

Академия наук СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи
Для служебного пользования
Экз. № 100095

УДК 541.123+548.53/55

ВОЛКОВ ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
КРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА ВИСМУТА**

Специальность 02.00.04 — физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

№ 12204-7-6215/907 от 14.04.88 г.

Москва — 1988

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научный руководитель — доктор химических наук **В. М. Скориков**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук **Г. Б. Равич**; кандидат химических наук **Л. Н. Демьянец**.

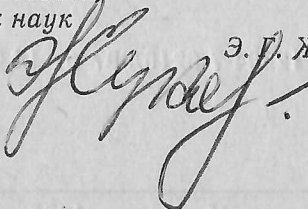
Ведущая организация — Всесоюзный научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья (ВНИИСМС), г. Александров.

Защита состоится 23 июня 1988 г.
в 10 часов на заседании специализированного совета К 002.37.04 по присуждению ученой степени кандидата наук в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: 117907 ГСП-1, Москва В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря специализированного совета.

Автореферат разослан 19 мая 1988 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук


Э. П. ЖУКОВ

Актуальность темы. Соединения со структурой типа силленита относятся к пространственной группе $J23$. Это единственная точечная группа кубической симметрии, кристаллы которой обладают оптической активностью и пьезоэффектом. Монокристаллы соединений со структурой типа силленита проявляют широкие возможности практического использования их в качестве активных элементов устройств в технике оптической обработки информации, акустооптике, электронике. Благодаря избирательной фоточувствительности и линейного электрооптического эффекта монокристаллы силиката висмута применяются в пространственно временных модуляторах света /ПВМС/ типа ПРОМ. Титанат висмута, обладая меньшим значением полуволнового напряжения по сравнению с силикатом висмута, является более перспективным материалом для создания ПВМС.

Улучшение характеристик устройств ввода, записи и преобразования информации в значительной мере связано с целенаправленным изменением свойств материала, которое можно реализовать в твердых растворах титаната висмута с другими оксидами элементов II-VIII групп. Введение различных оксидов в кристаллы со структурой типа силленита приводит как к повышению в сотни раз значения стационарной фотопроводимости, так и к устранению фотопроводимости во всей видимой части спектра при сохранении низкой темновой электропроводности.

Очевидно, что для обоснованного выбора условий синтеза оптически однородных кристаллов титаната висмута, необходимо иметь сведения о влиянии легирования и параметров выращивания на качество и фотоэлектрические свойства титаната висмута.

Цель работы. Исследование условий кристаллизации из расплава монокристаллов твердых растворов и возможности управления оптическими и фотоэлектрическими свойствами титаната висмута.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи :

- экспериментально исследовать фазовые равновесия в трехкомпонентных системах в области образования титаната висмута со структурой типа силленита в присутствии легирующего оксида, определить область гомогенности титаната висмута ;
- исследовать условия кристаллизации из растворов в расплаве полуторного оксида висмута и методом Чохральского синтезировать монокристаллы титаната висмута хорошего оптического качества и достаточного размера для использования их в качестве активных оптических сред записи и преобразования информации ;
- провести прецизионное нейтронографическое исследование структуры и отработать методики определения концентрации элементов и их зарядового состояния, заполняющих тетраэдрические кислородные позиции структуры ;
- выполнить качественный и количественный анализ химического состава макровключений, являющихся основным источником оптической неоднородности материала ;
- исследовать оптические и фотоэлектрические свойства легированных кристаллов титаната висмута.

Научная новизна. Изучены фазовые равновесия в тройных оксидных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в области 80 - 100 мол.% Bi_2O_3 . Определено, что $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ образует ограниченные твердые растворы с изоструктурными сое-

динениями $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Установлена область гомогенности титаната висмута в пределах 13,2 - 14,3 мол.% TiO_2 .

Проведено прецизионное нейтронографическое исследование дефектности подрешеток титана и кислорода в монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

Исследовано влияние легирующих оксидов на оптические и фотоэлектрические свойства титаната висмута в рамках модели образования твердых растворов замещения по позициям кислородных тетраэдров кристаллической решетки. Установлены зарядовые состояния легирующих элементов с переменной валентностью (ванадий, железо, фосфор) по данным ИК - спектрометрии, электронного парамагнитного резонанса. Показано, что в легированных кристаллах интенсивность полосы поглощения 2,9 эВ в спектрах кругового дихроизма коррелирует с величиной фототока.

