

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.С.КУРНАКОВА**

Егорышева Анна Владимировна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА
МОНОКРИСТАЛЛОВ СИЛЛЕНИТОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

**Специальность – физическая химия
02.00.04**

Цель работы. Установление закономерностей, определяющих спектроскопические свойства кристаллов силленитов, в зависимости от их состава, особенностей атомного строения и условий синтеза для создания материалов с направленно измененными свойствами, характеризующихся оптимальными функциональными параметрами.

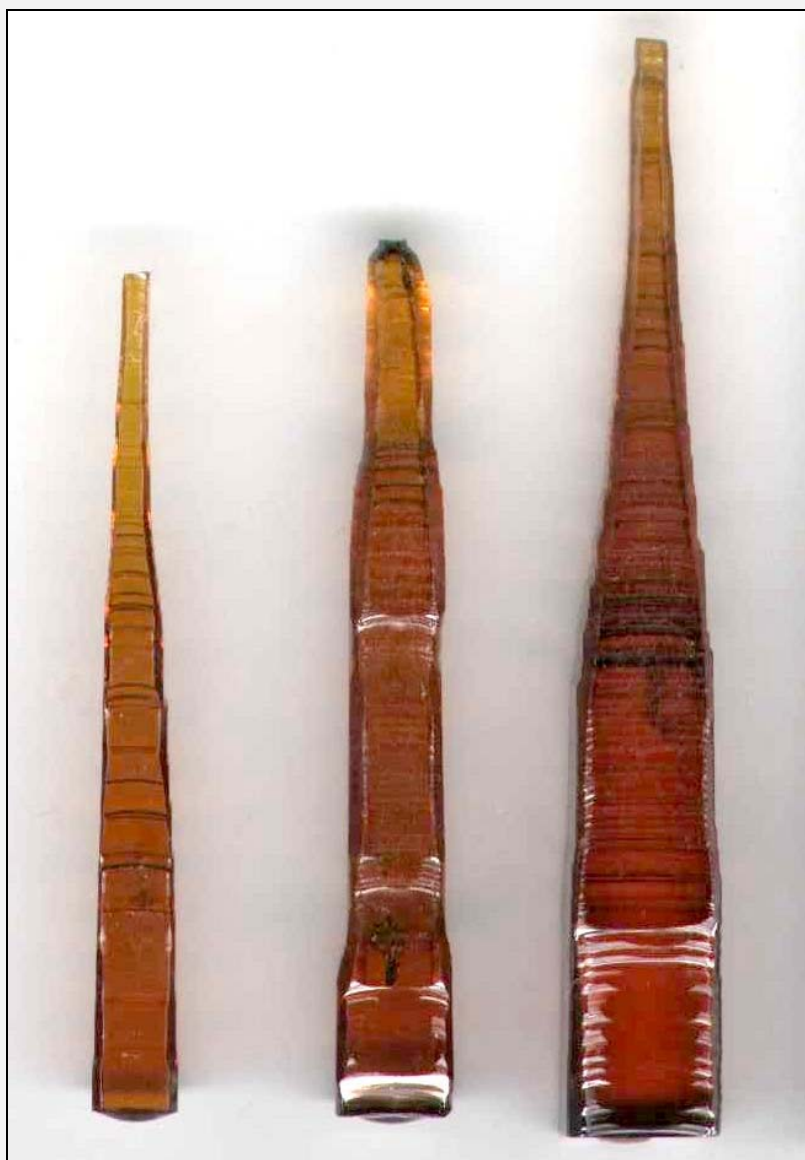
Задачи исследования:

- **Определение роли различных фрагментов структуры в формировании спектроскопических свойств силленитов:**
 - выбор оптимальных условий синтеза и выращивание монокристаллов соединения $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$,
 - установление особенностей атомного строения кристаллов различного состава,
 - выявление закономерностей, определяющих спектроскопические свойства кристаллов силленитов, в зависимости от особенностей атомного строения,
 - изучение корреляционных зависимостей типа “состав – воздействие - структура - свойства”, путем направленного изменения состава изучаемых кристаллов по М катиону и кислороду и исследования их спектроскопических свойств,
 - рассмотрение особенностей свойств монокристаллов, синтезированных в различных условиях - из расплава или гидротермальным методом;
- **Разработка метода управления функциональными характеристиками кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ путем легирования:**
 - изучить условия кристаллизации и синтезировать монокристаллы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, легированные элементами II-VIII групп,
 - определить характер вхождения легирующих элементов,
 - установить корреляционные зависимости изменения свойств $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ от состава и концентрации легирующей примеси.

Условия роста кристаллов со структурой силленита

Соединение	Состав шихты	T _{пл} , °C	T _{гом} , °C	τ _{гом} , ч	V _{темп} , °C/ч	V _{выт} , мм/ч	V _{вращ} , мин ⁻¹	hkl	Ø, l, мм	Фазовый состав включений	Плотность, г/см ³	Параметр ячейки, Å
Bi ₁₂ SiO ₂₀	6Bi ₂ O ₃ :1SiO ₂	900	930	24	0	1-2	8-25	100 110	20, 70	δ*-Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ SiO ₅ , Pt	9,20	10,100
Bi ₁₂ GeO ₂₀	6Bi ₂ O ₃ :1GeO ₂	923	950	24	0	1-2	8-25	100 110	10-20, 65	δ*-Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ GeO ₅ , Pt	9,22	10,145
Bi ₁₂ TiO ₂₀	4.5-10.0 мол.% TiO ₂	875*	870	20	0,1	0,5- 1,2	8-45	100, 110	10-40, 50-80	δ*-Bi ₂ O ₃ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , Pt	9,06**	10,174**
Bi ₂₄ B ₂ O ₃₉	16.5 мол.% B ₂ O ₃	628*	635	1	0,05	0.3	20-40	110, 100	7-10, 8-15	Pt	-	10,127
Bi ₂₅ GaO ₃₉	8.0-10.0 мол.% Ga ₂ O ₃	810*	820	50	0,15- 0,25	0.3-1	30-50	110	8-12, 10-25	Bi ₂ Ga ₄ O ₉ , Pt	9,27	10,176
Bi ₂₅ FeO ₃₉	10.0-12.0 мол.% Fe ₂ O ₃	795*	810	20	0,2	0.3-1	20-40	100 110	8-12, 10-15	BiFeO ₃ , Pt	9,21	10,180
Bi ₃₈ ZnO ₅₈	11.0 мол.% ZnO	765*	760	25	0,15	0.3- 0.5	30-50	110	8-12, 10-20	ZnO, Pt, Bi ₂ Pt ₂ O ₇	9,27	10,210
Bi ₂₄ AlPO ₄₀	5.0-7,7 мол.% AlPO ₄	900*	1000	1	0,05	1-2	20-50	100 110	8-14, 20-30	Bi ₂ Al ₄ O ₉ , Pt	9,17	10,136
Bi ₂₄ GaPO ₄₀	12Bi ₂ O ₃ :1GaPO ₄	910	1000	2	0	1-2	20-45	100 110	10-15, 20-30	Bi ₅ PO ₁₀ , Bi ₂ Ga ₄ O ₉ , Pt	9,21	10,146
Bi ₂₄ FePO ₄₀	12Bi ₂ O ₃ :1FePO ₄	900	1000	1	0	1-2	20-45	110	8-12, 15-20	δ*-Bi ₂ O ₃ , BiFeO ₃ , Pt	9,26	10,151
Bi ₃₆ ZnV ₂ O ₆₀	7.7 мол.% ZnO, 3.3 мол.% V ₂ O ₅	775*	780	25	0,2	0.4	30-50	100	6-8, 10-15	ZnO, Pt,	-	10,194

* - температура разложения, ** -данные для Bi₁₂TiO₂₀, выращенного из шихты, содержащей 8 мол.% TiO₂.



Форма фронта кристаллизации при выращивании монокристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ в направлениях $[001]$ (а), $[110]$ (б).

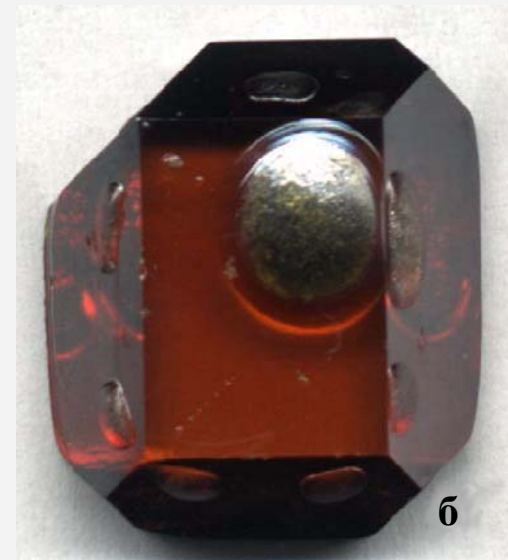
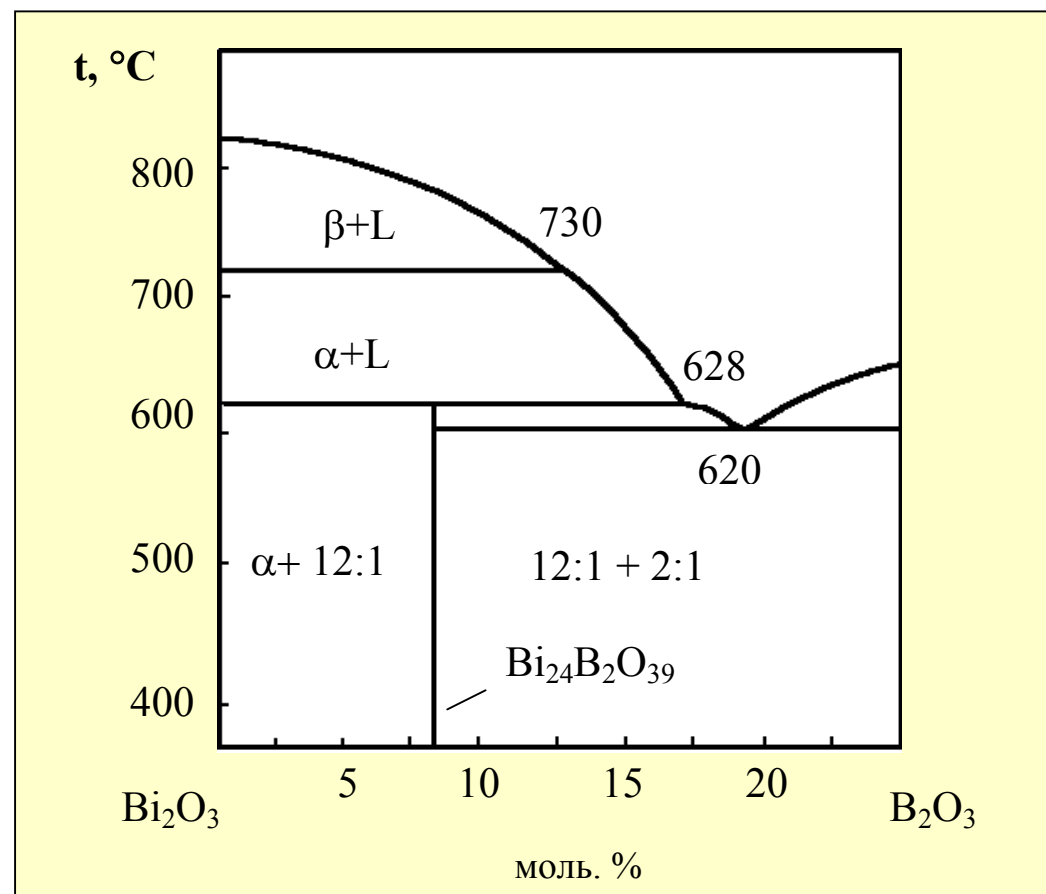
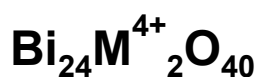


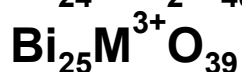
Диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ в области 0-25 мол.% B_2O_3



