

Кристаллы со структурой силленита обладают уникальным сочетанием электрооптических, фотопроводящих и фотохромных свойств, характеризуются высокими значениями показателя преломления, высокой скоростью фоторефрактивного отклика, что определяет перспективность их использования в различных устройствах квантовой и интегральной оптики.

Основополагающий вклад в изучение проблем синтеза и строения силленитов внесли работы, выполненные в ИОНХ РАН под руководством д.х.н., проф. В.М.Скорикова. Широко известны исследования коллективов Петербургского и Курского университетов и ряда зарубежных лабораторий.

Разнообразие областей применения силленитов требует возможности изменения в широких пределах их различных структурно-зависимых спектроскопических характеристик, таких как поглощение, фотохромные свойства, фотопроводимость и др. Однако, к началу нашего исследования не была выявлена связь между составом, кристаллохимическими особенностями и спектроскопическими свойствами силленитов, не идентифицирована природа центров, определяющих вид спектров поглощения, возникновение фотохромного эффекта и фотопроводимости, т.е. отсутствовала надежная материаловедческая база для разработки технологии монокристаллов силленитов с заданными свойствами.

Несмотря на то, что в структурном типе силленита реализуется значительное число индивидуальных фаз, основное внимание исследователей было сосредоточено на изучении кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Изучению $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ посвящено гораздо меньше работ. Свойства силленитов другого состава практически изучены не были.

Таким образом, цель настоящего исследования - 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.

Данная проблема требовала комплексного подхода, включающего решение двух основных задач:

- Определение роли различных фрагментов структуры в формировании спектроскопических свойств силленитов:
- Разработка метода управления функциональными характеристиками кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ путем легирования.

Были выбраны следующие методы исследования. Рост кристаллов проводили методами Чохральского и из раствора в расплаве. Использовались методы РФА, ДТА, микрорентгеноспектральный анализ, масспектрометрический, химические методы анализа, пикнометрия, ИК- и КР- спектроскопия, методы электронной спектроскопии –поглощения, КД, отражения, фотопроводимости, термообесчвечивания, термолюминесценции и др. Такой комплексный подход должен был обеспечить высокую достоверность полученных результатов.

В соответствии с поставленными задачами были определены оптимальные условия выращивания и синтезированы монокристаллы силленитов различного состава (табл.1). Уважаемые коллеги, с этого момента, в целях экономии времени, разрешите называть соединения в соответствии с М-катионом (силленит германия, титана и т.д.). Монокристаллы соединений $\text{Bi}_{24}\text{GaPO}_{40}$, $\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ синтезированы методом Чохральского, остальные выращены методом из раствора в расплаве.

Форма роста и морфология поверхности фронта кристаллизации свидетельствует о том, что вытягивание монокристаллов осуществлялось в условиях анизотропного послойного механизма кристаллизации, который является более благоприятным для получения радиально однородных монокристаллов оптического качества.

В связи с неоднозначностью имеющихся в литературе данных, нами уточнена диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ в области концентраций 0-20 мол.% B_2O_3 . Показано, что температурный интервал кристаллизации $\text{Bi}_{24}\text{BO}_{39}$ (622-628°C) составляет всего 6°C, а ветвь кристаллизации лежит в интервале 16.5-19.0 мол.% B_2O_3 . Подобные узкие температурные и концентрационные интервалы кристаллизации характерны и для $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$, что существенно усложняло задачу получения объемных монокри-

сталлов.

Элементарная ячейка силленита представляет собой куб, в центре и вершинах которого расположены $[\text{MO}]_4$ – тетраэдры. Каркас структуры составляют $[\text{BiO}_5]$ -полиэдры, связанные общим ребром в димеры. Как показали проведенные ранее нейтронографические исследования, в зависимости от катионного состава в кристаллических решетках силленитов возникают разнообразные структурные особенности. Близкую к «идеальной» структуру силленита имеет $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. В $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ около 10% тетраэдров дефектны. Они содержат вакансию по Ti и две вакансии кислорода O(3). $[\text{BiO}_5]$ полиэдры, теряющие вершину O(3), перестраиваются в тригональные бипирамиды $[\text{BiO}_4]$. В элементарной ячейке соединений $\text{Bi}_{24}\text{Fe}^{3+}\text{P}^{5+}\text{O}_{40}$ сложного состава различают два неэквивалентных по длинам связей $[\text{BiO}_5]$ -полиэдра, связанных с $[\text{FeO}_4]$ и $[\text{PO}_4]$ -тетраэдрами. Наибольшей степенью разупорядочения характеризуются кристаллические решетки соединений с трех- и двухвалентными катионами ($\text{Bi}_{25}\text{M}^{3+}\text{O}_{39}$, $\text{Bi}_{38}\text{M}^{2+}\text{O}_{58}$), в которых 1/2 или 2/3 правильных $[\text{MO}_4]$ тетраэдров замещается $[\text{BiO}_3]$ "зонтичными" группами, с одновременным образованием вакансии кислорода O(3), и, как следствие, появления $[\text{BiO}_4]$ полиэдров.