Практическая ценность. Изучены условия синтеза монокристаллов титаната висмута с улучшенными фотоэлектрическими свойствами. Предложены способы получения кристаллов титаната висмута методом Чохральского хорошего оптического качества. Получены кристаллы сечением 8 см^2 , которые пригодны для создания пространственно временных модуляторов света с электронно-лучевой и световой записью информации.

Отработаны методики определения концентрации легирующих добавок в кристаллах по данным ИК - спектрометрии, лазерной масс-спектрометрии, химического анализа, локального рентгеноспектрального анализа.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на I Межведомственном семинаре "Влияние внешних воздействий на реальную структуру сегнето- и пьезо-

электриков" /Черноголовка, 1981/, на Всесоюзной конференции "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов"/Москва, 1981/, на II Всесоюзной конференции по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов/Звенигород, 1983/, на VI Всесоюзной конференции по росту кристаллов/Цахкадзор, 1985/, на ежегодных научных конференциях ИОНХ АН СССР /Москва, 1985/.

Публикация работы. По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ - статей в журналах и тезисов докладов в материалах конференций.

Объём работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 143 наименований работ советских и зарубежных авторов. Она изложена на *176* страницах машинописного текста, включает 59 рисунков и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность и перспективы выбранного направления исследований, сформулированы цель, задачи и практическая ценность настоящей работы, приведены основные результаты и краткое содержание последующих глав

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором приводятся сведения о фазовых равновесиях с участием Bi_2O_3 и оксидов различных элементов, рассмотрены некоторые особенности кристаллической структуры и кристаллохимии соединений типа силленита. Представлены данные о синтезе монокристаллов соединений из расплава разными методами, наиболее приемлимым из которых является метод Чохральского. Проанализиро-

ваны параметры выращивания кристаллов со структурой типа силленита из нестехиометрических расплавов и причины образования объемных ростовых макродефектов, вызывающих ухудшение оптического качества монокристаллов. Обсуждаются различные модели формирования дефектного центра, ответственного за "плечо" поглощения вблизи края фундаментального поглощения.

Исходные вещества и условия синтеза. Используемые в работе реактивы имели квалификацию "ос.ч."

Изучение фазовых равновесий проводили на образцах, полученных высокотемпературным твердофазным синтезом. Температуру отжига выбирали по данным дифференциального термического анализа /ДТА/ механических смесей исходных оксидов. Отжиг проводили несколько суток со ступенчатым подъемом температуры. Твердофазный синтез твердых растворов между титанатом и силикатом висмута осуществляли в течение 300 - 350 часов из механической смеси монокристаллов с неоднократным перетираем образцов. Температура отжига исходных смесей, как правило, не превышала 1065 К. Полноту синтеза контролировали дифференциальным термическим и рентгенофазовым анализами.

Монокристаллы титаната висмута синтезировали в платиновых тиглях на воздухе с использованием высокочастотного или резистивного нагревания методом Чохральского из раствора в расплаве полуторного оксида висмута в интервале концентраций TiO_2 от 4 до 11,5 мол.% при температурах 1113-1133 К. Легирование титаната висмута выполняли добавлением к исходной шихте оксидов квалификации "ос.ч."

Методы исследования. ДТА проводили на дериватографе в платиновых тиглях на воздухе со скоростью нагревания 4 - 5

град/мин. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре "ГЕЙГЕРФЛЕКС" с использованием $\text{Cu K}\alpha$ - излучения и никелевого фильтра. Параметры элементарных ячеек рассчитывали по смещению дифракционных максимумов по отношению к германату висмута с параметром элементарной ячейки $a = 10,1455 \pm 0,0008 \text{ \AA}$. Для синтеза монокристаллов использовали лабораторные печи и установку "ДОНЕЦ-1". Локальный рентгеноспектральный анализ /ЛРСА/ выполняли на микроанализаторах MS-46 /Франция/ и JXA \div 3 /Япония/. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания. Количественные данные элементного состава монокристаллов титаната висмута получены методами химического анализа, ИК - спектрометрии, лазерной масс-спектрометрии /совместно с В.Т.Тимошиным, МИФИ/, ЛРСА. Нейтроноструктурное исследование дефектности подрешеток в монокристаллах титаната висмута выполнено совместно с филиалом НИФХИ им.Л.Я.Карпова.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Фазовые равновесия в тройных системах $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ и $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Двойные системы, составляющие треугольник $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$, не содержат конгруэнтно плавящихся соединений и, в случае отсутствия тройных соединений, квазибинарные сечения в нем должны отсутствовать. Проекция поверхности ликвидуса в этой системе в области богатой Vi_2O_3 приведена на рис.1. Политермический разрез $\text{Vi}_{12}\text{TiO}_{20}\text{-Vi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ изучен нами подробно, так как оба эти соединения кристаллизуются в структурном типе силленита. Изучение фазовых равновесий этого разреза проведено методами ДТА, РФА, а также с привлечением