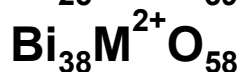
Классификация силленитов



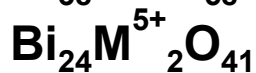
M=Si, Ge, Ti



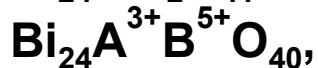
M=Al, Ga, Tl, Fe



M=Zn, Co

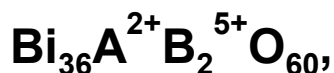


M= P, As, V, Cr, Mn



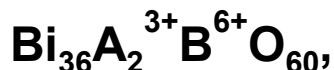
A^{3+} = B, Al, Ga, In, Fe, Co

B^{5+} = P, V, As



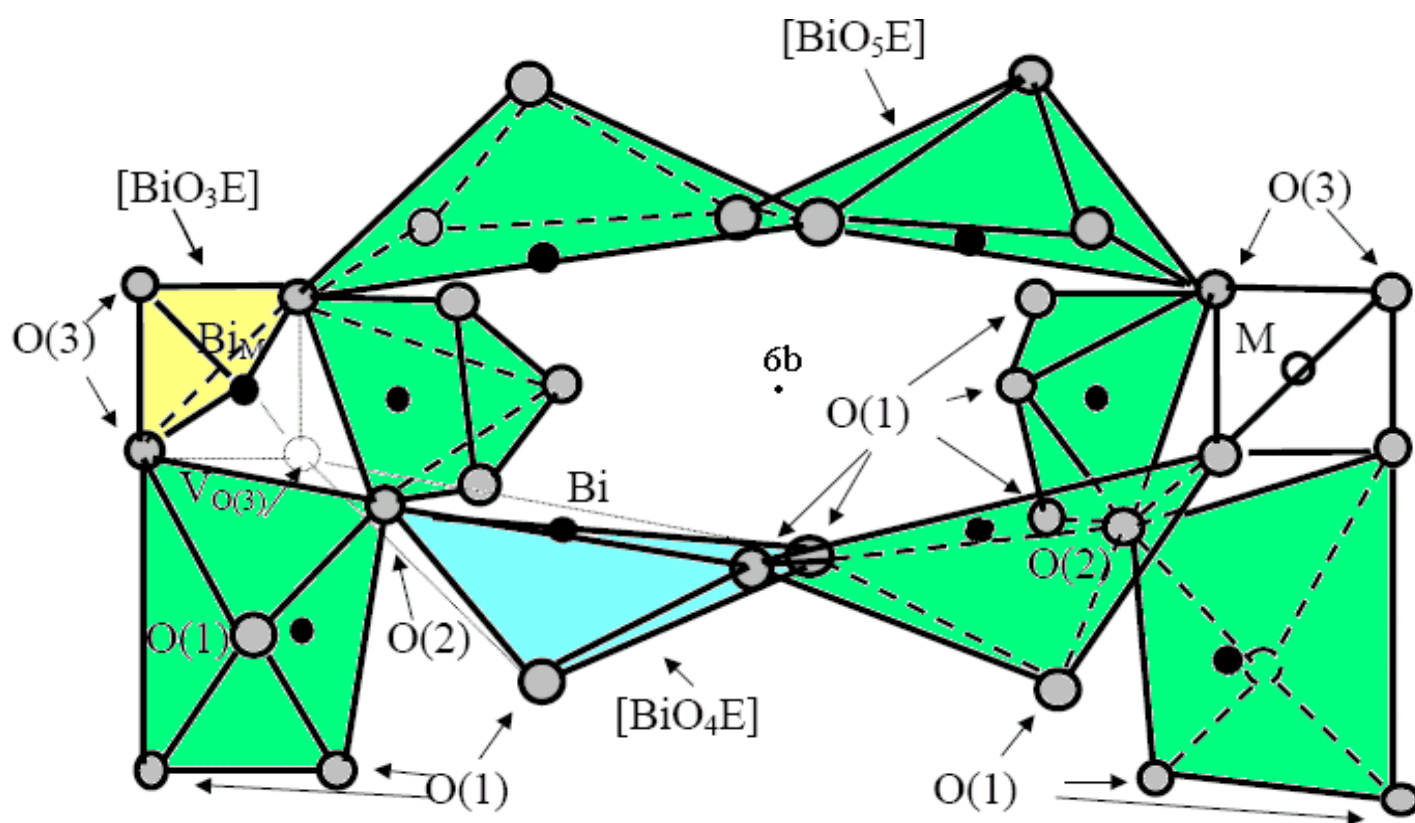
A^{2+} =Zn, Mn, Co

B^{5+} = P, V, As



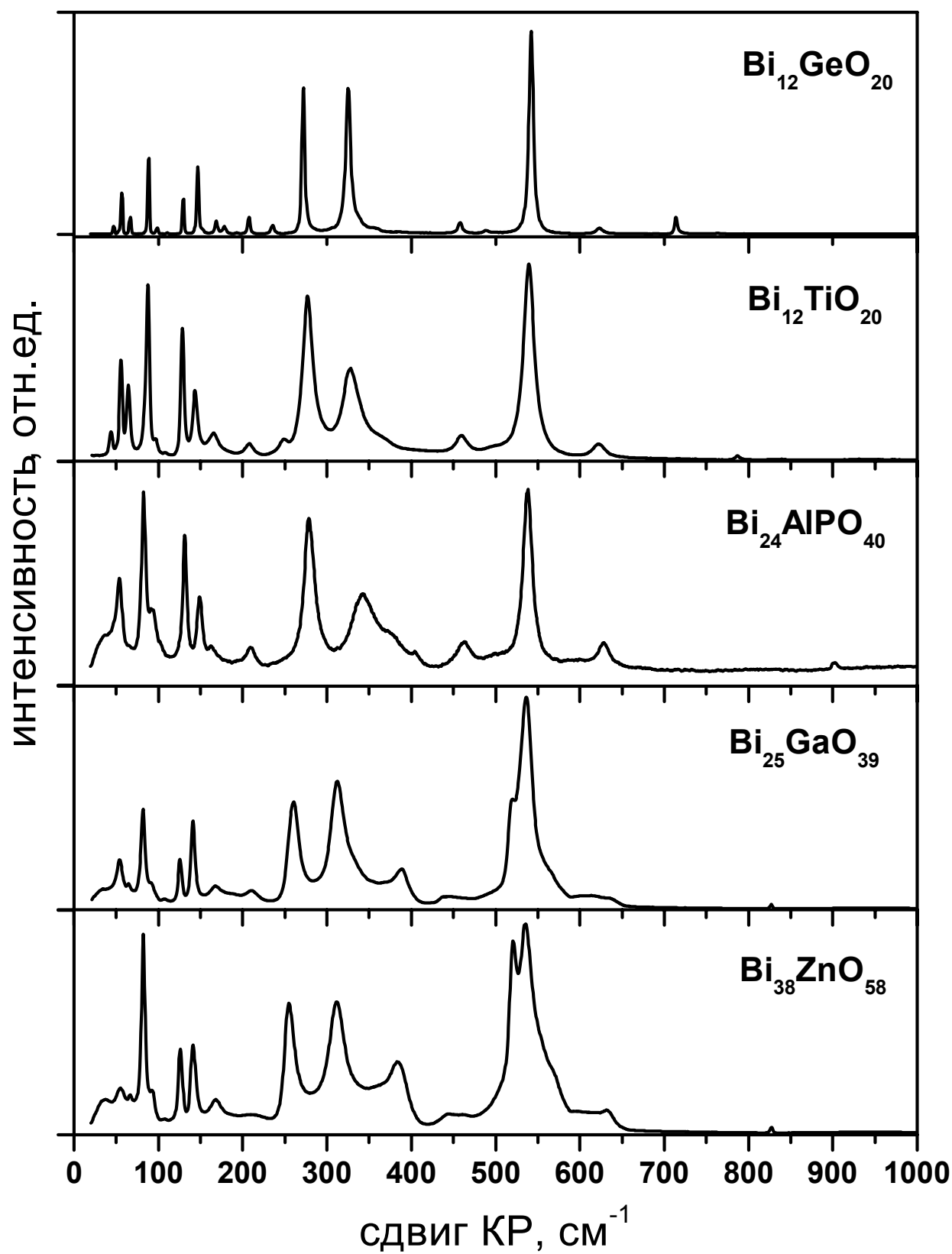
A^{3+} = Ga, Fe; B^{6+} = Mo, W

Фрагмент структуры $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$.*



* Radaev S.F., Simonov V.I., Kargin Yu.F., Skorikov V.M. // *Eur.J.Solid State Inorg.Chem.* 1992. T.29. p.383-392.

КР-спектры кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$, 77 К.



Положения (см⁻¹) линий в КР- спектрах силленитов

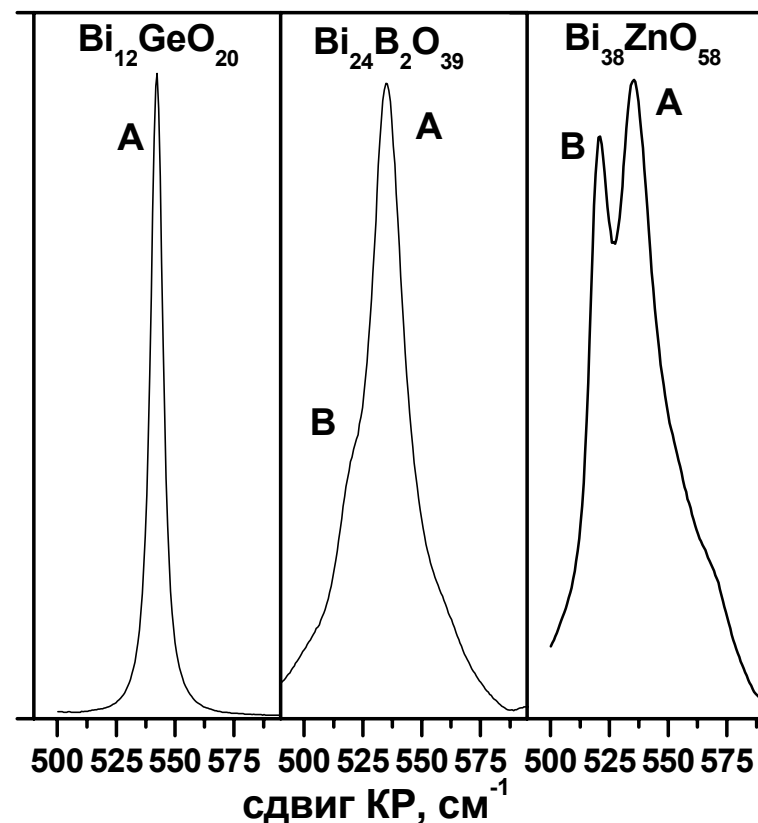
BSO	BGO	BTO	BAIPO	BGaPO	BFePO	BZnVO	BGaO	BFeO	BZnO	BTIO	γ-Bi ₂ O ₃	BBO	BPO	BVO	СИМ- метод	относение
10.100*	10.145	10.174	10.146	10.151	10.158	10.194	10.184	10.194	10.207	10.216	10.264	10.124	10.189	10.217		
44	47	47	41	41	40	38	36	37	38	38	38	35	42	46	T	
56	57	57	59	58	58	54	54	54	55	51	50	55	54	55	T	
65	67	66	68	67	68	64	65	65	67	67	63	63	64	65	E	
89	89	86	87,89	84,87	82,86	78,81	82,92	82,94	82,93	83,94	77,90	84	79,84	85	A	Bi-O(3)
99	99	97	101	102	102	-	107	102	108	106	114	96	98	112	E,T	
131	130	129	131	131	130	130	126	127	126	127	121	129	127	127	E,T	
148	147	145	148	148	147	147	141	141	141	144	145	142	147	146	A	Bi-O(1c)
171	169	166	162	162	161	165	167	168	169	170	173	157	155	165	A	Bi-O(2)
209	207	205	208	208	207	213	210	207	209	200	204	182	202	206	T	
249	236	224	-	-	-	-	256	256	252	244	-	218	247	250	E	
277	272	262	278	278	277	265	261	259	256	245	254	277	276	271	A	Bi-O(2)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	319		
328	325	319	342	343	343	322	312	313	311	308	307	344	346	342	A	Bi-O(1b)
-	-	-	-	-	-	-	325	343	359	324	-	-	-	-		
361	358	357	374	373	372	369	389	386	385	384	374	373	370	-	E	
-	-	-	403	404	398	-	-	-	-	-	-	395	-	-	T	
463	458	450	463	461	459	452	444	440	448	443	435	464	456	451	E	Bi-O(2)
495	488	486	499	499	-	498	488	515	499	488	-	-	-	493	F	
-	-	-	-	-	-	-	519	521	520	524	520	518	522	-	A	[BiO ₃ E]
544	542	535	538	537	536	535	536	536	536	534	-	535	530	539	A	Bi-O(1a)
-	-	-	-	-	-	-	565	564	559	563	568	557	591	584		
625	623	621	628	628	628	628	613	607	611	601	612	602	616	623	E	
-	-	-	-	-	-	-	635	645	632	622	-	631	-	-	E	[BiO ₃ E]
787	716	720	718, 903	902	902	794	-	730	-	-	-	852	901	781, 792	A	

* - параметр ячейки (Å).

Частоты (см⁻¹) колебаний [BO₃]³⁻-групп в
Bi₂₄B₂O₃₉, Bi₄B₂O₉ и BiBO₃

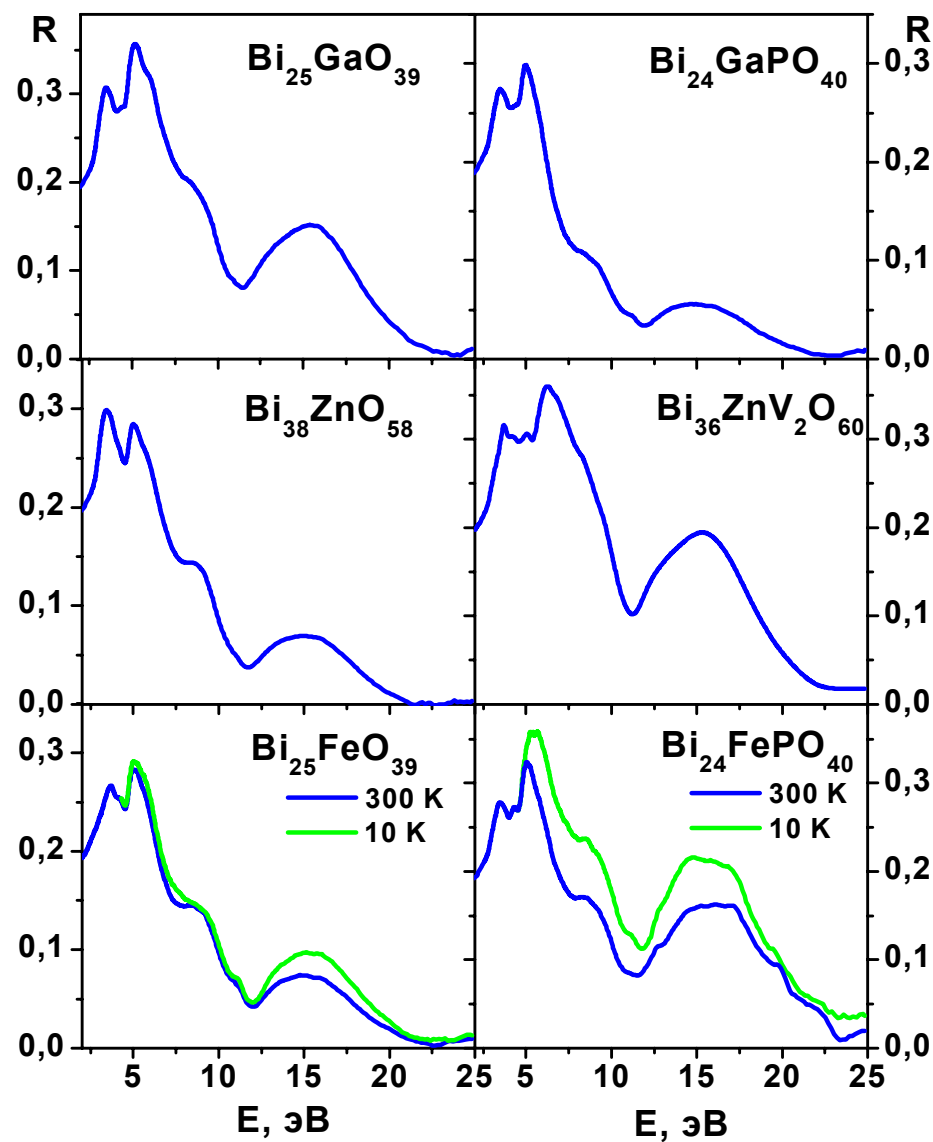
Bi ₂₄ B ₂ O ₃₉		Bi ₄ B ₂ O ₉		BiBO ₃		Тип колебания
КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	
696 723	698 722	682 715 728	681 717 737	714 722 742	716 - 744	γ(B ₍₃₎ -O)
853	-	- 896 908	885 893 908	934	928	ν _s (B ₍₃₎ -O)
1121 1201 1280	1116 - 1276	- 1149 1168 1214 1272 1315	1107 1149 1173 1207 1254 1309	1179 1202 1221	1178 1208 -	ν _{as} (B ₍₃₎ -O)
1398 1443	1406 -	1430 1472	- -	- -	- -	2γ

КР-спектры кристаллов с различными концентрациями [BiO₃]-групп (А -[BiO₅], (В -[BiO₃]).

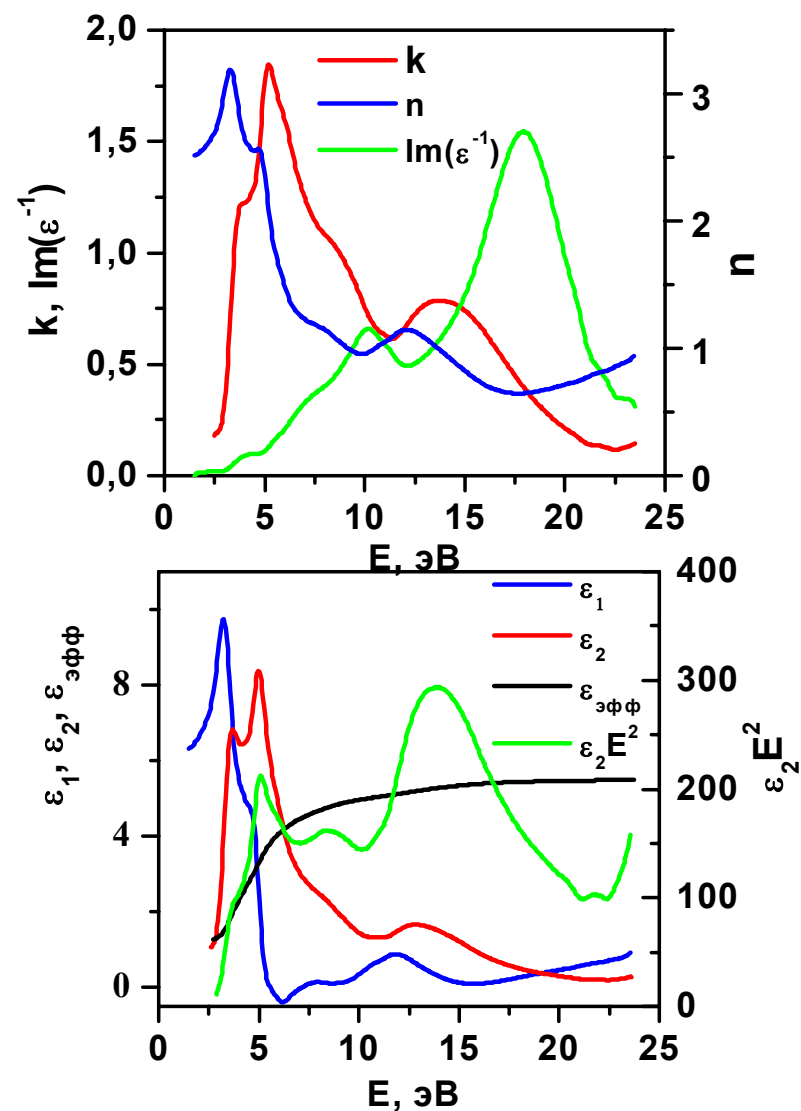


Межатомные расстояния (Å) Bi-O в кристаллах
Bi₂₄B₂O₃₉, Bi₃₆ZnV₂O₆₀, Bi₂₄AlPO₄₀, Bi₂₄GaPO₄₀ и Bi₁₂P_xO₂₀.

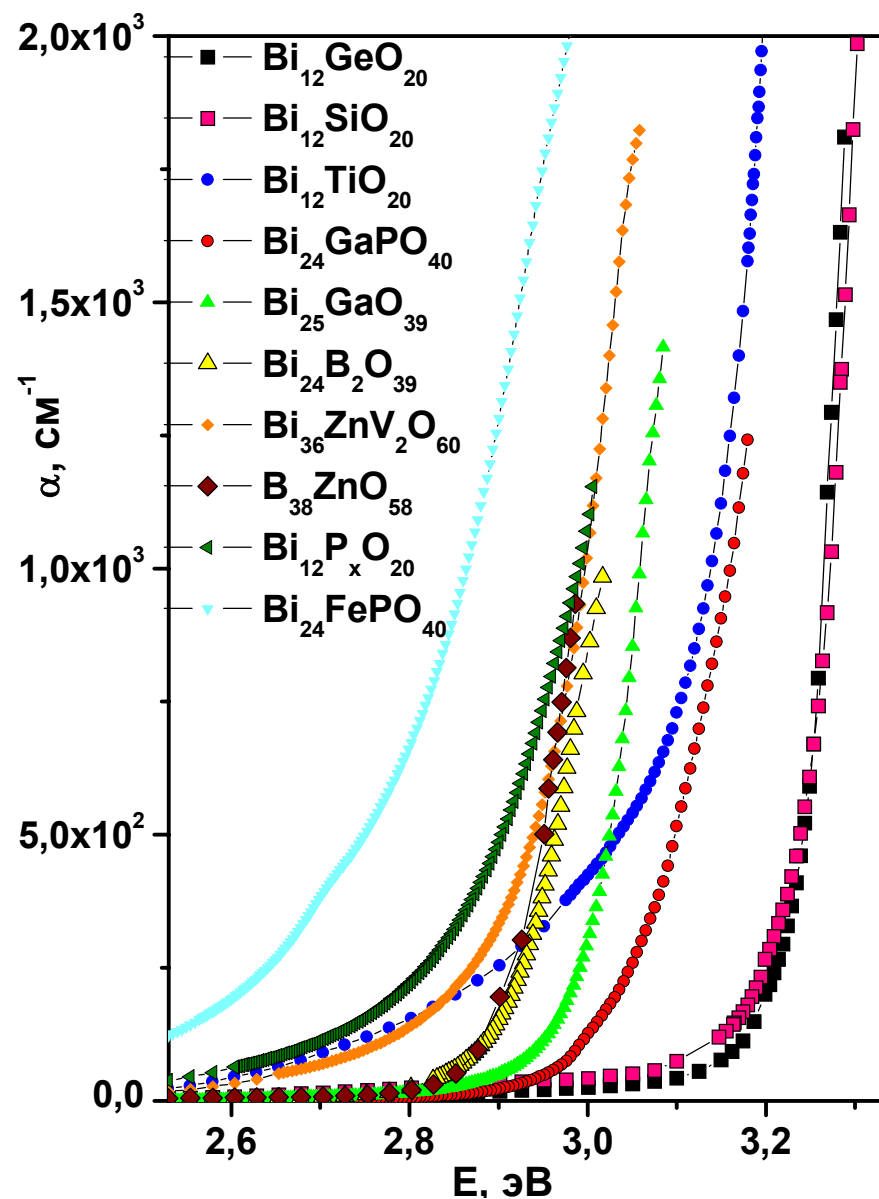
Соединение	Bi-O(1a)	Bi-O(1b)	Bi-O(1c)	Bi-O(2)	Bi-O(3)
Bi ₂₄ B ₂ O ₃₉	2,080	2,202	2,628	2.206	2,735
Bi ₁₂ P _x O ₂₀	2,092	2,199	2,611	2.211	2,744
Bi ₂₄ AlPO ₄₀	2,068	2,204	2,605	2.204	2,650
Bi ₂₄ GaPO ₄₀	2,073	2,205	2,608	2,206	2,712
Bi ₃₆ ZnV ₂ O ₆₀	2,078	2,231	2,612	2.218	2,806



Спектры отражения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$.