Ряд соединений со структурой силленита не изучен рентгеноструктурными методами.

Нами разработана методика применения колебательной спектроскопии для исследования особенностей атомного строения силленитов. Для этого проведено отнесение линий в спектрах и установлены линейные зависимости частот характеристических колебаний от длин связей $[\text{BiO}_5]$ -полиэдра. Определены характеристические частоты колебаний $[\text{BiO}_3]$ -полиэдра, занимающего часть тетраэдрических позиций в элементарной ячейке силленитов с M^{2+} и M^{3+} -катионами.

Нами впервые установлено, что в отличие от других силленитов с трехвалентными катионами, в $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ тетраэдрические позиции 2a заняты атомами бора, тригонально координированными атомами O(3). Вследствие этого число $[\text{BiO}_4]$ -полиэдров в этом соединении составляет $\sim 1/4$ часть от общего количе-

ства висмут-кислородных полиэдров. Установлено также присутствие в $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ в незначительном количестве $[\text{BiO}_3]$ -зонтичных групп. Показано, что особенности атомного строения $\text{Bi}_{24}\text{AlPO}_{40}$, $\text{Bi}_{24}\text{GaPO}_{40}$ аналогичны наблюдаемым в кристалле $\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$. Оценены длины Bi-O связей в кристаллах, не изученных рентгеноструктурными методами.

Таким образом, существование соединений со структурой силленита при вариации степени окисления M^{n+} катиона $+2 \leq n \leq +5$ обусловлено возможностью искажения висмут-кислородного каркаса. Причем особенности структуры этих соединений определяются степенью окисления M-катиона. Установление влияния этого искажения на спектроскопические свойства силленитов являлось нашей следующей задачей. Подобное исследование ранее не проводилось.

Изучение спектров отражения показало, что электронная структура силленитов в области энергий до 25 эВ обусловлена переходами между электронными состояниями висмут-кислородных полиэдров. С помощью соотношений Крамерса-Кронига по спектрам отражения вычислены спектральные зависимости показателей поглощения $k(E)$ и преломления $n(E)$, действительной $\epsilon_1(E)$ и мнимой $\epsilon_2(E)$ частей диэлектрической проницаемости, эффективного значения диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{эфф}}(E_0)$, функции характеристических потерь $-\text{Im}(\epsilon^{-1})$ и плотности состояний $\rho \sim \epsilon_2 E^2$.

Существование различных висмут-кислородных полиэдров приводит к расщеплению электронных состояний, образующих валентную зону и зону проводимости. Вследствие этого, происходит сужение ширины запрещенной зоны силленитов и соответствующее смещение края фундаментального поглощения. Величина сдвига достигает ~ 0.4 эВ для кристалла $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$, концентрация $[\text{BiO}_4]$ и $[\text{BiO}_3]$ полиэдров в котором максимальна. Показано, что форма края фундаментального поглощения силленитов обусловлена экситон-фононным взаимодействием. Проведена оценка ширины запрещенной зоны для каждого кристалла:

В зависимости от степени искажения висмут-кислородного каркаса происходит и сдвиг кривой дисперсии показателя преломления. Смещение кривой

дисперсии показателя преломления объясняет увеличение показателя преломления (во втором знаке после запятой) в видимой области спектра.

Установлено, что в пределах ошибки эксперимента величина электрооптического коэффициента r_{41} не зависит от длины волны проходящего света. Наибольшими значениями электрооптической эффективности ($n^3 r_{41} = 95$ пм/В) обладают кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{36}\text{ZnV}_2\text{O}_{60}$. Данная величина превышает значения, известные для кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, что является существенным преимуществом $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ при его использовании в качестве фоторефрактивного материала.

В области примесного поглощения спектроскопические характеристики силленитов определяются структурно обусловленными дефектами кристаллов. В спектрах поглощения и КД кристаллов с M^{4+} катионами в области 2.4-3.1 эВ наблюдается полоса, интенсивность которой определяется концентрацией «дефектных тетраэдров».