данных по исследованию растворимости ZnO в титанате висмута при выращивании кристаллов этого соединения и определенных в них состава включений методом ЛРСА.

Политермический разрез пересекает три различные области Поверхности ликвидуса : поле первичной кристаллизации $Bi_4Ti_3O_{12}$, поле первичной кристаллизации $Bi_{12}TiO_{20}$ и поле первичной кристаллизации Bi_2O_3 . Для образца состава т.І после первичной кристаллизации $Bi_4Ti_3O_{12}$ начнется трехфазная перитектическая реакция $L_x + Bi_4Ti_3O_{12} \rightarrow Bi_{12}TiO_{20}$, которая закончится при температуре точки 2. При дальнейшем понижении температуры кристаллизуется соединение $Bi_{12}TiO_{20}$ непосредственно из жидкости, состав которой изменяется по прямой 2 - 3 - 4. Начиная с температуры точки 4, расположенной на эвтектической кривой e_1P_1 , кристаллизуется двойная эвтектика $Bi_{12}TiO_{20} + Bi_2O_3$, при этом состав жидкой фазы будет изменяться по направлению к точке P_1 , при температуре которой протекает перитектическая реакция $L_{P_1} + Bi_2O_3 \rightarrow Bi_{12}TiO_{20} + Bi_{38}ZnO_{60}$.

Приведенные экспериментальные результаты согласуются с данными анализа легированных ZnO кристаллов титаната висмута. По данным химического анализа растворимость ZnO в титанате висмута не превышает 0,2 мас.%. Методом ЛРСА установлено, что включения в кристаллах представляют собой преимущественно фазы состава ZnO . Растворимость цинката висмута в титанате висмута, также как и в силикате висмута, по-видимому, носит ретроградный характер.

В тройной системе $Bi_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3$ изучен политермический разрез $Bi_{12}TiO_{20} - Bi_{25}FeO_{40}$, представленный на рис.2. Результаты полученные методами ДТА, РФА полностью согласуются

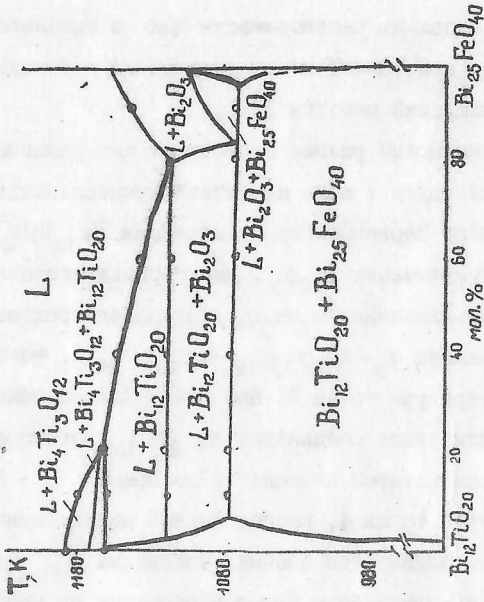


Рис. 2 Полигермический разрез $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}\text{-Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