Спектральные зависимости $k(E)$, $n(E) - \text{Im}(\epsilon^{-1})$, $\epsilon_1(E)$, $\epsilon_2(E)$, $\epsilon_{\text{эфф}}(E)$ и $\rho \sim \epsilon_2 E^2$ кристаллов $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$.



Спектры поглощения кристаллов силленита в области края фундаментального поглощения

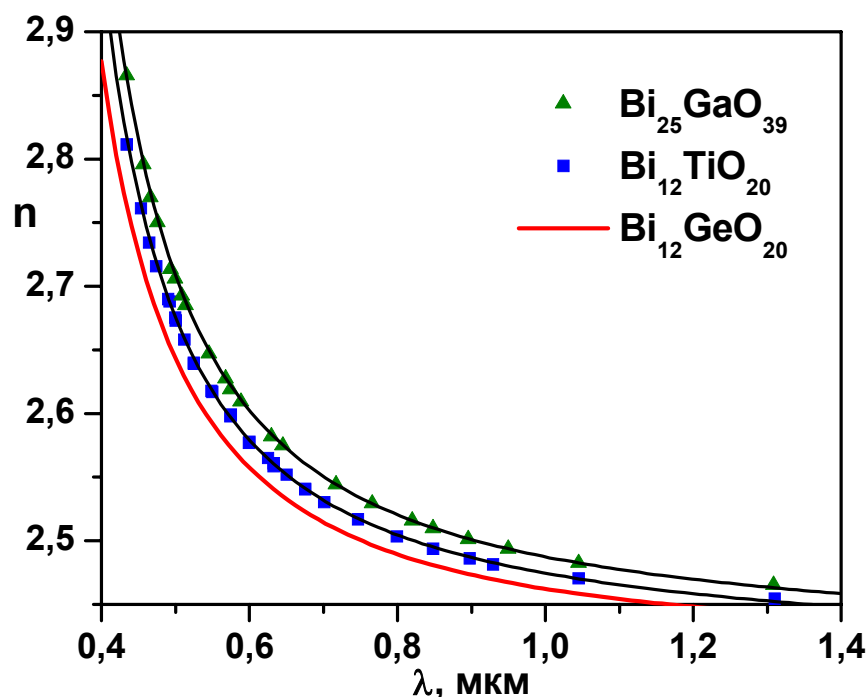
Концентрации $[\text{BiO}_4]$ - и $[\text{BiO}_3]$ -групп в кристаллах силленитов в соответствии со структурными моделями (см^{-3})

Соединение	$[\text{BiO}_4]$	$[\text{BiO}_3]$
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	нет	нет
$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	1.1×10^{21}	нет
$\text{Bi}_{24}\text{AlPO}_{40}$ $\text{Bi}_{24}\text{GaPO}_{40}$	два неэквивалентных $[\text{BiO}_5]$ -полиэдра	
$\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$	2.9×10^{21}	0.9×10^{21}
$\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$	3.8×10^{21}	1.3×10^{21}
$\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$	5.8×10^{21}	нет

В случае непрямого перехода, с учетом переходов на экситонные уровни $\alpha \sim (\hbar\nu - E_0)^{3/2}$, при $\hbar\nu > E_g$

$E_0 = 3.23$ эВ -	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$
3,08 -	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$
2,98 -	$\text{Bi}_{24}\text{AlPO}_{40}$, $\text{Bi}_{24}\text{GaPO}_{40}$
2,97 -	$\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$
2,90 -	$\text{Bi}_{36}\text{ZnV}_2\text{O}_{60}$
2,86 -	$\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$
2,85 -	$\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$
2,87 -	$\text{Bi}_{12}\text{P}_x\text{O}_{20}$

Дисперсия показателя преломления, T=300 К



Значения показателя преломления (n), электрооптического коэффициента (r_{41}) и электрооптической эффективности ($n^3 r_{41}$) для $\lambda=0.6328$ мкм

параметр соединение	n^*	r_{41}^{**} , пм/В	$n^3 r_{41}$, пм/В
$\text{Bi}_{36}\text{ZnV}_2\text{O}_{60}$	2,592	5,2	95
$\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$	2,587	5,2	90
$\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$	2,582	3,6	62
$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	2,562	5,7	95
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}^\diamond$	2.5476	3.7	61

* - погрешность измерения $n \pm 1.0 \times 10^{-3}$, ** - ошибка – 10%

\diamond - Чмырев В.И., Скориков В.М. // Неорганич. Материалы. 1983. Т.19.В.2. С.259.

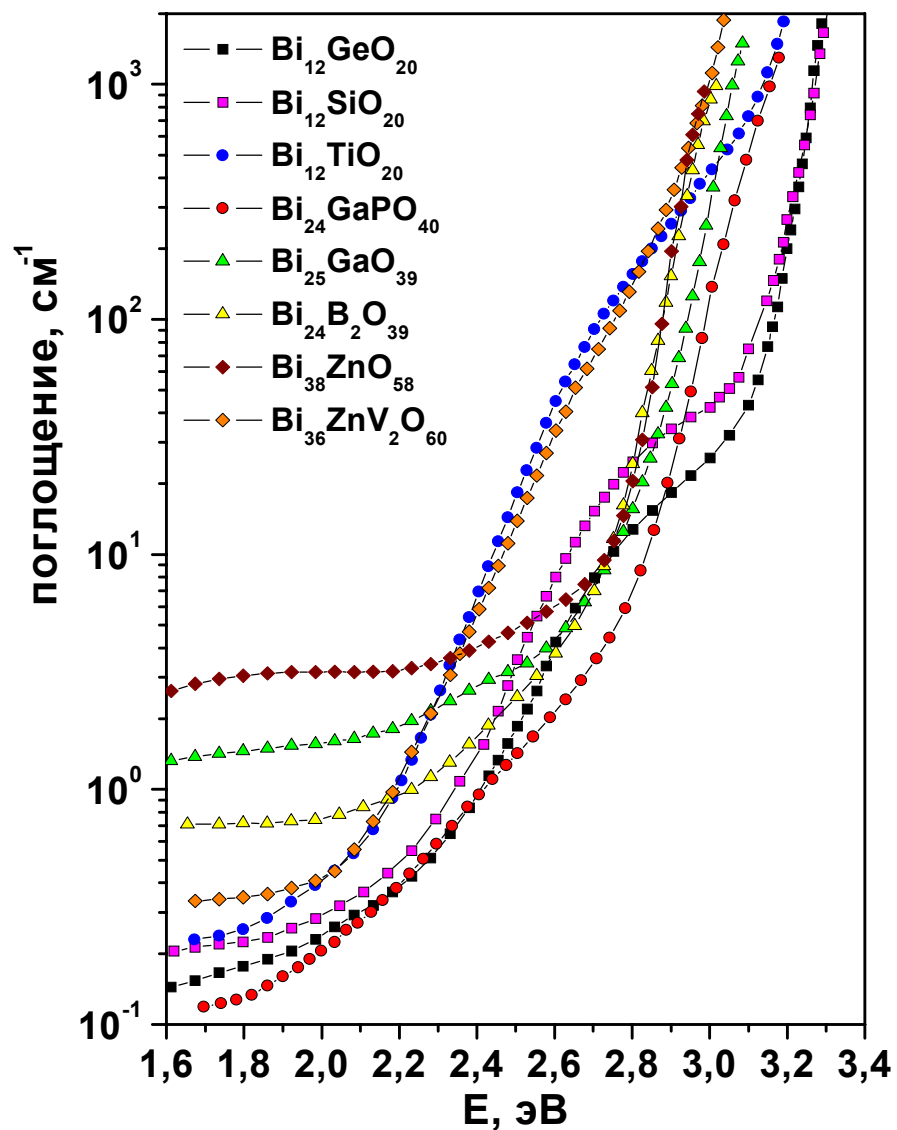
Расчетные параметры для описания дисперсии показателя преломления кристаллов в двухосциллятном приближении по формуле

$$\text{Кеттлера } n(\lambda) = \sqrt{A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{C\lambda}{\lambda^2 - \lambda_2^2}}.$$

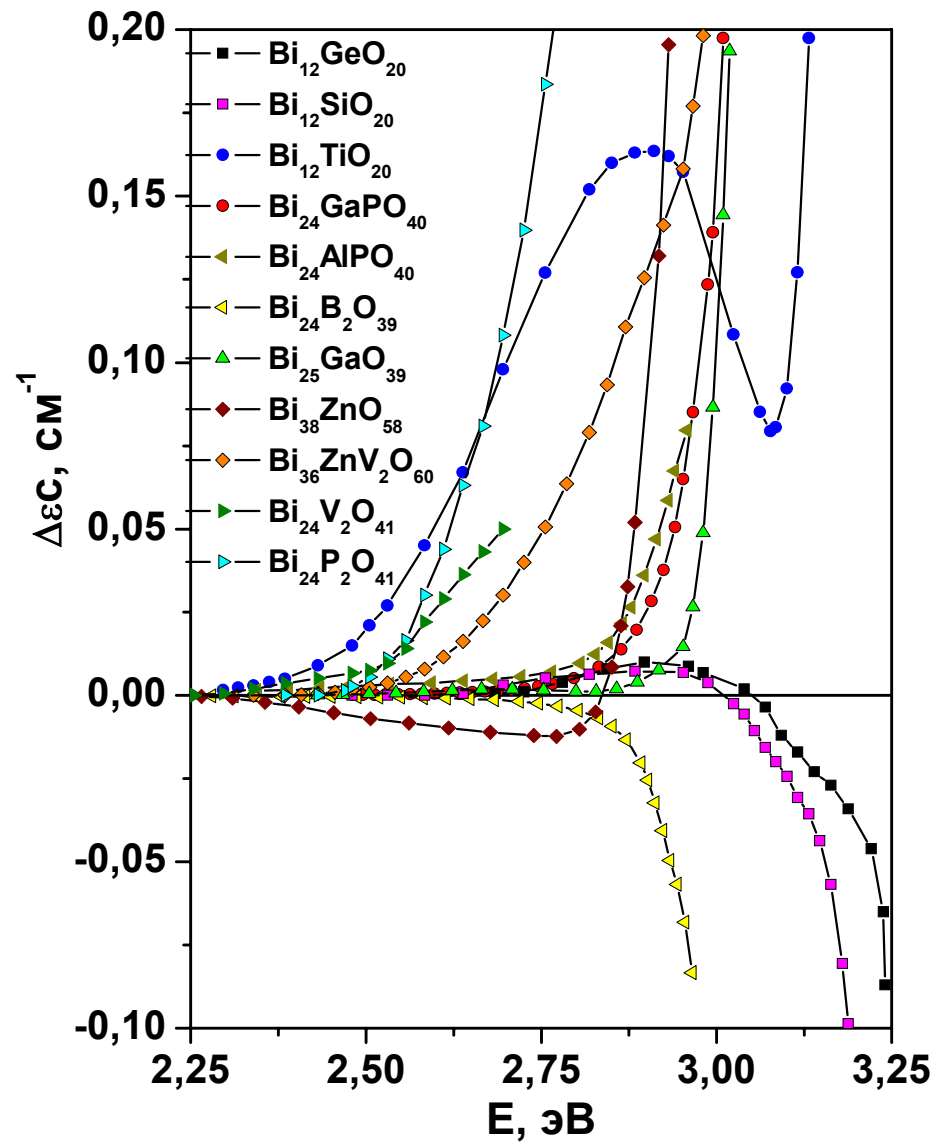
соединение	A	B	C	λ_1 , мкм (E_1 , эВ)	λ_2 , мкм (E_2 , эВ)
$\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$	2.0606	3.8175	$3.01 \cdot 10^{-2}$	0.255 (4,86)	0.415 (2.98)
$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	2,4402	3,3806	$4,92 \cdot 10^{-2}$	0,255 (4,86)	0,400 (3,10)
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}^*$	2.2863	3.4243	$8.36 \cdot 10^{-2}$	0.250 (0.496)	0.380 (3.26)

* - Вишневский В.Н. и др. // Физич. Электрон. 1978. № 16. С. 30

Оптические свойства кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$.

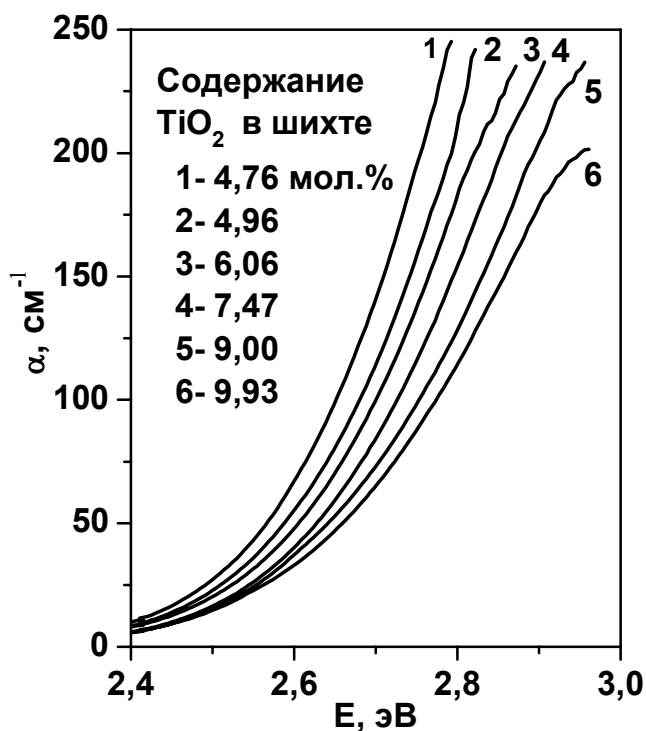


Спектры поглощения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$

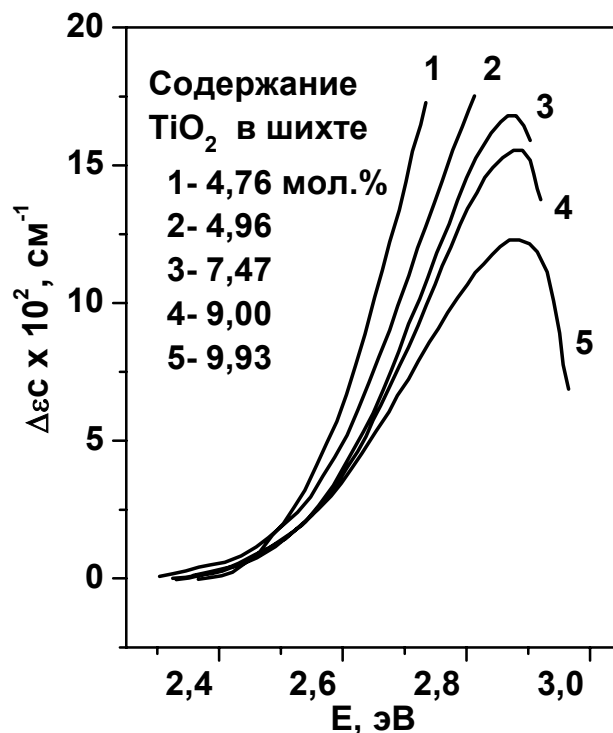


Спектры кругового дихроизма кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$

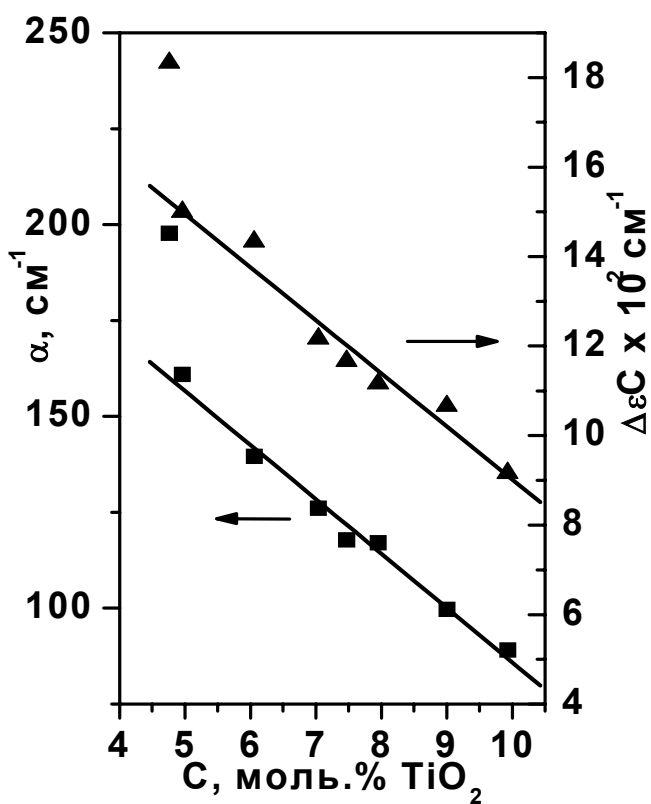
Влияние нестехиометрии по М-катиону на оптические свойства кристаллов