В спектрах кристаллов с M^{2+} , M^{3+} катионами наблюдаются полосы в области 2.3-2.8 эВ и при $E < 2$ эВ. Величина поглощения в этих полосах коррелирует с концентрацией $[\text{BiO}_3]$ -групп, каждая из которых сопровождается вакансией кислорода $\text{O}(3)$.

В спектрах кристаллов сложного состава ($\text{M} = \text{A}^{3+}_{0,5}\text{B}^{5+}_{0,5}$) какие-либо полосы не наблюдаются. Напомним, что в этих кристаллах отсутствуют «дефектные тетраэдры» и $[\text{BiO}_3]$ -группы.

Исследование кристаллов с нестехиометрией по М-катиону и кислороду подтвердило наши выводы о природе наблюдаемых в спектрах полос.

Для исследования влияния нестехиометрии на свойства силленитов были выращены монокристаллы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ из шихты, состав которой соответствовал различным точкам ветви кристаллизации от 5 до 10 мол.% TiO_2 . По данным ИК спектров концентрация $[\text{TiO}_4]$ -групп снижается с уменьшением содержания TiO_2 в исходной шихте, а параметр элементарной ячейки кристаллов возрастает, что указывает на рост концентрации дефектов.

Данные исследования носили не только академический, но и прикладной

характер, поскольку полученные корреляционные зависимости позволяют выбрать оптимальный состав шихты для получения титаната висмута с заданными свойствами.

Как правило, для получения нестехиометричных по кислороду кристаллов образцы отжигают в вакууме. Но отжиг в вакууме изменяет состав кристаллов по кислороду и висмуту. Нами впервые использована методика обработки образцов СКФ. Преимущество этого метода состоит в том, что он позволяет избирательно экстрагировать кислород из объема кристалла.

Установлено, что увеличение кислородной нестехиометрии кристаллов приводит к появлению в спектре полос, характерных для силленитов с M^{2+} , M^{3+} катионами. Данный результат указывает на определяющую роль кислородных вакансий в формировании спектров поглощения и КД этих кристаллов.

В спектре фотопроводимости кристаллов в зависимости от степени разупорядочения происходит сдвиг максимума фотопроводимости, положение которого совпадает с краем фундаментального поглощения. В области 2.2-3.0 эВ величина фотопроводимости кристаллов силленитов в зависимости от состава соединения изменяется в пределах пяти порядков. Увеличивается с ростом концентрации «дефектных тетраэдров» и уменьшается с ростом $[BiO_3]$ -групп.

Показано, что в зависимости от концентрации структурно обусловленных дефектов величина темновой проводимости силленитов изменяется в пределах пяти порядков

Нами установлено, что за появление ФХЭ в кристаллах силленитов ответственны два оптических центра. Первый появляется в результате межзонных переходов и существует во всех кристаллах силленитов. Второй - возникает при возбуждении электронов с глубоких уровней ($E \sim 2.5$ эВ) и связан с существованием «дефектных» тетраэдров, и существует только в кристаллах с M^{4+} - катионами.

Изучение кинетических зависимостей возбуждения и релаксации фотоиндуцированного поглощения на разных длинах волн и разной температуре в кристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$ подтвердило, наличие в кристалле двух типов центров.

Показано, что каждый центр характеризуется своей системой уровней, между которыми возможны внутрицентровые переходы. Подобная зависимость не может быть объяснена в рамках используемой ранее двухуровневой модели.

Поэтому нами предложена двухцентровая модель фотоиндуцированного поглощения света, включающая в рассмотрение возможность внутрицентровых переходов. Хорошее качественное согласие предложенной модели с экспериментальными данными получено решением кинетических уравнений (1)-(6) для следующих материальных параметров.

Известно несколько гипотез о природе оптических центров в силленитах. В настоящее время широко распространена модель, согласно которой фотоиндуцированное поглощение в силленитов связано с $[\text{BiO}_4]^-$ центром, представляющим собой Bi^{3+} в тетраэдрической позиции М-катиона, ассоциированный с дыркой, локализованной на р-орбиталях тетраэдрически координирующих его атомов кислорода (по аналогии с $[\text{AlO}_4]$ центром в дымчатом кварце). Однако, существование Bi^{3+} в тетраэдрическом кислородном окружении вызывает сомнение с кристаллохимической точки зрения. Данная модель не объясняет многие известные данные по оптическим свойствам силленитов с M^{4+} -катионами и не применима к кристаллам с двух- и трехвалентными катионами.