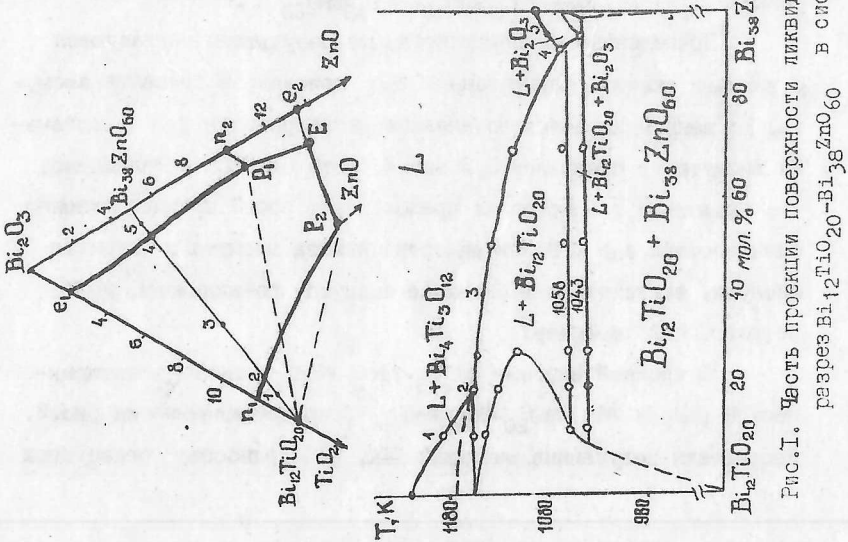


Рис. 1. Часть проекции поверхности ликвидуса в полигермический разрез $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}\text{-Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$.

с данными по выращиванию кристаллов титаната висмута легированных Fe_2O_3 . По данным оксидиметрического метода максимальная растворимость Fe_2O_3 в титанате висмута составляет 0,18 мас.% (в пересчете на $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ это составит 7,5 мол.%). В кристаллах выращенных из расплава содержащего ~ 2 мол.%

Fe_2O_3 и более методом ЛРСА обнаружены включения BiFeO_3 . Таким образом, титанат и феррит висмута, имеющие инконгруэнтный характер плавления и кристаллизующиеся в структурном типе силленита, не образуют непрерывных твердых растворов между собой.

Не образуется непрерывных твердых растворов и при изовалентном замещении катионов расположенных в тетраэдрических позициях кристаллической решетки между соединениями силиката и титаната висмута. Фазовый анализ и измерения концентрационной зависимости параметра элементарной ячейки показали, что в интервале концентраций от 40 до 100 мол.% $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ наблюдается линейная зависимость параметра элементарной ячейки. Со стороны силиката висмута растворимость ограничивается 15 мол.% $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, а область концентраций от 15 до 40 мол.% $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ характеризует сосуществование двух фаз.

Синтез титаната висмута методом Чохральского. Стационарная форма кристалла при вытягивании его из расплава в значительной мере зависит от условий кристаллизации - от аксиальных и радиальных температурных градиентов над расплавом и от величины переохлаждения. Форма, которую кристалл принимает в процессе фазообразования, - форма роста - так же, как и морфология поверхности, отражает механизм роста. В работе достигнуты условия, позволяющие реализовать близкий к изотропно-

му механизм роста фазовой границы при температурных градиентах над расплавом 30 град/см и более, скорости вращения кристалла 2 - 20 об/мин и скорости подъема штока 2,5 - 4,0 мм/час. Тепловые условия на границе раздела фаз соответствовали условиям нормального роста, поскольку атомно-шероховатые, растущие по нормали поверхности, наличие которых подтверждал резкий отрыв кристалла от расплава, были представлены на стационарной форме роста округлыми участками. При использовании ВЧ-нагрева форма фронта кристаллизации в большинстве случаев была выпуклой даже при скоростях вытягивания более 4 мм/час. Для омического нагрева характерна вогнутая форма границы раздела фаз. Плоский фронт кристаллизации отображает формирование атомно-гладкой границы раздела фаз на сингулярной грани (100).

При выращивании вдоль кристаллографических направлений [100] и [110] на поперечных срезах были обнаружены области с неоднородной оптической плотностью, образование которых связано с проявлением эффекта грани на границе раздела фаз. Образование гранных участков на фронте кристаллизации приводит к формированию различных по оптической плотности кристаллографических областей - столба роста, "мальтийского" креста и т.д. Кроме того, на поперечных срезах хорошо различимы микротрещины и микропустоты, которые вызваны захватом растущим кристаллом метастабильных фаз и переходом их в стабильное состояние на фронте кристаллизации. Таким образом, в условиях нормального роста при скоростях вытягивания 2 - 4 мм/час проявляются различные нежелательные эффекты приводящие к неоднородности оптической плотности, деформационному двулучепреломлению.