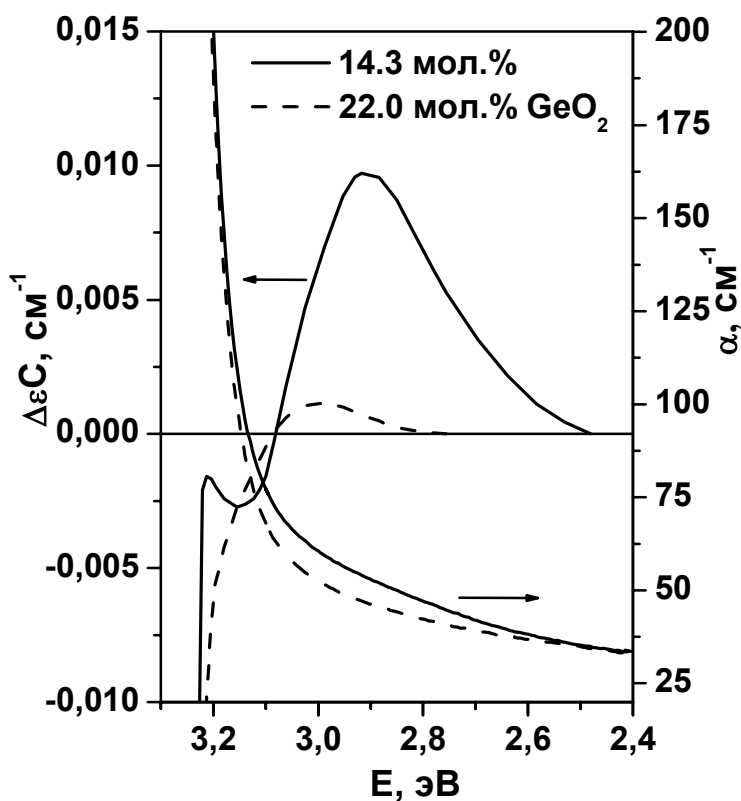
Спектры поглощения $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$



Спектры КД кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

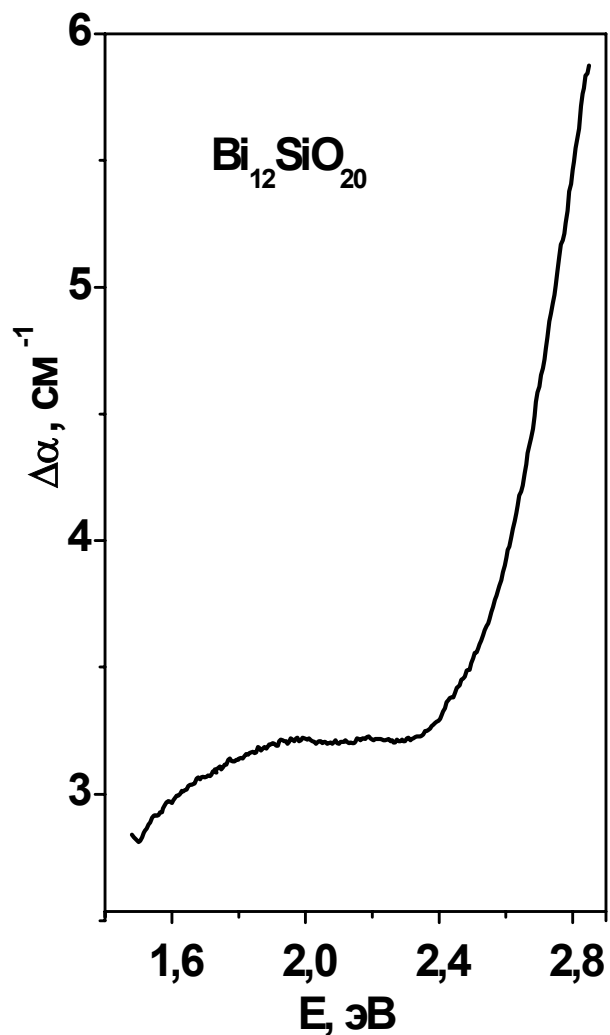


Зависимость коэффициента поглощения и величины КД $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ при $E=2,8$ эВ от концентрации TiO_2 в шихте

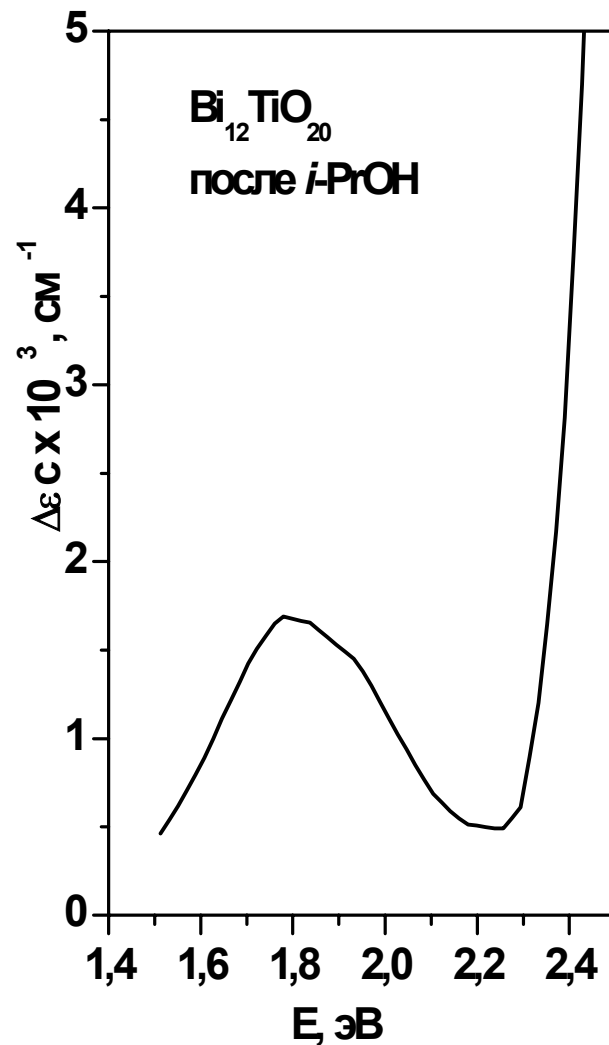


Спектры поглощения и КД кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, выращенных из шихты с различным содержанием GeO_2

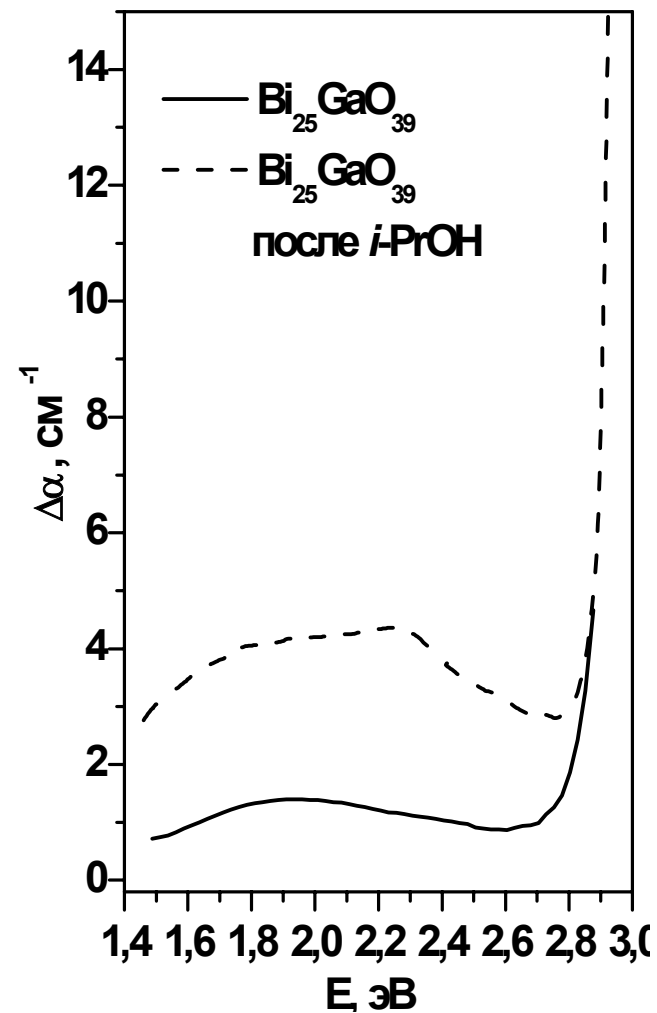
Свойства кристаллы силленитов с нестехиометрией по кислороду.



Спектр дополнительного поглощения обработанного $i\text{-PrOH}$ образца $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ относительно исходного

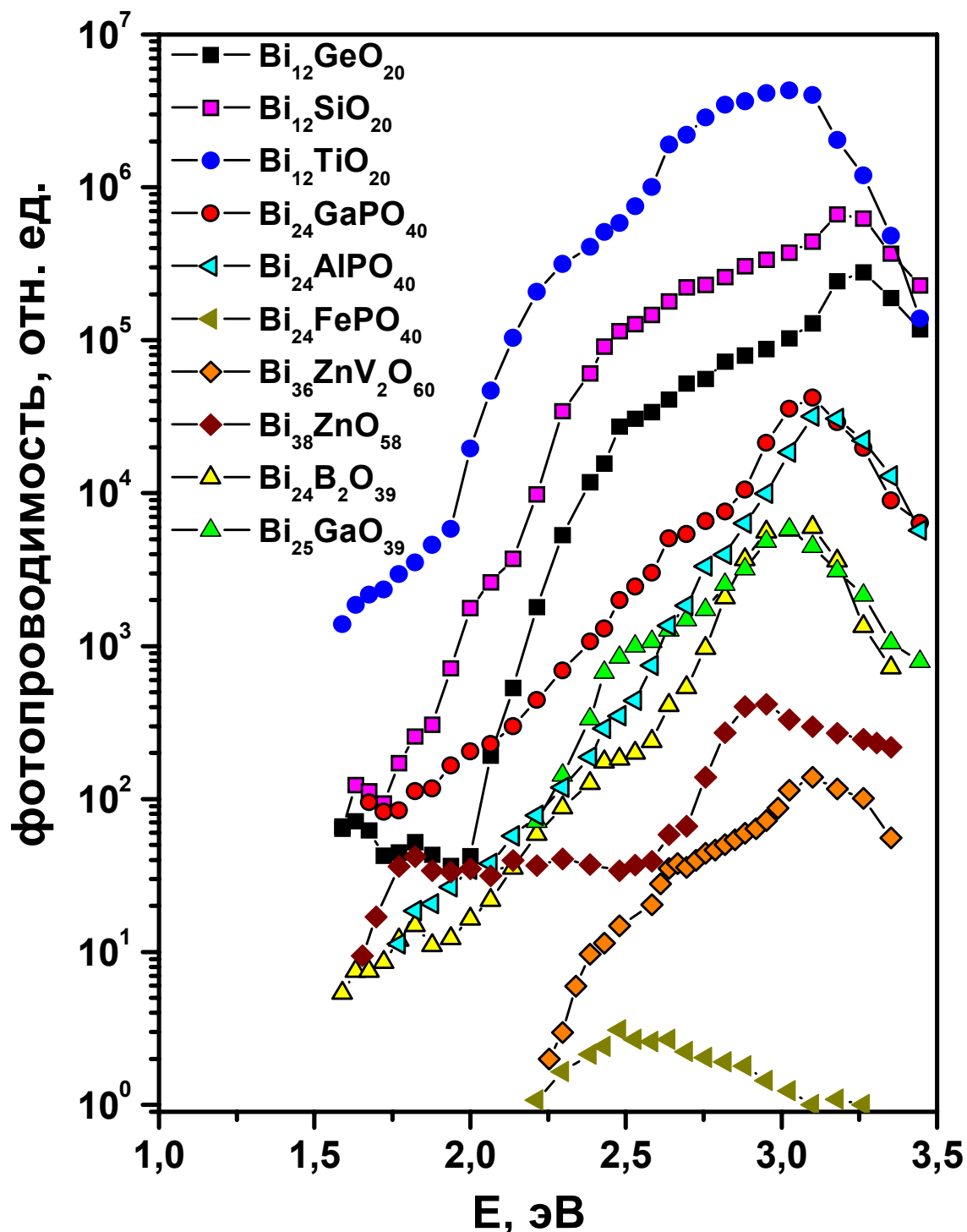


Спектр КД кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, обработанного $i\text{-PrOH}$



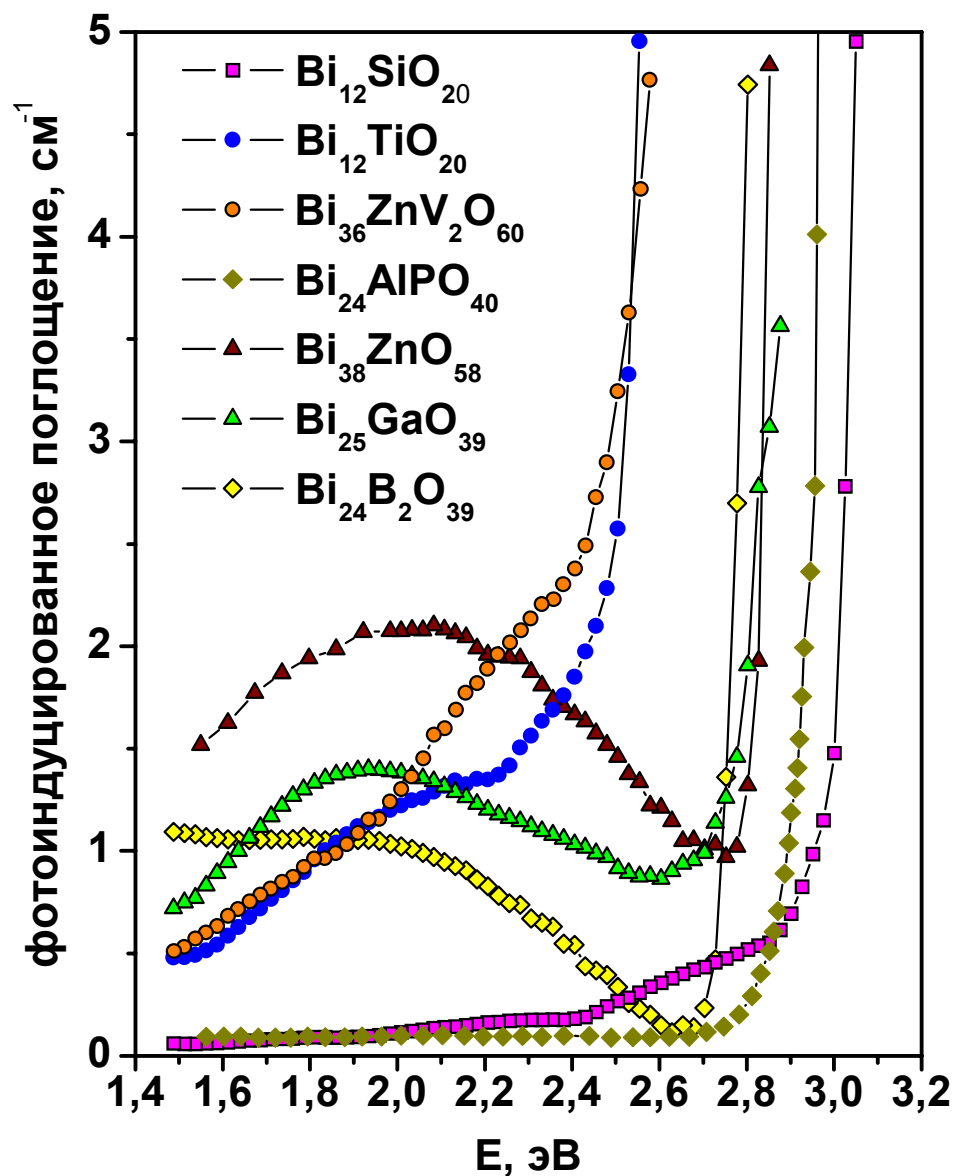
Спектр фотоиндуцированного поглощения $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ до и после обработки $i\text{-PrOH}$

