.W. The crystal structures of NaNO_3 at 100 K, 120 K, and 563 K. *Zeitschrift fuer Kristallographie*. 1979, 149, 752-756.
155. Ananyev V., Miklin M. The optical properties of alkali nitrate single crystals, *Opt. Mater.* 2000, 14, 303–311, doi: 10.1016/S0925-3467(99)00130-5.
156. Krishnan A., Dasgupta C. Pleochroism and crystal structure, *Nature* 1930, 126, 12. doi: 10.1038/126012a0.
157. Ananev V., Selivertov M. Transformation of nitrate ion into peroxide under irradiation. *Ceramics – Silikáty* 2005, 49, 1, 68-72
158. Leute V., Plate H. The phase diagram of the semiconductor alloy $\text{Zn}_k\text{Hg}_{1-k}\text{Se}_1\text{Te}_{1-l}$ *Berichte der Bunsengesellschaft fuer Physikalische Chemie*, 1989, 93, 757-763
159. Kim I., Lee D., Lee K. J. Investigation of mid-infrared broadband second-harmonic generation in non-oxide nonlinear optic crystals. *Crystals* 2021, 11, 921.
160. Atuchin V.V., Isaenko L.I., Lobanov S.I., Goloshumova A.A., Molokeyev M.S., Zhang Zh., Zhang X., Jiang X., Lin Zh. Anisotropic Thermal Expansion and Electronic Structure of LiInSe_2 , *Molecules* 2022, 27, 5078.
161. Atuchin V.V., Liang F., Grazhdannikov S., Isaenko L.I., Krinitsin P.G., Molokeyev M.S., Prosvirin I.P., Jiang X., Lin Zh. Negative thermal expansion and electronic structure variation of chalcopyrite type LiGaTe_2 , *RSC Adv.* 2018, 8, 9946–9955.
162. Lobanov S.I., Korzhneva K.E., Yelissev A.P., Gromilov S.A., Sukhikh A.S., Vedenyapin V.N., Khamoyan A.G., Isaenko L.I. Temperature dependence of the properties of the $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$ nonlinear crystal. *Journal of Solid State Chemistry* 2023, 328, 124372