Уменьшение аксиального температурного градиента до

8 град/см при переохлаждении расплава на 5 - 10 К с последующей стабилизацией мощности нагревателя позволило создать условия гранного или послонного роста монокристаллического слитка. В этом случае габитус кристалла составляют атомно-гладкие грани, формирование которых целиком зависит от ориентации затравки. Выбор скоростей вытягивания диктовался условием сохранения стабильности атомно-гладкой фазовой границы. При скоростях более 1,4 мм/час граница раздела фаз представляла собой ячеистую структуру, что приводило к росту крупно-блочных кристаллов. Процесс выращивания можно разбить на три этапа. Начальный этап до момента достижения постоянного сечения кристалла характеризуется нестабильностью осевого градиента, тепловых потоков в расплаве, постоянно увеличивающейся в размерах растущей поверхности раздела фаз. Непосредственный рост кристалла постоянного сечения с плоскими боковыми гранями и переход к поликристаллическому росту вблизи эвтектической точки при достижении кристаллом определенной массы.

В условиях послонного роста характерно образование зонарной и секториальной неоднородностей, которые более отчетливо проявляются для легированных кристаллов с коэффициентами распределения значительно отличающимися от единицы. Секториальность можно визуальнo наблюдать по изменению окраски на поперечных срезах кристаллов титаната висмута легированных ZnO. На рис.3 заштрихованные участки соответствуют оптичeски более плотным областям с желтой окраской, поскольку сегрегация примеси по разным граням различна. Исследование методом ЛРСА анизотропии коэффициентов распределения показало, что максимальная концентрация цинка равная 0,10 мас.% обнаружена на

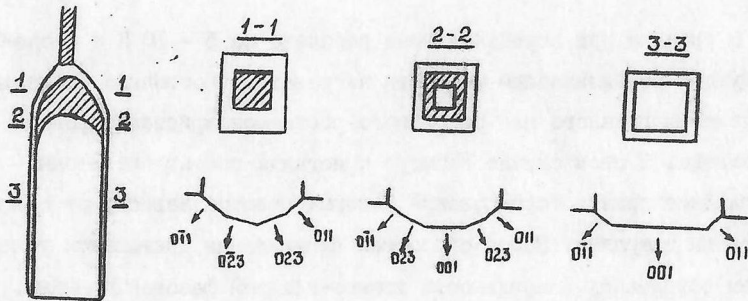


Рис.3. Изменение граничных форм в процессе роста.

гранях $\{320\}$, минимальная - 0,04 мас.% - на грани (100) . К недостаткам послойного роста следует отнести деформационное двулучепреломление, вызванное секториальной неоднородностью, а также низкие скорости вытягивания - 0,5 - 1,2 мм/час. В отношении радиальной однородности оптической плотности кристаллов условия послойного роста более благоприятны по сравнению с условиями нормального роста.

Выращивание легированных кристаллов титаната висмута.

Следует отметить, что легирующие добавки оказывают существенное влияние в условиях послойного роста на механизм роста самих ступеней. Например, введение ванадия в расплав приводит к тому, что макроступени принимают округлую форму в плоскости грани по которой они распространяются. В этом случае скорость роста торца макроступени изотропна по отношению к его азимутальным поворотам вокруг нормали к грани, и торец может рассматриваться как атомно-шероховатая несингулярная поверхность. При выращивании кристаллов титаната висмута легированного ванадием получено максимальное сечение в плоскости (100) равное

8 см² при диаметре тигля 70 мм. Дальнейшее увеличение площади поверхности раздела фаз приводит к потере устойчивости фронта кристаллизации.

На монокристаллических образцах титаната висмута, выращенных в условиях послонного роста, проведены кристаллохимические исследования. Прецизионные нейтронографические исследования структуры выполнены на дифрактометре "СИНТЕКС" с длиной волны $\lambda = 1,167 \text{ \AA}$. В качестве исходной модели использованы структурные параметры германата висмута. Результаты экспериментальных данных показали, что минимальное значение r -фактора равно 0,0219 соответствует 0,91 заселенности тетраэдрических позиций атомами титана при параметре тепловых колебаний $B_{\text{Ti}} = 0,39 \text{ \AA}^2$. Тетраэдры TiO_4 , расположенные в вершинах и центре куба соединяются с полиэдрами BiO_7 через атомы $\text{O}(3)$. Для атомов кислорода получены следующие величины заселенностей: 1,00 для $\text{O}(1)$ и для $\text{O}(2)$, 0,97 для $\text{O}(3)$. Анализ полученных данных подтвердил изоструктурность титаната висмута с силикатом и германатом висмута. Расположение Ti^{4+} в тетраэдре приводит к увеличению расстояния металл-кислород и увеличению параметра элементарной ячейки, изменения в полиэдрах BiO_7 можно считать несущественными. Дефектность кристалла титаната висмута свидетельствует о возможности создания в нем некоторого числа оптически активных центров путем захвата вакансией одного или двух электронов.