Фотопроводимость кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$

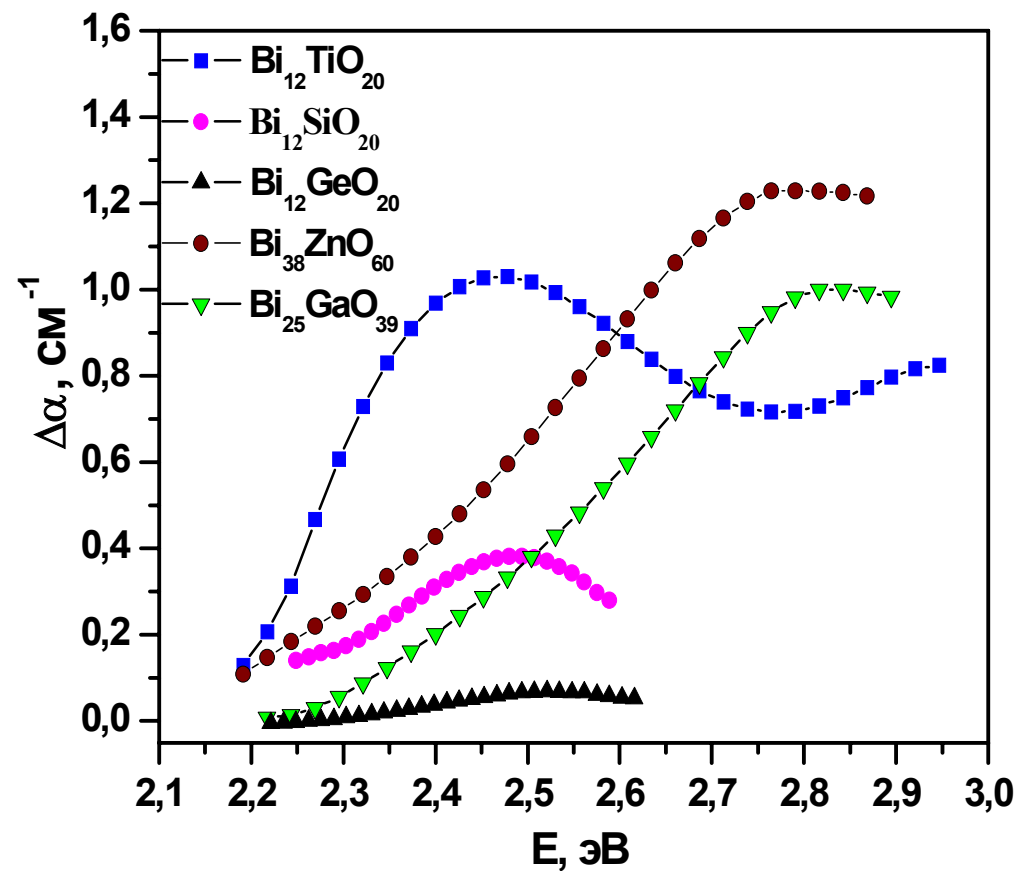


$\rho \sim 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ($\text{Bi}_{24}\text{AlPO}_{40}$, $\text{Bi}_{24}\text{GaPO}_{40}$)
 10^{-14} ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$)
 10^{-13} ($\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$)
 10^{-12} ($\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$)
 10^{-10} ($\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$)

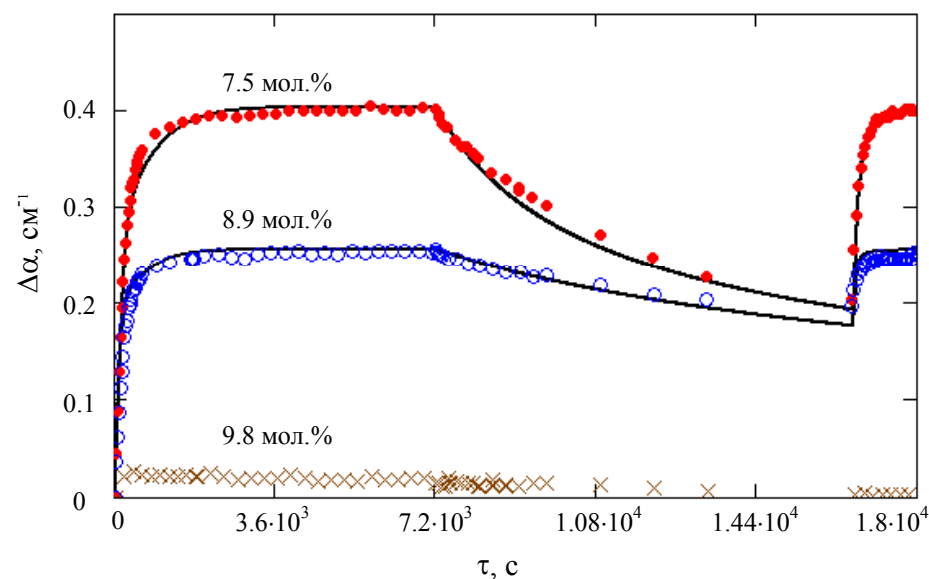
Фотохромные свойства кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$



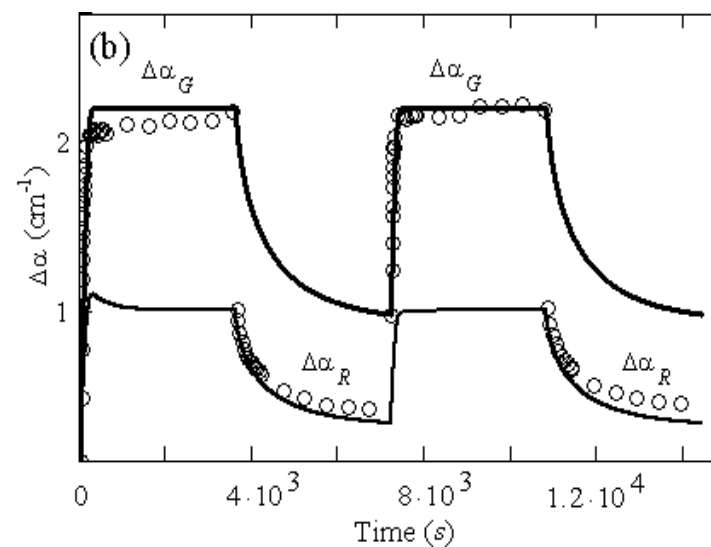
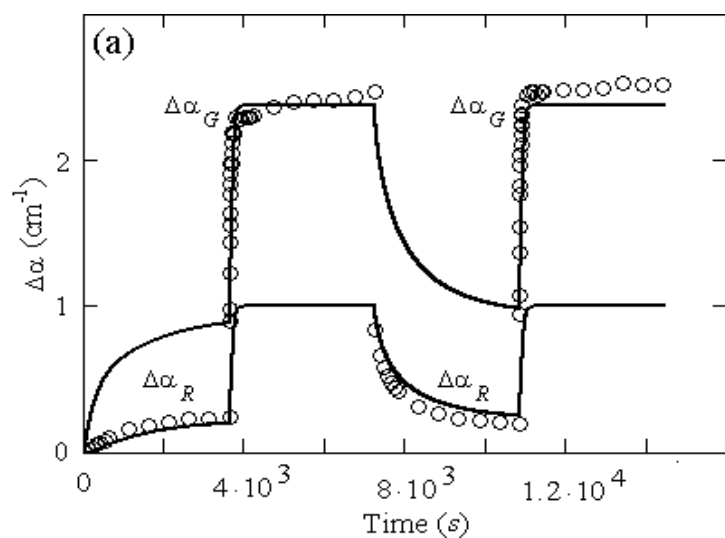
Спектры фотоиндуцированного поглощения



Спектр возбуждения ФХЭ, $T=300\text{ K}$, $E=2.1\text{ эВ}$

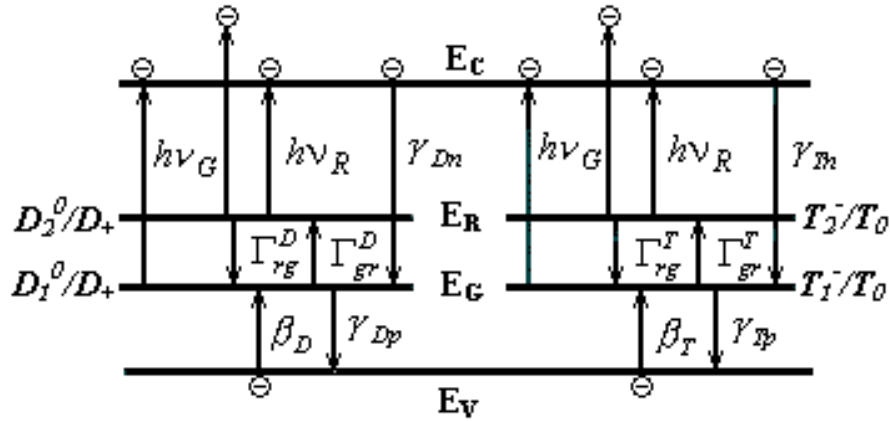


Кинетика фотоиндуцированного поглощения кристаллов ВТО при облучении некогерентным светом с $\lambda \approx 660$ нм, $I_0=48$ мВт/см².



Временная зависимость фотоиндуцированного поглощения для зеленого ($\Delta\alpha_G$) и красного ($\Delta\alpha_R$) света при двух циклах последовательной засветки кристалла светом с длинами волн $\lambda_G = 0.505$ мкм и $\lambda_R = 0.66$ мкм. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчетная кривая.

Зонная диаграмма двухцентровой модели.



$$N_D - N_{D1} - N_{D2} - M_{T1} - M_{T2} - n + p = 0, \quad (1)$$

В адиабатическом приближении, $dn/dt = 0$ и $dp/dt = 0$, и при предположении малой интенсивности света, когда $n, p \ll N_D, N_{D1}, N_{D2}, M_{T1}, M_{T2} \Rightarrow$

$$\frac{dN_{D1}}{dt} = \Gamma_{rg}^D N_{D2} - (\Gamma_{gr}^D - S_{Dg} I_G - \gamma_{Dp} p) N_{D1} + (\beta_D + \gamma_{Dn} n) (N_D - N_{D1} - N_{D2}), \quad (2)$$

$$\frac{dM_{T1}}{dt} = \Gamma_{rg}^T M_{T2} - (\Gamma_{gr}^T - S_{Tg} I_G - \gamma_{Tp} p) M_{T1} + (\beta_T + \gamma_{Tn} n) (M_T - M_{T1} - M_{T2}), \quad (3)$$

$$\frac{dM_{T2}}{dt} = \Gamma_{gr}^T M_{T1} - (\Gamma_{rg}^T - S_{Tg} I_G - S_{Tr} I_R) M_{T2}, \quad (4)$$

$$n = \frac{(S_{Dr} N_{D2} + S_{Tr} M_{T2}) I_R + [S_{Dg} (N_{D1} + N_{D2}) + S_{Tg} (M_{T1} + M_{T2})] I_G}{\gamma_{Dn} (N_D - N_{D1} - N_{D2}) + \gamma_{Tn} (M_T - M_{T1} - M_{T2})}, \quad (5)$$

$$p = \frac{\beta_D (N_D - N_{D1} - N_{D2}) + \beta_T (M_T - M_{T1} - M_{T2})}{\gamma_{Dp} N_{D1} + \gamma_{Tp} M_{T1}}, \quad (6)$$

$$\alpha_R = h\nu_R (S_{Dr} N_{D2} + S_{Tr} M_{T2}), \quad (7)$$

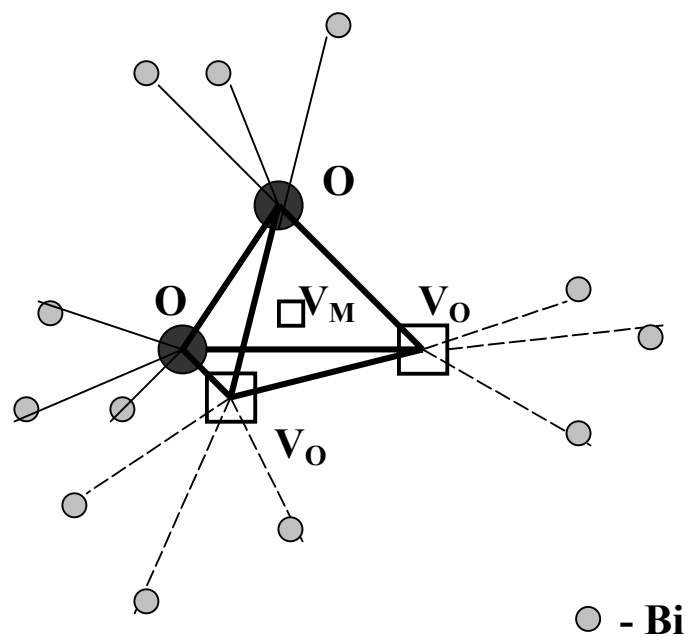
$$\alpha_G = h\nu_G [S_{Dg} (N_{D1} + N_{D2}) + S_{Tg} (M_{T1} + M_{T2})], \quad (8)$$

Расчетные параметры ловушечных центров в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, полученных из шихты с различным содержанием TiO_2

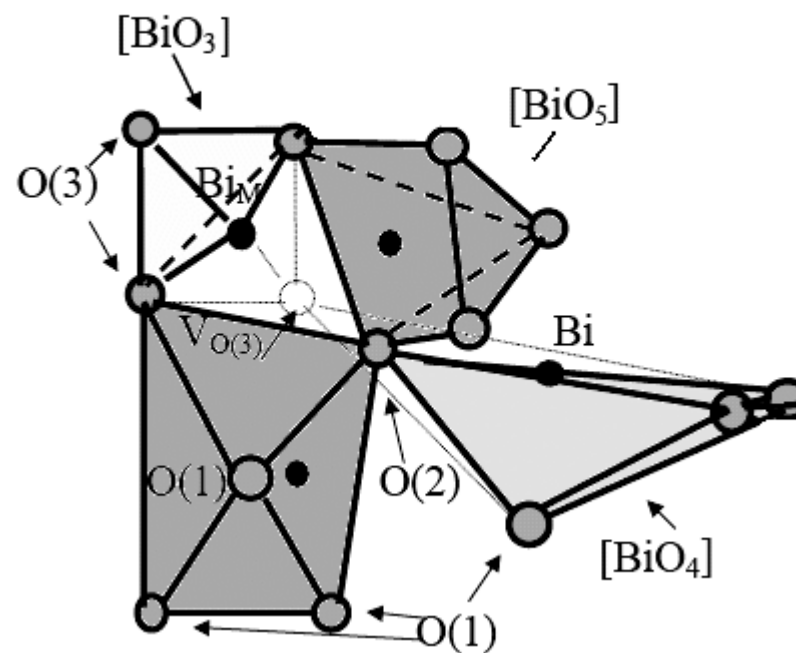
Содержание TiO_2 в шихте, мол. %	$M_T, \text{см}^{-3}$	$\beta_T, \text{с}^{-1}$
5.6	$2.5 \cdot 10^{19}$	$10.4 \cdot 10^{-6}$
7.8	$1.9 \cdot 10^{19}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$
9.8	$1.2 \cdot 10^{19}$	$0.4 \cdot 10^{-6}$

$$N_D = 8.2 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}, S_{Dr} = S_{Dg} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{Дж}, S_{Tr} = S_{Tg} = 5.6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{Дж}, \beta_D = 8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}, \gamma_{Dn} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}, \gamma_{Tn} = 3.7 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/\text{с}, \gamma_{Dp} = 2 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/\text{с}, \gamma_{Tp} = 16 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/\text{с}, \Gamma_{rg}^D = 8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}, \Gamma_{gr}^D = 5.76 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}, \Gamma_{rg}^T = 0.2 \text{ с}^{-1} \text{ и } \Gamma_{gr}^T = 0.148 \text{ с}^{-1}.$$

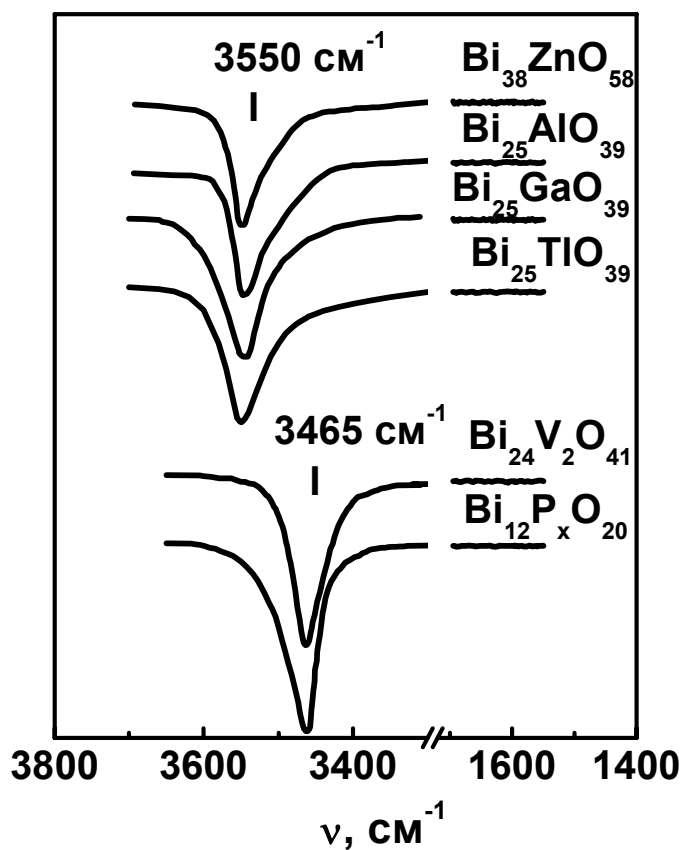
«Дефектный тетраэдр» $[V_M V_O V_O O_2]$,
 характерный для кристаллов
 $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}GeO_{20}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$