Проведенное комплексное исследование спектроскопических характеристик кристаллов силленитов различного состава, а также кристаллов нестехиометрического состава показало, что оптические центры, определяется особенностями их атомного строения. Показано, что спектральные особенности кристаллов с двух-, трехвалентными катионами связаны с «одинокими» вакансиями кислорода $\text{O}(3)$. Существование сложного дефектного центра, состоящего из вакансии в М-позиции и двух вакансий кислорода $\text{O}(3)$, определяет спектроскопические свойства кристаллов силленитов с четырехвалентными катионами. Вакансии кислорода в этих кристаллах играют роль ловушек носителей заряда при фотовозбуждении.

Для исследования влияния ОН-групп на спектроскопические свойства силленитов нами изучены кристаллы, полученные в гидротермальных услови-

ях. Как видно из ИК-спектров, позиции ОН-групп в кристаллической решетке различны для силленитов с двух-, трех- и четырех-, пяти- валентными катионами, т.е. определяются особенностями атомного строения этих кристаллов. В спектрах поглощения и КД кристаллов с двух-, трех- валентными катионами наблюдается полоса в области 2.2-2.8 эВ, исчезающая после «дигидротации» кристалла. Спектры кристаллов с четырех-, пяти- валентными катионами не содержат дополнительных полос.

Из этого можно сделать вывод, что рост в гидротермальных условиях не ухудшает спектроскопические характеристики кристаллов с четырехвалентными катионами и может быть использован для их получения.

Таким образом, установлена взаимосвязь между составом, структурой и спектроскопическими свойствами силленитов и выявлена природа оптических центров.

Задача разработки метода управления функциональными характеристиками силленитов путем легирования решалась нами на примере титаната висмута, как наиболее перспективного для применения соединения. Отметим, что к началу исследования свойства легированных кристаллов титаната висмута были мало изучены и имеющиеся данные носили противоречивый характер.

Нами определены оптимальные условия и выращены и легированные монокристаллы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Экспериментально установлены эффективные коэффициенты распределения легирующей примеси и предельные концентрации легирующих добавок в расплаве, позволяющие получить монокристаллы оптического качества.

Ранее легирование кристаллов силленитов рассматривалось как замещение атома Bi или M катиона атомом примеси, или как заполнение атомами примеси вакансий в M -позициях. Однако не один из этих подходов не мог объяснить изменения спектроскопических свойств силленитов при легировании.

Нами установлено, что легирование титаната висмута происходит путем образования твердого раствора между титанатом висмута и соответствующей легирующему элементу фазой со структурой силленита.

Расчет рентгеновской плотности легированных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ дал наилучшее согласие с экспериментально полученными значениями пикнометрической плотности для случая замещения примесью Ti^{4+} с учетом возможности вхождения в эти позиции висмута в соотношении, предусмотренном кристаллохимическими формулами соответствующих индивидуальных фаз.

Линейная зависимость параметра элементарной ячейки от величины x также подтверждает факт образование твердого раствора при легировании титаната висмута цинком и ванадием

Таким образом, атомы легирующего элемента занимают тетраэдрические позиции титана, а при гетеровалентном замещении эти позиции частично занимаются атомами Bi. Поэтому легирование сопровождается возникновением в кристалле структурных особенностей, характерных для второй фазы, и, следовательно, появлением соответствующих ей оптических центров.

Установлены корреляционные зависимости изменения свойств $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ от состава и концентрации легирующей примеси. Показано, что величины поглощения, фотопроводимости и фотоиндуцированного поглощения изменяются в пределах нескольких порядков при неизменно высоком значении электрооптической эффективности (95 пм/В). Это может быть проиллюстрировано следующими зависимостями.

Вопрос об их степенях окисления и координационном окружении ионов с частично заполненными d-орбиталями (Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu) продолжительное время являлся дискуссионным. Нами установлено, что эти элементы входят в тетраэдрические позиции в следующих степенях окисления. Проведен расчет энергий переходов в кристаллическом поле соответствующих $[\text{MO}_4]$ -тетраэдров и дана интерпретация полос в спектрах. Спектры поглощения и КД $[\text{MnO}_4]^{4-}$ в кристаллической матрице впервые получены нами.

Изменение кислородной нестехиометрии кристаллов, содержащих марганец, хром или медь, сопровождается обратимым изменением степени окисления при сохранении тетраэдрической координации кислородом. Никель и кобальт не изменяют свои степени окисления.

Можно видеть, что проведенное комплексное исследование представляет собой качественно новый этап в изучении силленитов. На его основе с использованием традиционного для ИОНХа подхода по установлению корреляции «состав-структура-свойство» получены важные научные результаты, необходимые для создания эффективной технологии данного класса материалов.