Используя данные нейтронографических исследований обработаны комплексные методики определения концентрации, положения и зарядового состояния следующих атомов: цинк, титан, железо, ванадий и фосфор. Концентрацию цинка предварительно оп-

ределяли комплексонометрическим методом с последующим уточнением данных высокочувствительным безталонным методом масс-спектрометрии с лазерно-плазменным источником ионов. Данные лазерной масс-спектрометрии были подтверждены результатами измерений плотности, параметра элементарной ячейки и нейтроноактивационного анализа, ИК - спектрометрии по изменению содержания титана в тетраэдрических позициях.

Измерения концентрации ионов фосфора и ванадия в кристаллической решетке проводили по дифференциальным спектрам двухфотонного поглощения, методами ЛРСА и оксидиметрии с точностью не хуже $\pm 0,01$ мас.%. Сопоставление аналитических данных по составу с результатами электронного парамагнитного резонанса и ИК - спектрометрии показало, что весь ванадий и фосфор в зарядовом состоянии $+5$ находится в тетраэдрических позициях. На основании линейной зависимости между валовым содержанием железа и концентрацией парамагнитных центров можно заключить, что все ионы железа имеют заряд $+3$. Высокотемпературный отжиг сильно окрашенных кристаллов, приводящий к значительному уменьшению поглощения света, практически не влиял на форму и амплитуду сигнала ЭПР.

Таким образом, можно утверждать, что в определенных концентрационных интервалах на основе титаната висмута образуются твердые растворы замещения по тетраэдрическим позициям, таблица I.

Ростовые макродефекты исследовали методом микрорентгено-спектрального анализа в монокристаллах титаната висмута легированного различными оксидами, а также в кристаллах индивидуальных фаз со структурой типа силленита. Данные по составу включений сведены в таблицу 2, из которой видно, что для крис-

Таблица I.

Концентрационные пределы образования твердых растворов

Тетраэдры	Концентрация элемента		Замещение, %	Коэфф. распред., К
	$C_{\text{мин}}$, мас. %	$C_{\text{макс}}$, мас. %		
$[\text{ZnO}_4]^{6-}$	0,02	0,15	I - 6	0,2
$[\text{FeO}_4]^{5-}$	0,05	0,13	I - 6,6	0,2
$[\text{VO}_4]^{3-}$	-	0,50	28	2,4
$[\text{PO}_4]^{3-}$	0,007	0,18	I - 20	0,4

Таблица 2.

Состав включений в монокристаллах типа силленита

№	Соединение	Состав включений	Температура кристаллизации, Т К
1	$\text{Bi}_{24}\text{AlPO}_{40}$	$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$	1153
2	$\text{Bi}_{24}\text{GaPO}_{40}$	$\text{Bi}_5\text{PO}_{10}\cdot\text{Pt}, \text{Bi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$	1173
3	$\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Pt}, \text{BiFeO}_3$	1173
4	$\text{Bi}_{24}\text{FeVO}_{40}$	$\text{BiFeO}_3, \text{Pt}$	1163
5	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Pt}$	1138
6	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{Pt}, \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	1133
7	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{CdO}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Pt}, \text{Bi}_a\text{Pt}_b\text{Cd}_c\text{O}_d$	1128
8	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{ZnO}$	$\text{ZnO}, \text{Pt}, \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	1123
9	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:$ $\text{Bi}_{24}\text{AlPO}_{40}$	-	1138
10	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:$ $\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$	$\text{BiFeO}_3, \text{Pt}, \text{Bi}_5\text{PO}_{10}$	1138
11	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{BiPO}_4$	$\text{Bi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$	1138
12	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Bi}_{25}\text{VO}_{40}, \text{Pt}$	1133

таллов соединений образующихся в трехкомпонентных системах характерны образования включений двухкомпонентных фаз и металлической платины, за исключением алюмофосфата висмута, для которого замечено наименьшее растворение платины. Фотографирование изображений с экрана рентгеновского микроскопа в характеристических лучах позволило обнаружить морфологические особенности образования включений. Исследуя целый ряд легированных кристаллов, были обнаружены включения содержащие: избыточный компонент; оксидные соединения платины, в случае легирования CaO ; продукты распада соединений метастабильных фаз. Существование разных типов включений платины свидетельствует о температурной зависимости химического взаимодействия платины с расплавом. Следует отметить, что продукты распада метастабильных фаз наблюдали вблизи микрокаверн и трещин. Размеры включений составляли $1 \div 100$ мкм и более.