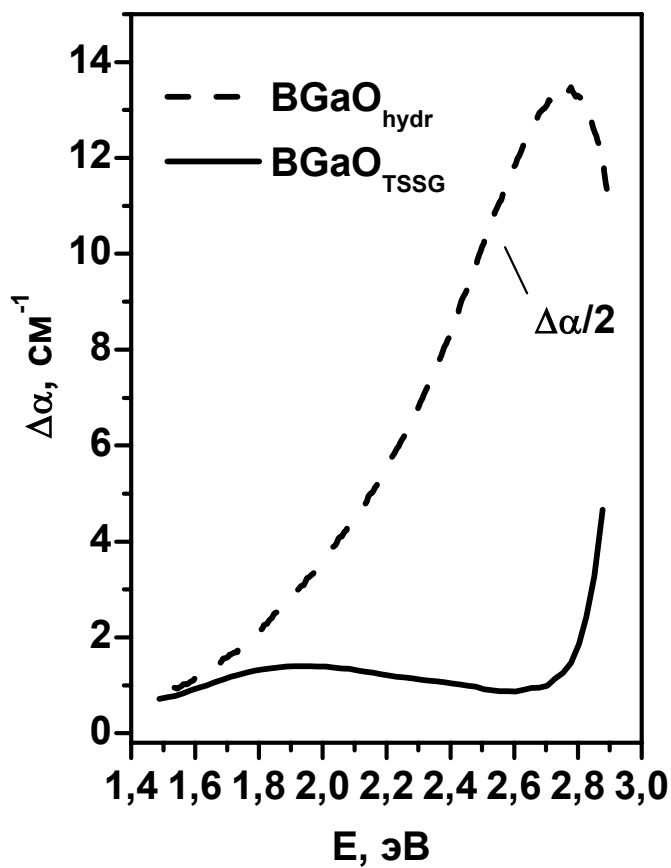
Фрагмент структуры силленита
 с $[BiO_3]$ - группой



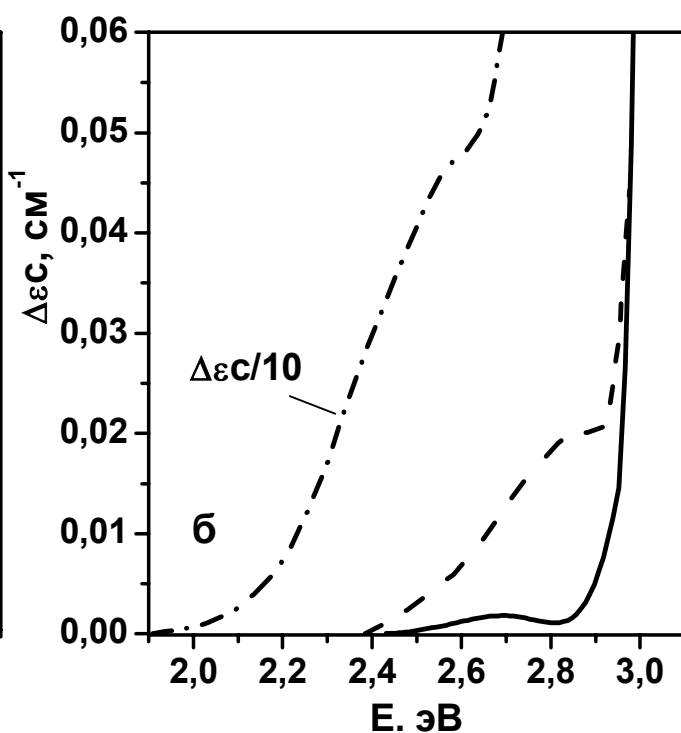
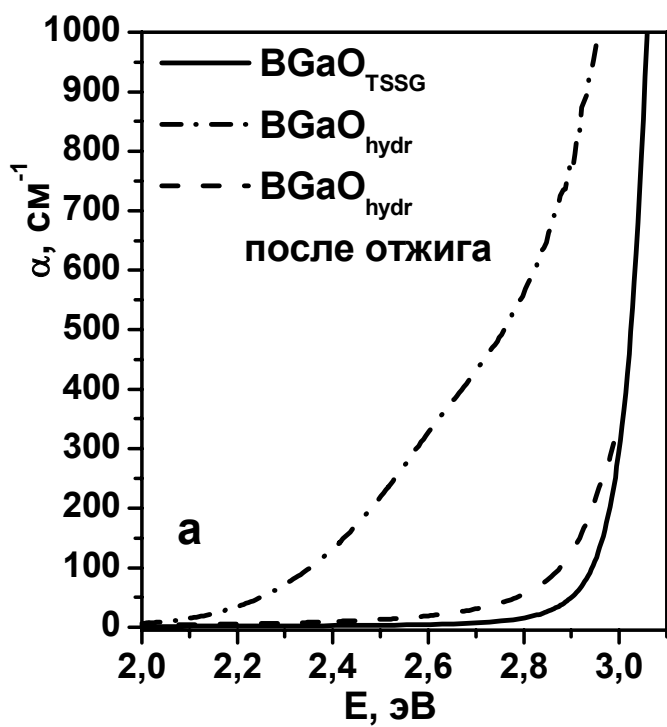
ИК-спектры кристаллов,
полученных в
гидротермальных условиях.



Спектры фотоиндуцированного
поглощения $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39 \text{ hydr}}$



Спектры поглощения (а) и КД (б) $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39 \text{ hydr}}$



Условия роста легированных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

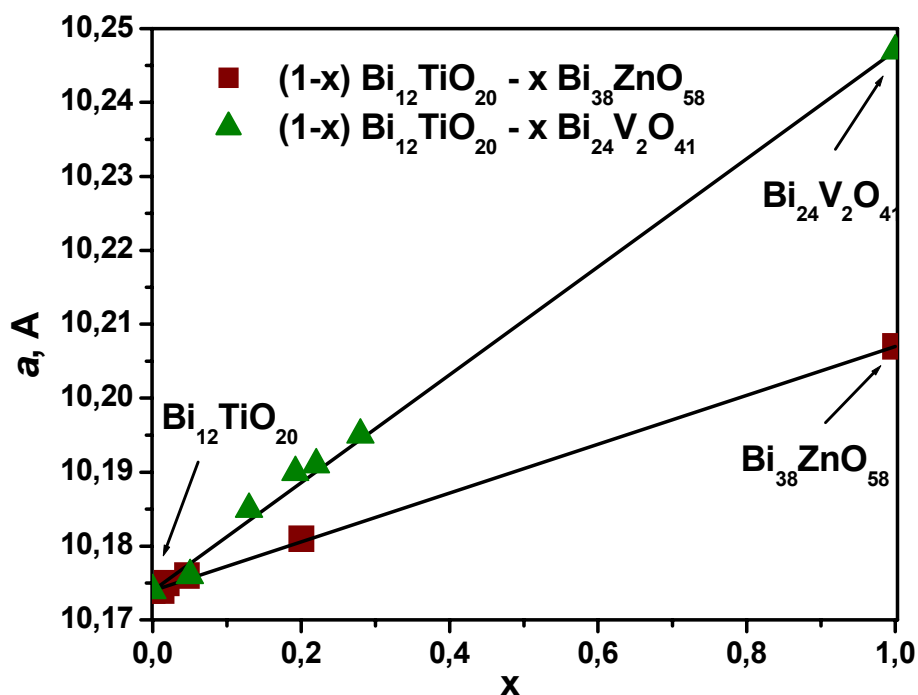
Легирующая добавка	$T_{\text{распл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{крист}}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{гом}}, \text{ч}$	$V_{\text{темп}}, ^\circ\text{C/ч}$	hkl	$\varnothing, l, \text{мм}$	$C_{\text{крист}}, \text{мас.}\%$	Эффективный коэффициент распределения примеси	Фазовый состав включений
ZnO	860	850	24	0	100 110	15, 40-60	0.009-0.15	0.4	ZnO, Pt , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
CdO	870	855	24	0,1	100	10, 55	0.05-0.1	0.1	$\delta^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$, Pt, (BiPtCdO)**
CuO	875	860	15	0	100 110	10-15, 40-65	0.03-0.3	0.9	CuO
Ni_2O_3	865	855	1	0,05	100	7-10, 30-40	0.0001-0.002	0.01	-
CaCO_3	870	860	50	0	100	10, 30-45	0.12	0.6	-
B_2O_3	850	840	20	0,1	100	10-20, 30-55	0.00003-0.00035	<0.005	-
Al_2O_3	880	865	25	0,1	100	14, 25	0.06-0.1	0.4	$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, Pt
Ga_2O_3	865	855	1	0,05	100	8-15, 20-30	0.1-0.2	0.8	$\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$, Pt
Co_2O_3	865	850	2	0,05	100	7-10, 20-40	0.0006-0.0025	0.2	CoO, Pt
Fe_2O_3	870	854	15	0	100	14-20, 35-50	0.06-0.18	0.3	BiFeO_3
Cr_2O_3	875	870	25	0,1	100	12-20, 40-55	0.001-0.02	1.8	-
Mn_2O_3	860	850	25	0,06	100	15-20, 35-50	0.01-0.6	1.6	-
Nb_2O_5	870	860	24	0	100	10-20, 35-45	0.01-0.2	1.4	-
V_2O_5	870	860	12	0,1	100 110	15-25, 40	0.09-0.5	1.5	$\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{41}$, $\delta^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$
BiPO_4	880	865	24	0,1	100	10-20, 35-50	0.007-0.25	0.4	$\text{Bi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$, Pt

$T_{\text{распл}}$ – температура расплава; $T_{\text{крист}}$ – температура кристаллизации; $\tau_{\text{гом}}$ – время гомогенизации; $V_{\text{темп}}$ – скорость снижения температуры; hkl – направление роста; \varnothing, l – диаметр и длина кристаллов, $C_{\text{крист}}$ – концентрация легирующего элемента в кристалле, ** -установить состав не удалось.

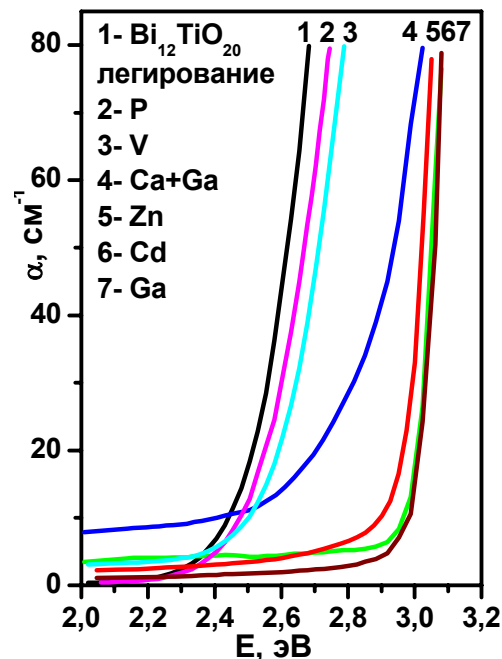
Рентгеновская и пикнометрическая плотности легированных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

Легировующий элемент, M	x	Рентгеновская плотность, г/см ³		Пикнометрическая плотность, г/см ³
		$\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{20}$	$\text{Bi}_{12-x}\text{M}_x\text{TiO}_{20}$	
Mn	0,057	9,05	9,02	9.079 ±0.006
	0,136	9,07	9,00	9.079 ±0.006
	0,190	9,07	8,97	9.076 ±0.006
Zn	0,022	M=Zn _{1/3} Bi _{2/3}	M=Zn	9.08±0.01
		9,08	9.07	
Cd	0,013	9,07	9.06	9.07±0.01
Ca	0.086	9.10	9.05	9.08±0.01
Cu	0.058	9.10	9.08	9.079 ±0.006
Fe	0.070 0,092	M=Fe _{1/2} Bi _{1/2}	M=Fe	9.08±0.01 9.09±0.01
		9,09	9.07	
		9,10	9,02	
Ga	0,041	9,08	9.06	9.08±0.01
V	0,14 0,28	M=V _{1/2} Bi _{1/2}	M=V	9,05±0.01 9,02±0.01
		9,07	9,04	
		9,08	8,87	

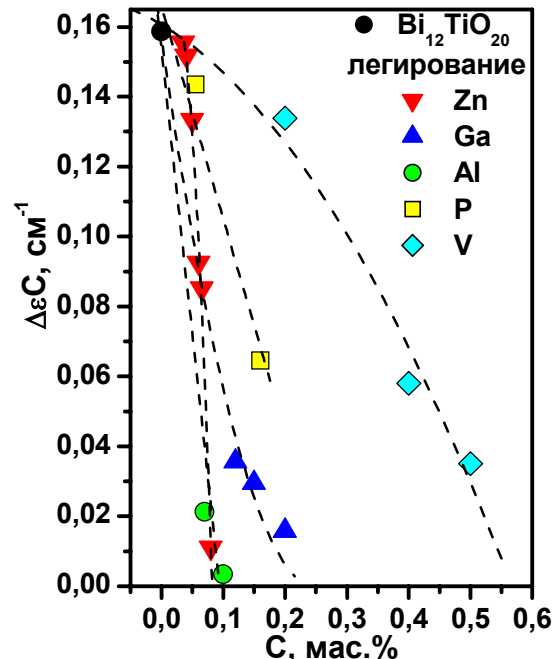
Зависимость параметра элементарной ячейки a кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}<\text{Zn}>$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}<\text{V}>$ от концентрации легирующей примеси.



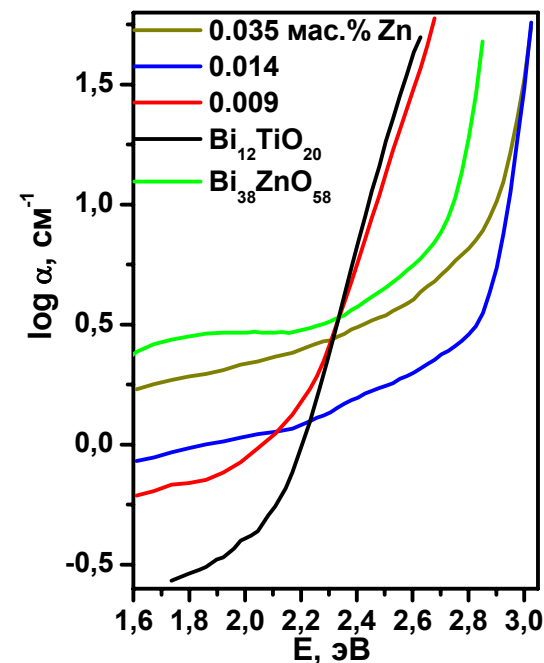
Изменение спектроскопических свойств $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ в результате легирования



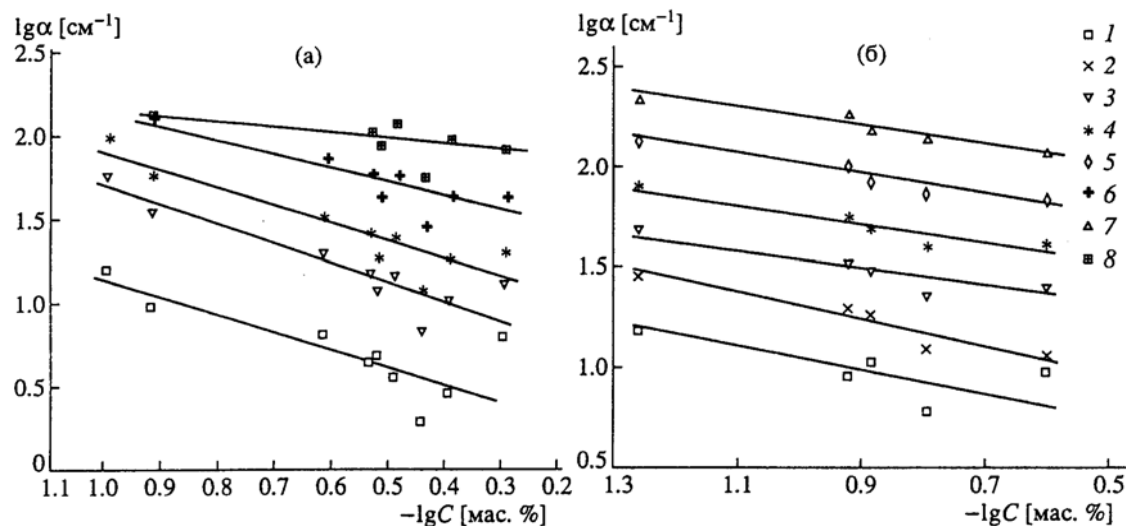
Спектры поглощения легированных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$



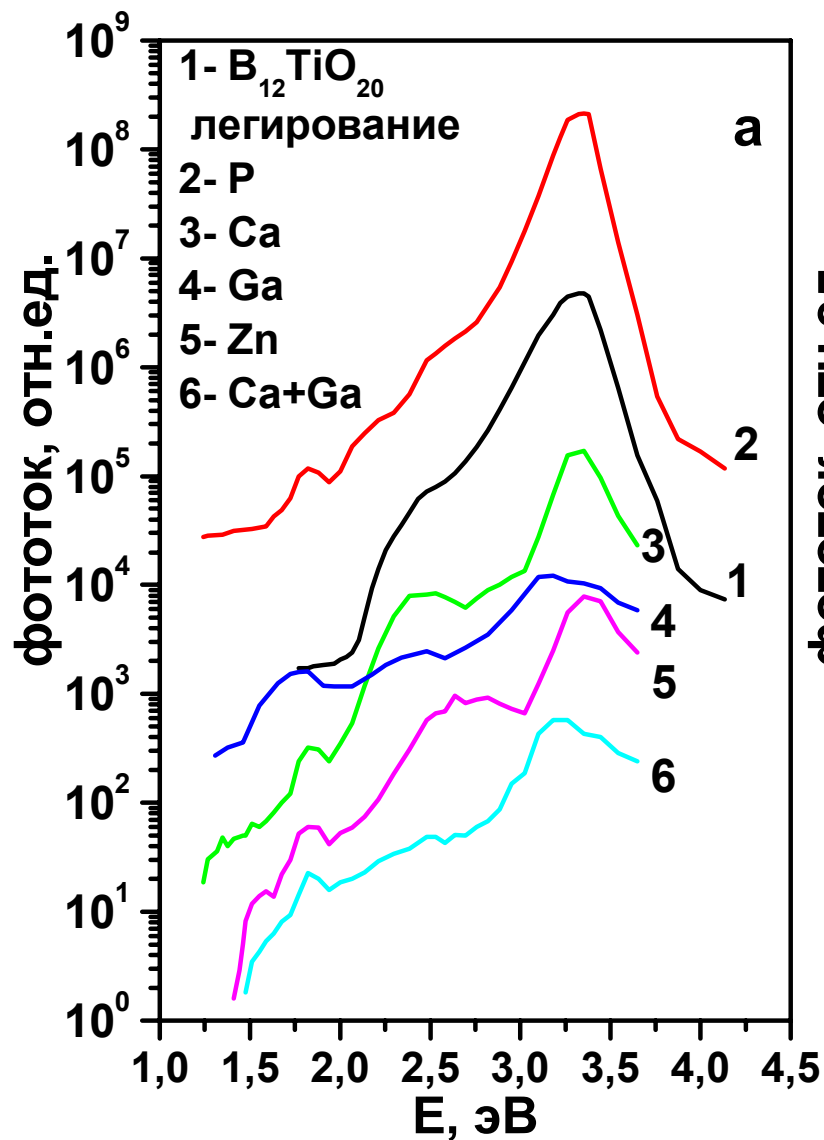
Зависимость величины КД от концентрации примеси, $\lambda=0,44$ мкм



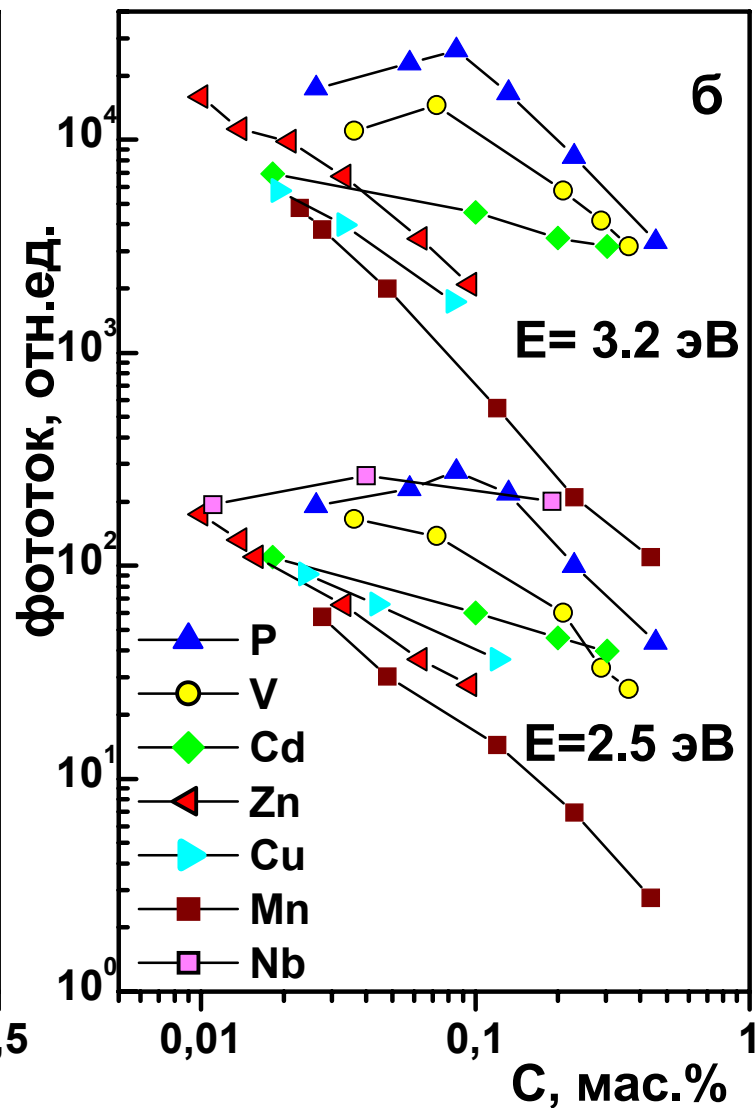
Спектры поглощения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}<\text{Zn}>$



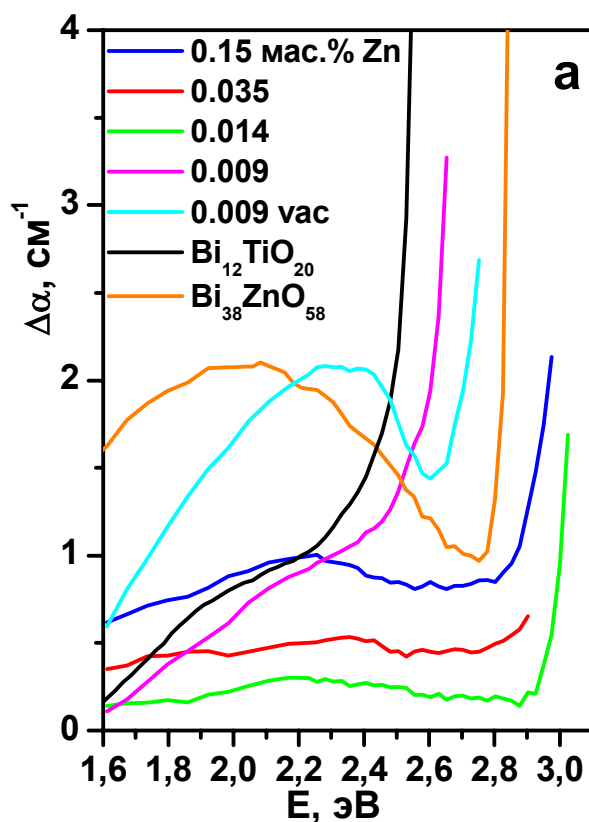
Концентрационные зависимости коэффициента поглощения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}<\text{V}>$ (а) и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}<\text{P}>$ (б) для энергий 2.41 (1), 2.48 (2), 2.54 (3), 2.60 (4), 2.68 (5), 2.70 (6), 2.76 (6) и 2.80 эВ (8).



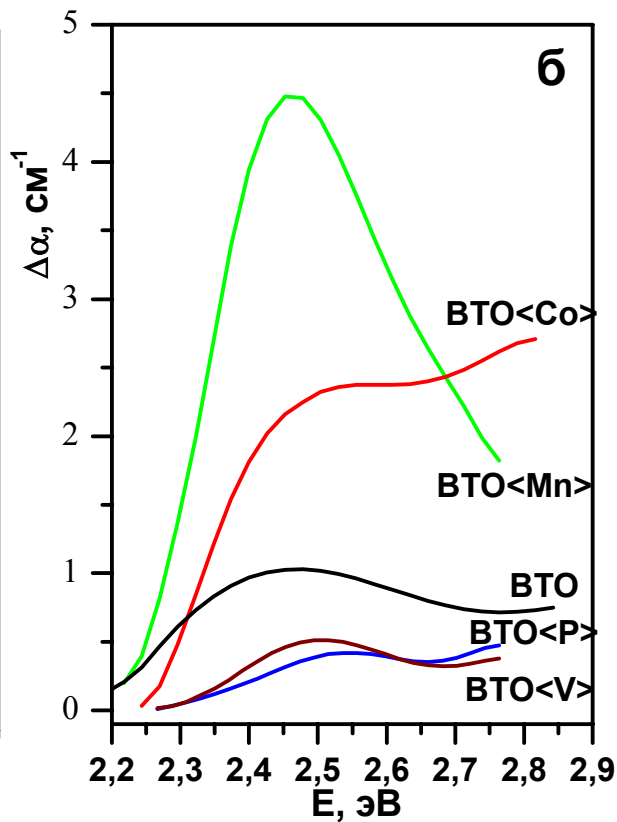
Спектральная зависимость фототока кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$



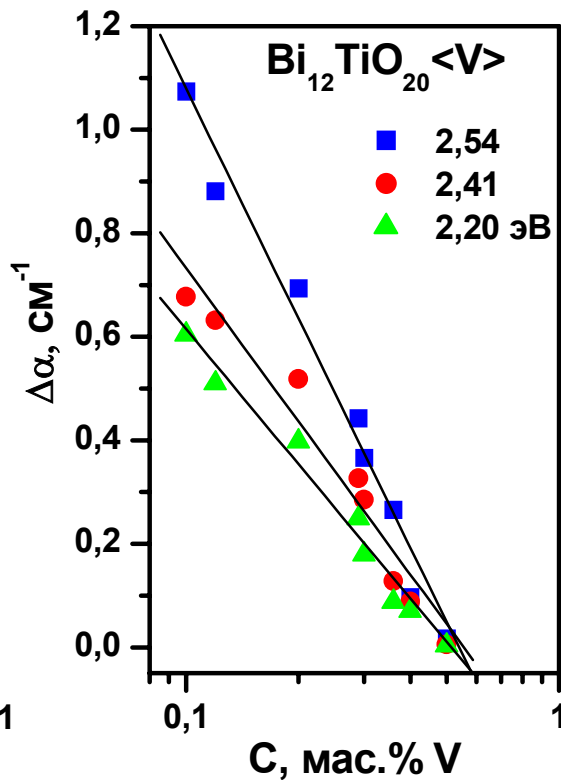
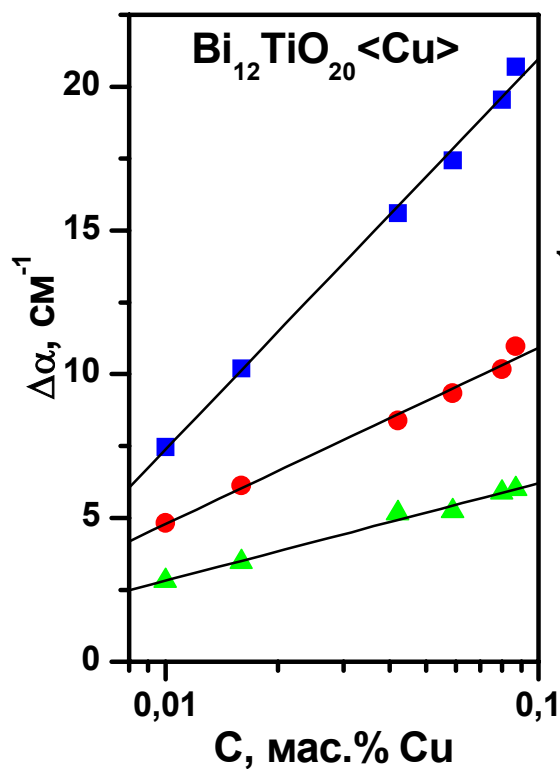
Зависимость фототока от концентрации легирующей примеси в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ для $\lambda=2.5$ и 3.2 эВ



Спектры фотоиндуцированного поглощения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}<\text{Zn}>$ и $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$



Спектр возбуждения ФХЭ в легированных кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) для $\lambda=0.59$ мкм при $T=300$ К



Концентрационные зависимости величины фотоиндуцированного поглощения в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}<\text{Cu}>$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}<\text{V}>$

**Положения полос в спектрах поглощения, КД, и МКД
кристаллов силленитов**

Ион	Переход	Эксперимент	Расчет	Расчетные параметры
Cr⁵⁺ (d¹)	²E→²T₂ ²E→²T₁**	10000 20800	-	-
Cr⁴⁺ (d²)	³A₂→¹E ³T₂ ¹A₁ ³T₁(F) ¹T₂ ¹T₁ ³T₁(P)	- 8670 - 12157 14700 - 18600	6843* 8000 11843* 12144 14737 16560* 18655	Dq= -800 см⁻¹, B= 400 см⁻¹, C/B= 4.7
Mn⁵⁺ (d²)	³A₂→¹E ³T₂ ¹A₁ ³T₁(F) ¹T₂ ¹T₁ ³T₁(P)	7994 10240 12050 12000-16000 - 18800 -	7203 10100 12736 14330 17203* 19130 22850*	Dq=-1010 см⁻¹, B=430 см⁻¹, C/B=4,5
Mn⁴⁺ (d³)	⁴T₁→⁴T₂ ⁴A₂ ⁴T₁	9500-13000 20800 23600	9550 21050 23200	Dq=-1150 см⁻¹, B=960 см⁻¹
Fe³⁺ (d⁵)	⁶A₁→⁴T₁(G) ⁴T₂(G) ⁴E, ⁴A₁ ⁴T₂(D) ⁴T₁(P)	13800 16250 19800 20600 21980	-	-
Fe²⁺ (d⁶)	⁵E₂→⁵T₂	8000	-	-
Co²⁺ (d⁷)	⁴A₂→⁴T₂ ⁴T₁(F) ⁴T₁(P)	4550* 6060, 7230, 7350 14600, 15740, 16800	4500* 7660 15600	Dq= 450 см⁻¹, B= 650 см⁻¹
Ni²⁺ (d⁸)	³T₁→³T₂(F) ³A₂ ¹T₂, ¹E ³T₁(P)	4200 8475, 8850, 9225 12900* 14300, 15500, 16800	4130 8980 12450*, 13030* 15900	Dq= 485 см⁻¹, B= 780 см⁻¹, C/B = 4.8
Cu²⁺ (d⁹)	²T₂→²E	6800	-	-

* - полоса малой интенсивности, ** - переход с переносом заряда



ВЫВОДЫ

1. Проведены синтез и комплексное исследование монокристаллов со структурой типа силленита состава $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$ (М - Zn, В, Ga, Fe, Тl, Si, Ge, Ti, Cr, Mn, Р, V), $\text{Bi}_{24}\text{MPO}_{40}$ (М - Al, Ga, Fe), $\text{Bi}_{38}\text{ZnV}_2\text{O}_{60}$ и твердых растворов на их основе, что позволило установить закономерности изменения спектральных зависимостей величин коэффициента поглощения, показателя преломления, кругового дихроизма, фотоиндуцированного поглощения, фотопроводимости, темнового сопротивления этих соединений при вариации их катионного состава, кислородной нестехиометрии и условий синтеза. Тем самым развито направление исследований, позволяющее с помощью корреляционных зависимостей “состав-структура-свойства” создать научные основы технологии получения материалов с заданными функциональными характеристиками.

2. В результате изучения КР- спектров монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$ (где М - Zn, В, Ga, Fe, Тl, Р, V, ZnV, AlP, GaP, FeP) и $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ установлены закономерности изменения частот колебаний в спектрах кристаллов с M^{2+} , M^{3+} или M^{5+} катионами, что позволило разработать эффективный подход для выявления особенностей атомного строения кристаллов силленитов различного состава ($\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$, $\text{Bi}_{36}\text{ZnV}_2\text{O}_{60}$, $\text{Bi}_{24}\text{AlPO}_{40}$, $\text{Bi}_{24}\text{GaPO}_{40}$ и $\text{Bi}_{12}\text{P}_x\text{O}_{20}$), не изученных рентгеноструктурными методами.

3. Установлена определяющая роль висмут кислородных $[\text{BiO}_5]$ полиэдров кристаллической решетки силленитов в формировании электронной структуры кристаллов в спектральном диапазоне $E < 25$ эВ. Показано, что искажение висмут кислородного каркаса силленитов (появление $[\text{BiO}_3]$ и $[\text{BiO}_4]$ полиэдров), обусловленное структурными особенностями кристаллов различного состава, приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, сказывается на ходе кривой дисперсии показателя преломления, сдвиге края фундаментального поглощения и положения максимума фотопроводимости до 0.4 эВ.

4. Впервые установлена природа оптических центров, определяющих спектроскопические свойства кристаллов силленитов в диапазоне 1.5 – 3.0 эВ. Показано, что оптические центры связаны со структурно обусловленными дефектами кристаллических решеток силленитов – «изолированной» кислородной вакансией и сложным дефектным центром, состоящим из М-вакансии и двух вакансий по кислороду. Предложена двухцентровая модель, описывающая кинетику фотоиндуцированного поглощения кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, с учетом возможности внутрицентровых переходов между уровнями, отвечающими каждому из центров.