Влияние легирования на оптические и фотоэлектрические свойства кристаллов титаната висмута. Как показали экспериментальные данные, введение в кристаллическую решетку двух- и трехвалентных элементов - железо, цинк, алюминий, галлий, кадмий - приводит к двоякому воздействию на фоточувствительность кристаллов. При малых количествах легирующей добавки, менее 0,01 мас.%, максимальное значение фототока несколько выше, чем у нелегированных кристаллов. С повышением концентрации лигатуры образуется твердый раствор замещения по тетраэдрическим позициям и фоточувствительность подавляется, достигая минимальных значений для титаната висмута легированного ZnO .

Введение в тетраэдрические позиции кристаллической решетки катионов в зарядовом состоянии +5 (ванадий, фосфор) по-

звolyет значительно повысить фоточувствительность титаната висмута (на 2 - 3 порядка), при незначительном повышении темнового тока. Кроме того, расширяется спектральный диапазон фоточувствительности, запись контрастных изображений в устройствах ПВМС можно осуществить в диапазоне длин волн от 380 до 540 нм (синий-зеленый), а считывать красным светом с длиной волны более 620 нм.

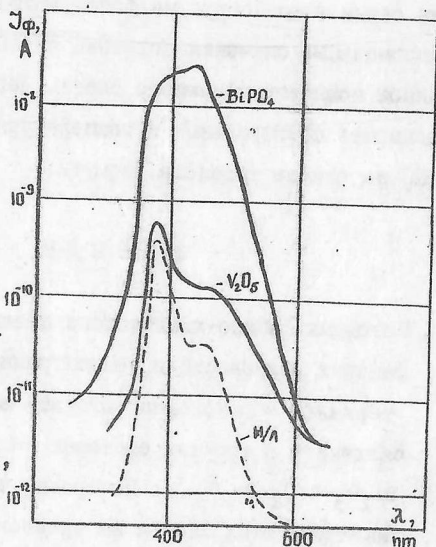


Рис.4. Спектральная зависимость фототока легированных кристаллов титаната висмута.

Повышение фоточувствительности наблюдали и при двойном легировании, например, добавлением в шихту $\text{Bi}_{24}\text{AlPO}_{40}$,

$\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{CdO} + \text{V}_2\text{O}_5$ и т.д. Наличие ионов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях решетки приводит к изменению температурной зависимости фототока. Если для титаната висмута область термоактивации фототока обнаруживается при температурах меньших 300 К с переходом в область температурного гашения фототока ($T = 300 \text{ К}$), то при легировании Fe_2O_3 или $\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$ область температурного гашения фототока не наблюдается - с повышением температуры вплоть до комнатной максимальное значение фототока возрастает.

Таким образом, легирование кристаллов титаната висмута позволяет в широких пределах варьировать значениями коэффициентов поглощения в области края фундаментального поглощения,

тем самым воздействуя на фоточувствительные свойства, изменяя максимальные значения фототока от 10^{-11} до 10^{-7} А при фиксированной мощности падающего света. Легирование дает возможность расширить спектральный и температурный интервалы применения ПМС на основе титаната висмута.

В ы в о д н

I. Методами физико-химического анализа проведено исследование фазовых равновесий в концентрационном и температурном интервалах образования титаната висмута со структурой типа силленита в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Построены части проекции поверхности ликвидуса этих систем на треугольник состава, изучены поли-термические разрезы между соединениями со структурой силленита и установлена их ограниченная взаимная растворимость. Определена область гомогенности титаната висмута в пределах 13,2 - 14,3 мол.% TiO_2 .

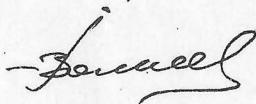
Экспериментально определены граничные параметры выращивания монокристаллов для двух различных атомных механизмов роста поверхности раздела фаз. Синтезированы монокристаллы в условиях нормального роста, с близким к изотропному перемещению фазовой границы, и в условиях послыного роста, когда атомно гладкая сингулярная грань кристалла занимает всю поверхность фронта кристаллизации. Показано, что условия послыного роста более приемлимы для получения радиально однородных монокристаллов при вытягивании из расплава вдоль направления $[100]$ с целью изготовления из них активных элементов оптической записи информации.