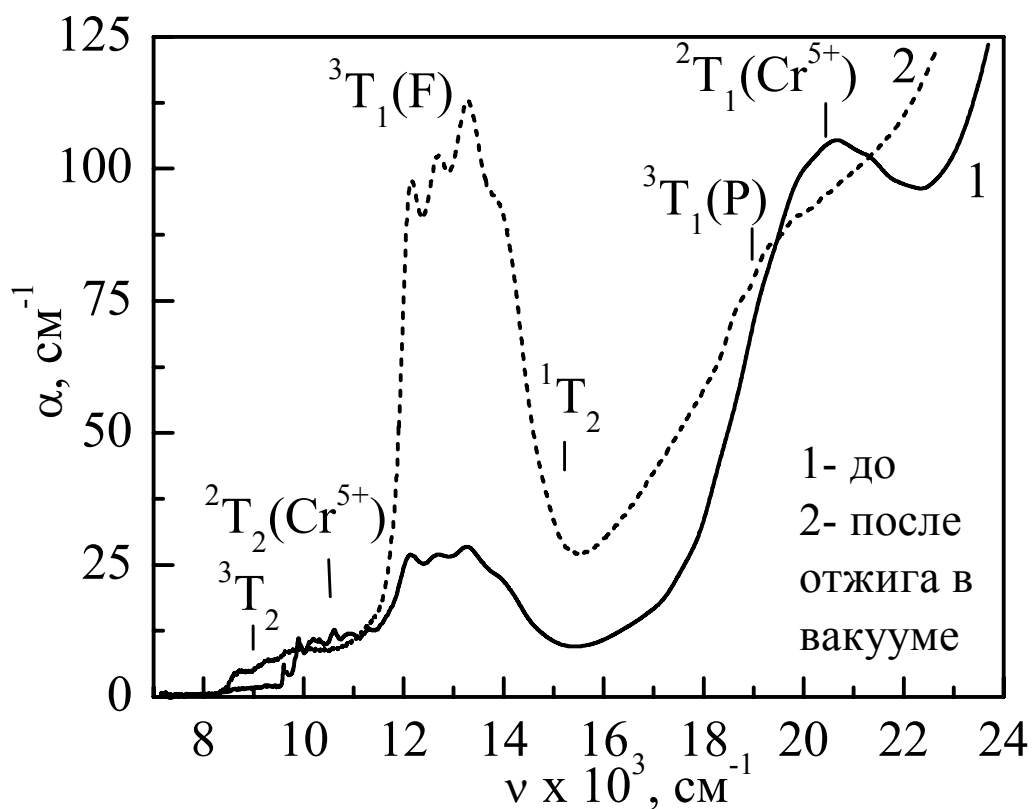
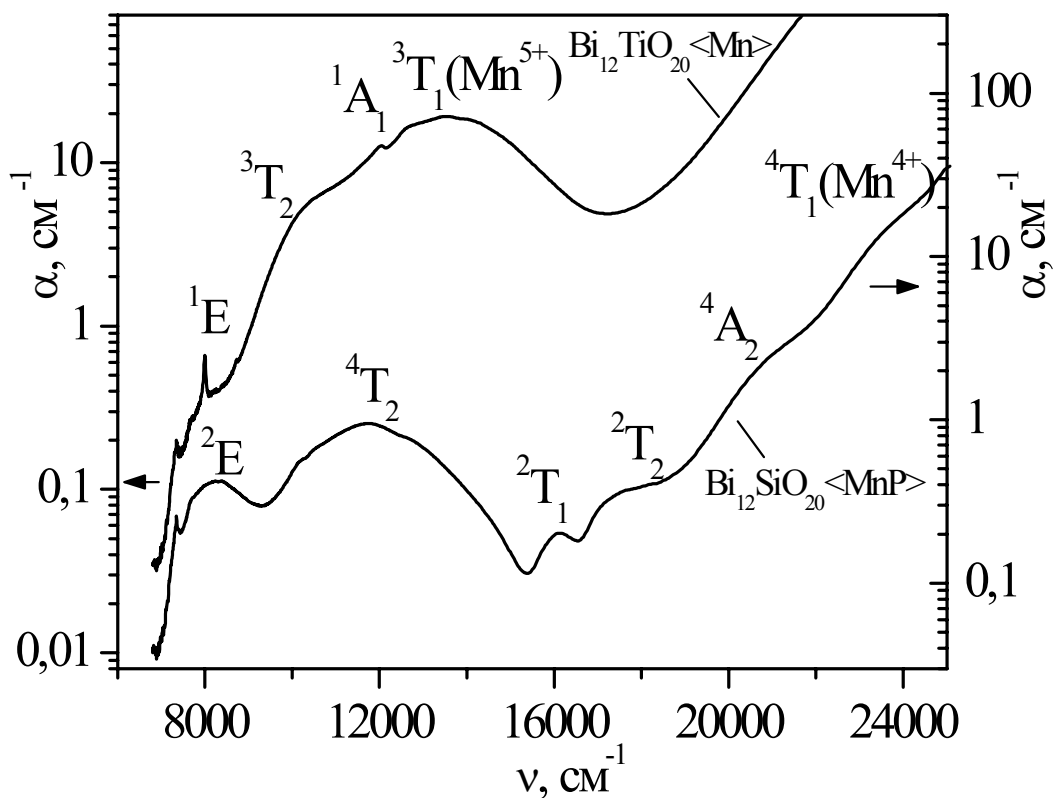
5. Изучены условия синтеза монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, легированных как отдельными элементами (Cu, Ca, Zn, Cd, B, Al, Ga, V, P, Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), так и их комбинациями, в интервале концентраций 0.001-0.60 мас.%. Показано, что легирование силленитов в исследуемом концентрационном интервале происходит с образованием твердого раствора между двумя соответствующими индивидуальными фазами $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$. При этом атомы легирующего элемента занимают тетраэдрические М-позиции, а при гетеровалентном замещении М-позиции частично занимают атомы Bi в $[\text{BiO}_3]$ -группах.

6. Изменяя величину соотношения $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ в исходной шихте или используя легирование, синтезированы монокристаллы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, свойства которых (поглощение, фотопроводимость и фотоиндуцированное поглощение) в зависимости от состава и концентрации легирующего элемента изменяются в пределах до 5 порядков величины при неизменно высоком значении электрооптической эффективности (95 пм/В). Впервые установлено, что изменение спектроскопических характеристик легированных кристаллов связано с появлением оптических центров, обусловленных особенностями атомного строения фазы силленита, соответствующей легирующей примеси. Выявлены корреляционные зависимости изменения свойств $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ от состава шихты и концентрации легирующей примеси.

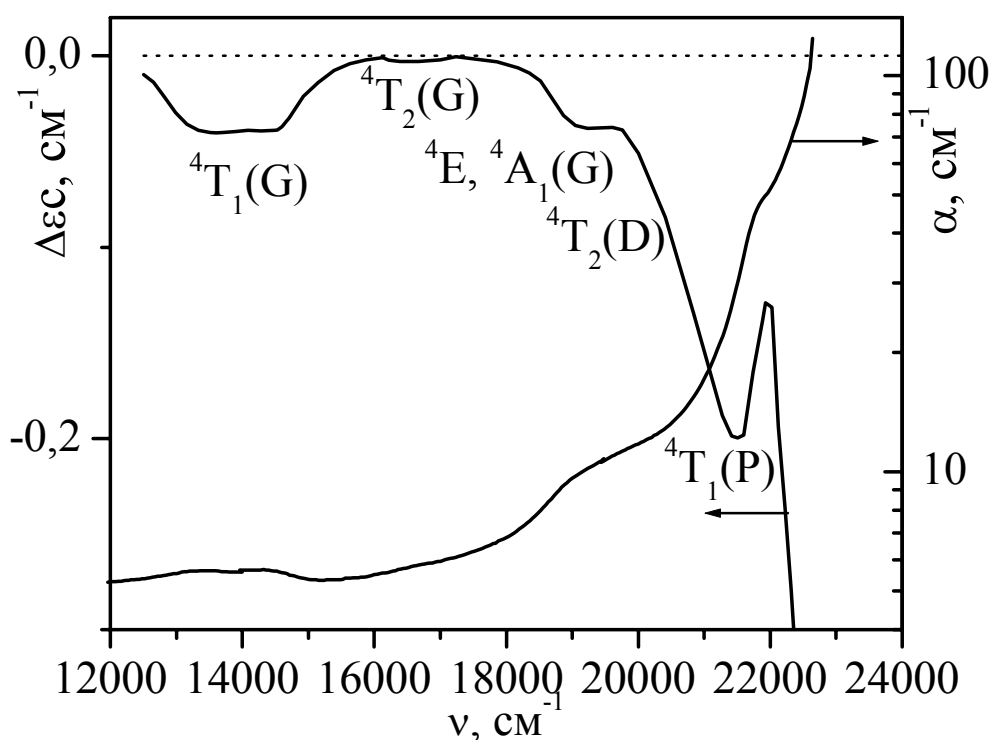
7. Установлено, что 3d-элементы в кристаллах со структурой силленита входят в тетраэдрические позиции в степенях окисления Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{5+} и Cr^{4+} , Mn^{5+} , Mn^{4+} и Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Отношение концентраций $\text{Mn}^{5+}/\text{Mn}^{4+}$ и $\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{4+}$ в кристаллах силленитов зависит от предыстории образца, а также от степени окисления второго компонента в случае двойного легирования. Изменение кислородной нестехиометрии кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$, содержащих марганец, хром или медь, сопровождается обратимым изменением степени окисления $\text{Mn}^{5+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$, $\text{Cr}^{5+} \leftrightarrow \text{Cr}^{4+}$ и $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$.

8. Показано, что рост в гидротермальных условиях не влияет на спектроскопические характеристики кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$ с M^{4+} -катионами и может быть использован для массового производства наряду с методами синтеза из расплава. В кристаллах с двух- и трехвалентными катионами, полученных в гидротермальных условиях, обнаружены оптические центры, связанные с OH-группами, структурно входящими в кристаллическую решетку силленитов (в концентрации 10^{18} - 10^{19} см⁻³), что ухудшает их спектроскопические характеристики.

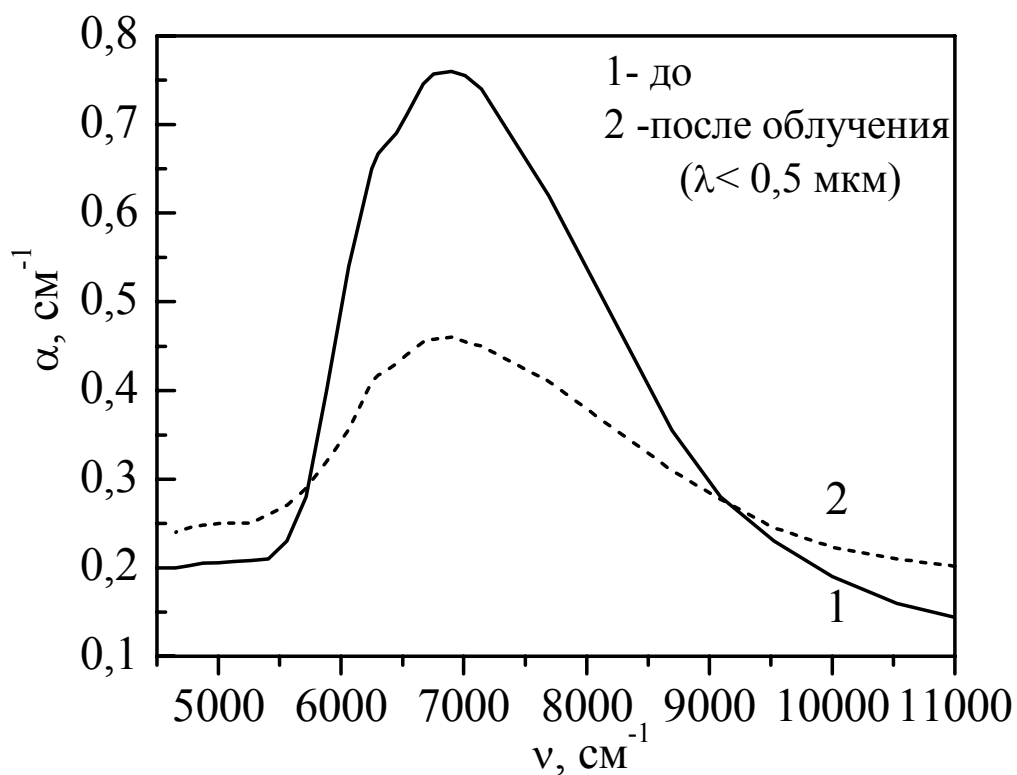
Спектры поглощения кристаллов, содержащих Mn и Cr



Спектры кристаллов, содержащих Fe и Cu

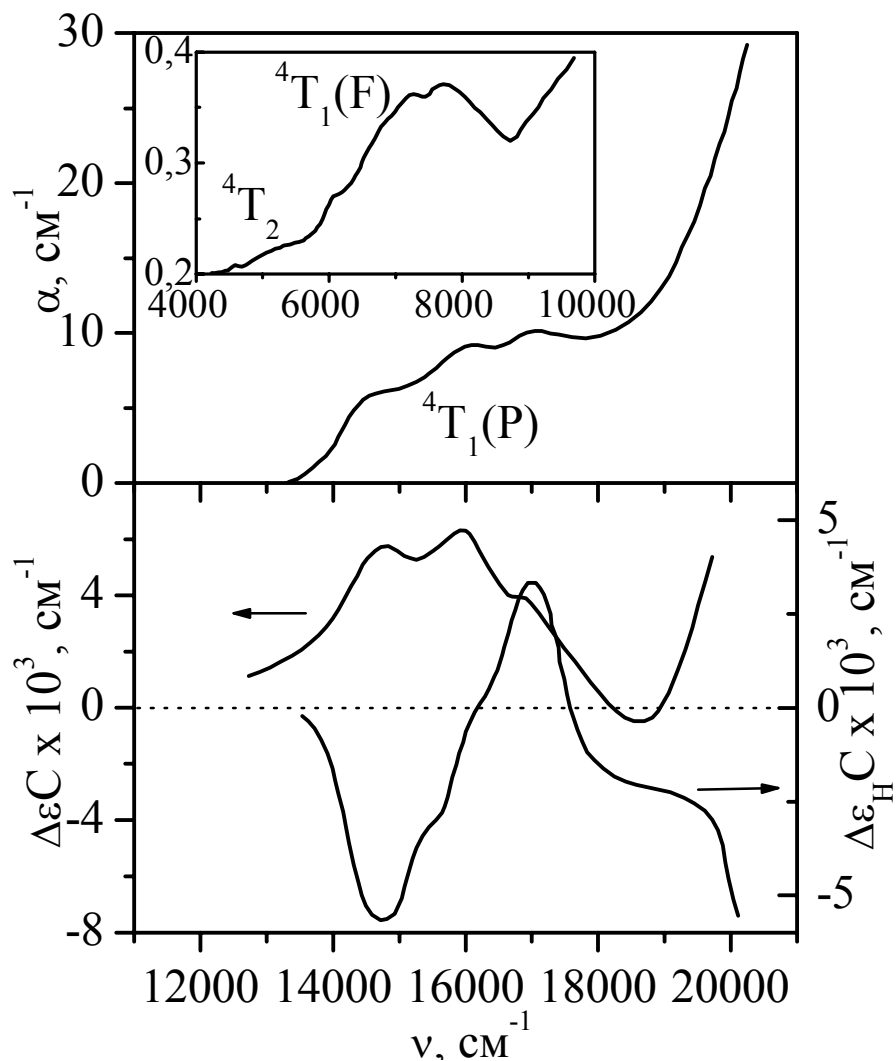


Спектры поглощения и КД $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}\langle\text{Fe}\rangle$, указаны переходы $[\text{FeO}_4]^{5-}$

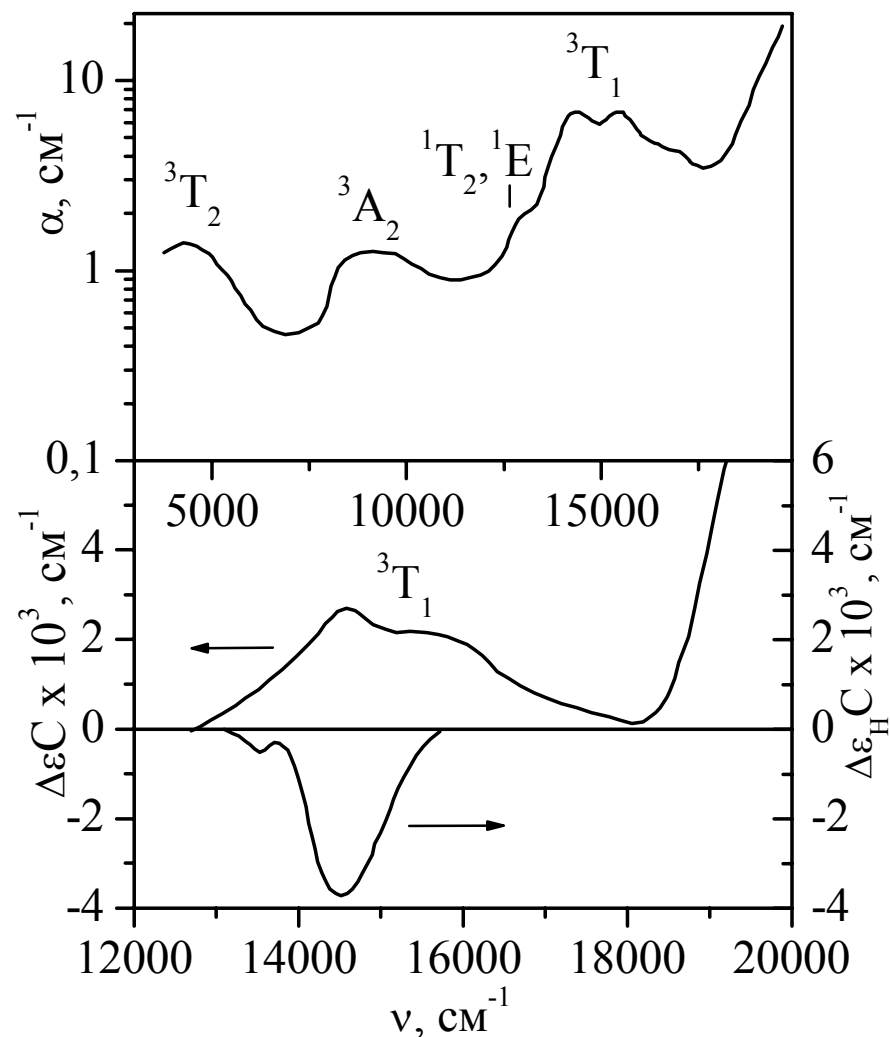


Спектры поглощения $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}\langle\text{Cu}\rangle$

Спектры поглощения, КД и МКД кристаллов, содержащих Со и Ni



Спектры кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}\langle\text{Co}\rangle$, указаны положения переходов $[\text{CoO}_4]^{6-}$



Спектры кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}\langle\text{Ni}\rangle$, указаны положения переходов $[\text{NiO}_4]^{6-}$