2. Методом Чохральского синтезированы монокристаллы титаната висмута легированного оксидами цинка, кадмия, меди, кальция, железа, галлия, алюминия, ванадия, фосфора. Отработаны методики определения концентрации цинка, титана, железа, ванадия и фосфора в рамках модели образования твердых растворов замещения по тетраэдрическим позициям кристаллической решетки по результатам химического анализа, лазерной масс-спектрометрии, ИК - спектрометрии и локального рентгеноспектрального анализа. Анализ спектров двухфонного поглощения, электронного парамагнитного резонанса и аналитических данных валового состава позволил установить, что фосфор и ванадий входят в тетраэдрические позиции в зарядовом состоянии +5, а железо в зарядовом состоянии +3.
3. Прецизионным нейтронографическим анализом уточнена структура соединения $Bi_{12}TiO_{20}$. При исследовании заселенности позиций атомами обнаружены вакансии в подрешетках титана и кислорода.
4. Методом локального рентгеноспектрального анализа классифицированы макродефекты, образующиеся в процессе кристаллизации титаната висмута из растворов в расплаве полутормого оксида висмута. Экспериментально установлено, что при выращивании из расплавов с добавлением фосфорсодержащей лигатуры ($BiPO_4$, $Bi_{24}P_{10}O_{40}$) монокристаллов титаната висмута образование включений металлической платины минимально.
5. Исследовано влияние легирующих оксидов на оптические и фотоэлектрические свойства титаната висмута. Возможно как подавление фоточувствительности материала на 2 - 3 порядка при легировании оксидами цинка, галлия, алюминия, так и улучшение фоточувствительных свойств при легировании оксидами ванадия, фосфора.

Основные результаты диссертации опубликованы
в следующих работах :

1. Волков В.В., Скориков В.М., Жереб Л.А. Монокристаллы типа силленита в тройных системах из окиси висмута, фосфора и бора, алюминия, галлия, железа // В сб.: Тез. докл. I Всесоюз. конф. по физ.-хим. основам технологии сегнетоэлектриков и родственных материалов. Звенигород, 1980.
2. Волков В.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Васильев А.Я. Исследование макродефектов в монокристаллах оксидных соединений на основе окиси висмута // В сб.: Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по локальным рентгеноспектральным исследованиям и их применению. Черноголовка, 1982.
3. Бурков В.И., Каргин Ю.Ф., Кизель В.А., Ситников В.И., Скориков В.М., Волков В.В. Исследование спектров поглощения и кругового дихроизма кристаллов $\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$: $\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$ // ФТТ. 1984. Т.26. В.7. С.2216-2218.
4. Захаров И.С., Скориков В.М., Петухов П.А., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. Термостимулированные токи в легированных кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ // ФТТ. 1985. Т.27. В.2. С.597-599.
5. Волков В.В., Васильев А.Я., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Влияние легирования и условий кристаллизации на совершенство кристаллов со структурой силленита // В сб.: Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по росту кристаллов. Цахкадзор, 1985.

6. Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Захаров И.С., Волков В.В. Спектральные характеристики пропускания, поглощения и фотопроводимости кристаллов типа силленита, подвергнутых различным обработкам // М., 1985. 25 с.-Деп. в ВИНТИ, № 3577-85.
7. Бурков В.И., Волков В.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Ситникова В.И., Чмырев В.И., Байсымаков М.А. Спектроскопические исследования легированных кристаллов титаната висмута // В сб.: Оптика анизотропных сред. Москва. МФТИ, 1987. С.27 - 32.
8. Бурков В.И., Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Ситникова В.И., Соболев С.С. Влияние легирования на оптические и спектроскопические характеристики кристалла титаната висмута // Кристаллография, 1987. Т.32.В.6. С.1462-1464.
9. Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Захаров И.С., Петухов П.А. Способ получения монокристаллов титаната висмута. - Положительное решение по заявке на авторское свидетельство СССР № 3831837/23-26 (не публ.) от 17.09.1985.
10. Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Чмырев В.И., Байсымаков М.А. Способ получения монокристаллов титаната висмута. - Положительное решение по заявке на авторское свидетельство СССР № 4191205/31-26 от 25.08.87 (не публ.) .



Подп. в печать 18/IV-88 г. Заказ 70 Тираж 100 Объем 1,5 п. л.

Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева