

РГБ ОН

на правах рукописи

30 MAR 1998

Каргин Юрий Федорович

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ СИЛЛЕНИТА**

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва 1998

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, член-корреспондент РАН

Изотов Александр Дмитриевич
(ИОНХ РАН)

доктор химических наук

Томашпольский Юрий Яковлевич
(НИФХИ им. Л.Я. Карпова)

доктор химических наук

Фёдоров Павел Павлович
(ИК РАН)

Ведущая организация: Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, химический факультет

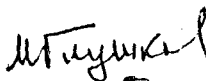
Защита состоится 31 марта 1998 г. в 10⁰⁰ ч. на заседании
диссертационного совета Д 002.37.01 по адресу 117907 Москва,
Ленинский проспект, 31, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы ОХН РАН по адресу 117907 Москва, Ленинский
проспект, 31.

Автореферат разослан 25 февраля 1998 г.

Ученый секретарь совета

к.х.н.



М.А. Глушкова

Актуальность темы. Соединения, образующиеся в двойных и многокомпонентных системах оксида висмута (III) с оксидами элементов I-VIII групп, кристаллизуются в различных структурных типах: флюорита, перовскита, пиррохлора, эвлитина, слонстого типа и др., что определяет многообразие их свойств и использование в производстве пьезо- и сегнетоэлектрических, сверхпроводящих, оптических, сцинтилляционных материалов, а также катализаторов и твердых электролитов. Соединения со структурой силленита ($\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 8}$) образуются только в системах с оксидом висмута и изоструктурны метастабильной $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 8}$ отличаются разнообразием значительных по величине физических эффектов - пьезоэлектрическим, электро- и магнитооптическим, оптической активностью (гирацией), фотопроводимостью и фоторефракцией - сочетание которых позволяет использовать их в различных акусто- и оптоэлектронных устройствах (пьезодатчики, фильтры и линии задержки электромагнитных сигналов, электро- и магнитооптические измерители напряженности полей, пространственно-временные модуляторы света и др.). Высокая фоторефрактивная чувствительность кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 8}$, сравнимая с фотографической чувствительностью галоидных солей серебра, определяет интенсивные исследования нелинейного взаимодействия световых волн в этих материалах: двухволнового смещения на фоторефрактивных решётках, обращения волнового фронта и их применение в голографической интерферометрии в реальном времени, устройствах оптической обработки и хранения информации и др.. Несмотря на широкие масштабы исследований в этой области они ограничены, в основном, изучением кристаллов силиката, германата и (в последнее время) титаната висмута. Однако, в структурном типе силленита реализуется значительное число фаз (около 60 индивидуальных соединений $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 8}$ с различными M катионами и многочисленные твердые растворы

между ними), природа, особенности атомного строения и физико-химические свойства которых практически не изучены. Фундаментальные исследования по выявлению факторов определяющих границы устойчивости структурного типа силленита и установлению взаимосвязи между составом и свойствами (в частности, хироптическими) соединений $Bi_{12}M_xO_{20+2x}$, являются основой направленного синтеза этих материалов с оптимальными для практического использования параметрами.

Цель работы - установление закономерностей изменения состава, кристаллического строения и хироптических свойств (гирации) в ряду оксидных соединений висмута со структурой силленита, выяснение на основе физико-химического анализа двойных и многокомпонентных оксидных висмут-содержащих систем природы фаз и основных физико-химических факторов направленного регулирования свойств кристаллов со структурой силленита.

Основные задачи работы :

- изучение фазовых равновесий в системах $Bi_2O_3 - M_xO_y$ с участием стабильных и метастабильных фаз;
- синтез соединений со структурой силленита в тройных системах типа $Bi_2O_3 - M_2O_3 (MO) - M_2O_5$, $Bi_2O_3 - MO (M_2O_3) - MO_3$;
- изучение особенностей атомного строения кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20+2x}$ с катионами M^{n+} в различных степенях окисления;
- определение характера изоморфных замещений и пределов взаимной растворимости соединений со структурой силленита;
- разработка методик выращивания из расплава монокристаллов индивидуальных соединений $Bi_{12}M_xO_{20+2x}$ со структурой силленита с различным характером плавления, получение монокристаллов $Bi_{12}MO_{20}$ ($M = Si, Ge, Ti$), легированных элементами I-VIII групп;
- изучение оптических и хироптических свойств $Bi_{12}M_xO_{20+2x}$ и их взаимосвязи с составом и особенностями структуры кристаллов.

Научная новизна.

- Впервые систематизированы данные по образованию фаз со структурой силленита $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 6}$ в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$ (M - элементы I-VIII группы периодической системы), выполнен синтез новых соединений состава $\text{Bi}_{12}\text{M}^{3+}_{1/2}\text{M}^{5+}_{1/2}\text{O}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{M}^{2+}_{1/3}\text{M}^{5+}_{2/3}\text{O}_{20}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$; $\text{M}^{3+} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Mn}, \text{Fe}$; $\text{M}^{5+} = \text{P}, \text{V}$). Обнаружено, что в системах с оксидами хрома, марганца и кобальта состав соединений $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 6}$ изменяется в зависимости от парциального давления кислорода в соответствии с изменением степени окисления 3d элемента. Установлено, что во всех фазах со структурой силленита висмут находится в степени окисления +3. Для композиций с M^{5+} (Nb, Ta) и $\text{Bi}_{12}\text{M}^{2+}_{1/2}\text{M}^{6+}_{1/2}\text{O}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{M}^{3+}_{2/3}\text{M}^{6+}_{1/3}\text{O}_{20}$ ($\text{M}^{6+} = \text{S}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Cr}$), соединения со структурой силленита не реализуются. Изучены фазовые равновесия в двойных $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$ (M = Cu, Mg, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, B, Ga, In, Tl, Sc, Si, Sn, Ti, P, V, Mo, Mn, Fe, Ni, Co, Pt) и тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y - \text{Si}(\text{Ge})\text{O}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y - \text{TiO}_2$ (M = Zn, Ga, Fe), $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y - \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y - \text{MoO}_3$ (WO_3), и выявлены соединения и твердые растворы, являющиеся в обычных условиях стабильными или метастабильными фазами.
- Установлены принципиально новые особенности атомного строения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 6}$ с различными M-катионами в тетраэдрических позициях структуры и выявлены границы устойчивости кубических фаз со структурой силленита, отвечающие изменению степени окисления M^{n+} катиона в пределах $+2 \leq n \leq +5$. Показано, что решающую роль в возможности существования обширного класса изоморфных соединений типа силленита играет висмут-кислородная подрешётка: изменение степени окисления катиона M^{n+} от M^{2+} до M^{5+} сопровождается сопряженным изменением кислородной стехиометрии соединений $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 6}$ за счет образования

вакансий кислорода O(3) в позиции 8с или размещения дополнительного кислорода O(4) в позиции 6b соответственно.

- Установлено, что соединения со структурой силленита не проявляют совершенного изоморфизма и (за исключением небольшого числа систем) ограниченно растворимы друг в друге при образовании твёрдых растворов с изовалентным или гетеровалентным типом замещения. Определены пределы растворимости замещающих элементов в конкретных системах, не обнаружено замещения в $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ атомов Bi на изоэлектронный аналог Sb и атомов кислорода на серу.
- Найдены условия выращивания монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+5}$ ($M = \text{Zn, Ga, Fe, Si, Ge, Ti}$), $\text{Bi}_{24}\text{MPO}_{40}$ ($M = \text{Al, Ga, Fe}$), а также легированных элементами I-VIII групп монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($M = \text{Si, Ge, Ti}$) из расплава оптического качества. Определены основные виды образующихся макродефектов (включений) и последовательность образования поверхностных фаз в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+5}$ ($M = \text{Si, Ge, Ti}$) при термическом разложении их в вакууме. Впервые выращены энантиоморфные формы монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($M = \text{Si, Ge, Ti}$) и установлено, что образование рацемических структур не происходит.
- Доказано, что тетраэдрические комплексы $[\text{MO}_4]^{n-}$, занимающие в структуре силленита позиции с точечной симметрией 23, являются оптически активными, причем вклад в суммарное оптическое вращение кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+5}$ электронных переходов с переносом заряда t_1-2e таких комплексов противоположен по знаку вкладу ${}^1\text{S}_0 - {}^3\text{P}_1$, ${}^1\text{S}_0 - {}^1\text{P}_1(6s^2-sp)$ переходов Bi^{3+} в $[\text{BiO}_5]$ полиэдрах (точечная симметрия C_1). Предложена модель, объясняющая наблюдаемые изменения величины оптического вращения кристаллов со структурой силленита положением в шкале энергий t_1-2e перехода $[\text{MO}_4]^{n-}$ комплексов, зависящим от электроотрицательности M-атома. Обнаружено, что электронные состояния, обусловленные

дефектами, и d-d переходы ионов переходных металлов также проявляются в гиротропии кристаллов со структурой силленита. Установлено, что элементы 3d-ряда размещаются в тетраэдрических позициях структуры силленита в степенях окисления Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{4+} и Cr^{5+} , Mn^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} и Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . В легированных кристаллах $Bi_{12}MO_{20}$ наблюдается обратимое изменение степени окисления $Cr^{5+} \rightleftharpoons Cr^{4+}$, $Mn^{4+} \rightleftharpoons Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{2+}$, $Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu^+$ при вариации парциального давления кислорода.

Практическая значимость. Выявлены корреляции «состав-структура-свойство», которые позволяют прогнозировать состав новых соединений и являются физико-химической основой направленного синтеза кристаллов со структурой силленита с заданными свойствами (термической устойчивостью, параметром элементарной ячейки, величиной оптического вращения и пр.). Показано, что существенный рост коэффициента поглощения кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20 \pm \delta}$, содержащих 3d - элементы, обусловлен d-d переходами, которые не дают вклада в фотопроводимость. Экспериментально подтверждена модель оптической активности соединений типа силленита и обнаружено, что величина оптического вращения $Bi_{12}VO_{20,5}$ и ее дисперсия в видимом диапазоне имеют нулевые значения. Получены эпитаксиальные слои $Bi_{12}TiO_{20}$ на монокристаллических подложках $Bi_{12}GeO_{20}$, в которых впервые для планарных волноводов силленитов реализовано двухпучковое взаимодействие света на фоторефрактивных решётках. Предложены способы синтеза оксидных соединений висмута, химико-механической обработки поверхности и получения монокристаллов $Bi_{12}M_xO_{20 \pm \delta}$ с улучшенными оптическими и фотоэлектрическими параметрами, экономический эффект от внедрения которых на Государственном предприятии «Германий» составил 5 млн.руб.(в ценах 1990 г.).

Апробация работы. Результаты работы были доложены на 54-м Курнаковском чтении (Москва, 1995), V и VI Всесоюзных совещаниях по физико-

химическому анализу (1976, 1983), VI Международной конференции по росту кристаллов (Москва, 1980), I-III Всесоюзных конференциях по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов (Звенигород, 1980, 1983, 1988) и I-III Всесоюзных конференциях «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов» (Москва, 1981, 1984, 1987), V Всесоюзном симпозиуме по проблеме изоморфизма (Черноголовка, 1981), VIII Всесоюзной конференции по локальным рентгеноспектральным исследованиям и их применению (Черноголовка, 1982), VIII Всесоюзной конференции по термическому анализу (Куйбышев, 1982), V Всесоюзном совещании «Высокотемпературная химия силикатов и окислов» (Ленинград, 1982), IV Школе по физико-химическим методам получения и исследования материалов электронной техники (Красноярск, 1984), VI и VII Всесоюзных конференциях по росту кристаллов (Цахкадзор, 1985; Москва, 1988), X Всесоюзном научном совещании «Применение колебательной спектроскопии к исследованию неорганических и координационных соединений» (Москва, 1985), XII Европейской кристаллографической конференции (Москва, 1989), II и III Международных конференциях «Фоторефрактивные материалы, эффекты и устройства» (Франция, 1990; США, 1991), Международном симпозиуме «Ferro-, piezo-electric materials and their applications» (Москва, 1994), The International Conference on Optical Memory & Neural Networks (Moscow, 1994), III Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение» (Александров, 1997), ежегодных научных конференциях ИОНХ РАН (1976, 1978, 1980, 1981, 1985, 1994, 1995, 1996, 1997).

Диссертационная работа является результатом многолетней работы автора (с 1976 г.) в лаборатории физико-химического анализа оксидов ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН (зав.лаб. д.х.н., проф. В.М.Скориков) и представляет собой обобщение работ автора и совместных исследований в области

физико-химического анализа оксидных висмутсодержащих систем, вошедших в кандидатские диссертации В.П.Жереба, Л.А.Жереб, Ф.Ф.Джалаладдинова, В.В.Волкова, Е.Н.Воскресенской, А.В.Шевчука, А.В.Ценёва, А.В.Егорышевой; результатов совместных исследований полученных гидротермальным методом А.А.Марьиным (ВНИИСИМС) фаз со структурой силленита, ИК спектров кристаллов с А.В.Хомичем (ИРЭ РАН). Структурные исследования монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 8}$ нейтронографическим методом выполнены совместно с С.Ф.Радаевым (под руководством д.ф.-м.н., проф. В.И.Симонова, ИК РАН) и В.А.Сарниным (Филиал НИФХИ им.Л.Я.Карпова, г.Обнинск). Оптические и хироптические свойства монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 8}$ (нелегированных и легированных различными примесями) изучены совместно с д.ф.-м.н., проф.В.И.Бурковым (МФТИ).

Публикации. Всего по теме диссертации опубликовано 118 работ (статьи в академических и зарубежных журналах - 82, тезисы докладов на Международных и Всесоюзных конференциях - 26, статей в сборниках - 8, депонированных статей - 2) и 9 авторских свидетельств РФ.

Структура и объём работы. Диссертационная работа изложена на 305 стр. машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, заключения и выводов; включает список цитированной литературы из 508 наименований; содержит 133 рисунка и 20 таблиц.

Основное содержание работы.

Глава 1. Физико-химический анализ оксидных висмутсодержащих систем.

Силленит является очень редким висмутовым минералом, образующимся в зонах окисления. Назван он так в честь шведского кристаллохимика Ларса Силлена (L.G.Sillen), впервые установившего (в 1937 г.) существование метастабильной кубической объемно-центрированной модификации оксида висмута(III) - $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, изоструктурной минералу. Неоднократные исследования полиморфизма Bi_2O_3 показывают, что метастабильная γ -модификация обра-

зается при охлаждении высокотемпературной флюоритоподобной δ -формы или расплава и в редких случаях может сохраняться до комнатной температуры. Анализ экспериментальных данных по взаимодействию компонентов и фазовым равновесиям в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$ (M - элементы I-VIII групп периодической системы) показывает возможность реализации фаз со структурой типа силленита с различными элементами (Rb, Mg, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Ti, Pb, P, V, As, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Ir). В системах, не содержащих оксид висмута, фазы со структурой силленита не обнаружены. До середины 60-х годов изоструктурные силлениту синтетические фазы, образующиеся при взаимодействии оксида висмута с оксидами различных элементов, отождествляли с метастабильной $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, стабилизированной примесями элементов I-VIII групп. Воззрения на природу фаз со структурой силленита изменились в результате детального изучения фазовых диаграмм ряда двойных систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$, выполненных в ИОНХ РАН Е.И.Сперанской, В.М.Скориковым, В.Н. Батогом (Levin E.M. & Roth R.S. за рубежом), в которых было показано, что эти фазы являются индивидуальными химическими соединениями в соответствующих системах. В то же время, по данным различных авторов состав соединений со структурой силленита различался не только при изменении второго компонента (M_xO_y), но и в конкретной системе. Так, соединениям со структурой силленита в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}_2$ (M = Si, Ge, Ti) отвечает отношение компонентов 6:1 (для оксида титана указывали также отношение 4:1), в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$ (M = B, Al, Ga, Fe, Cr) отношение компонентов составляло 12:1, 24:1, 25:1, 23:1 и 38:1, а в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ (M = Mg, Cd, Zn) - 9:8, 5:3, 6:1 или 24:1 (для системы с ZnO имеется 5 вариантов диаграммы состояния с составом силленит-фаза 6:1, 8:1, 19:1, 24:1). Такая существенная вариация состава изоструктурных соединений была не ясна с кристаллохимической точки зрения и определила задачи настоящей работы. Разногласия относительно состава соединений,

по-видимому, были связаны с возможностью реализации в этих системах равновесий с участием метастабильных фаз (которые ранее не учитывали). Фазовые диаграммы метастабильного равновесия систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ ($M = \text{Ge, Si, Ti, Ga, Zn, Cd}$) показывают, что при охлаждении из области расплава кристаллизуются широкие области твердых растворов на основе высокотемпературной δ -модификации Bi_2O_3 , а соединения со структурой силленита не образуются. Метастабильные фазы в качестве промежуточных продуктов реакции образуются также при взаимодействии Bi_2O_3 с оксидами элементов в твердой фазе. Общая схема взаимодействия компонентов в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}_2$ ($M = \text{Si, Ge}$) в твердой фазе (Bi_2MO_5 , δ^* , $\gamma^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ - метастабильные фазы), определяемая массопереносом Bi_2O_3 , приведена на рисунке 1.

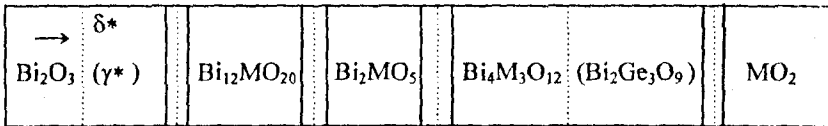


Рис. 1. Схема взаимодействия Bi_2O_3 и MO_2 ($M = \text{Si, Ge}$) в твердой фазе.

Решение проблемы стехиометрии соединений со структурой силленита было предложено Крэйгом и Стефенсоном (D.S.Craig and N.C.Stephenson // J.Solid State Chem., 1975, v.15, p.1-8) на основе рентгенографического изучения структуры Fe- и Zn-содержащих соединений за счет гипотезы о возможности окисления атомов висмута, занимающих тетраэдрические позиции решетки, до Bi^{5+} (соединениям приписывали состав $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_{33}\text{ZnO}_{60}$). Для $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ими была предложена формула $\text{Bi}_4\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_{10}$. В структурных моделях Zn ($6\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$)-, Cd ($5\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:3CdO}$)- содержащих фаз (С.Д.Кирик и др. //Ж.структурной химии, 1985, т.26, с.90) и Mg-, Co-, Ni- ($\text{Bi}_{26-x}\text{M}_x\text{O}_{40-6}$, $6 \leq x \leq 16$)- содержащих силленитов (A.Ramanan, J.Gopalakrishnan, C.N.R. Rao // Mat. Res.Bull, 1981, v.16, p.169; N.Rangavittal, T.N. Guru Row, C.N.R. Rao // Eur. J. Solid State Inorg. Chem.1994, t.31, p.409) электронейтральность ячейки

$\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+8x}$ также обеспечивалась за счет размещения соответствующего количества Bi^{5+} в М и Вi позициях. Эту модель в дальнейшем широко использовали для объяснения стехиометрии и особенностей физических свойств соединений со структурой силленита различного состава.

Очевидно, что с позиций физико-химического анализа, фигуративная точка фазы, содержащей Bi^{5+} , не принадлежит двойной системе, а должна располагаться в тройной системе с участием Bi_2O_5 . Однако, детальное изучение нами фазовых равновесий в системах с ZnO , CdO , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , MgO , NiO , CoO в области существования соединений со структурой силленита не выявило предполагаемых для тройных систем фазовых превращений. Не обнаружен нами также Bi^{5+} в $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и монокристаллах $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$, $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ химическим (оксидиметрический и йодометрический методы) анализом. Отметим, что при получении $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ предполагаемого состава $\text{Bi}_{24}\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_{40}$ путём термического разложения Bi_2O_4 обнаружено, что на воздухе процесс сопровождается поглощением CO_2 с образованием $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

Фазовые диаграммы некоторых систем $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$ приведены на рис.2, 3. Область гомогенности $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ не превышает 1,5 мол.% со стороны Bi_2O_3 , $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$, $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ -около 1-2 мол.% избытка M_xO_y . В системе с V_2O_5 (рис.3) стабильное равновесие характеризуется образованием соединения со структурой силленита $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{41}$. При охлаждении из области высокотемпературного δ -твердого раствора реализуется метастабильный твердый раствор со структурой силленита на основе $\text{Bi}_{25}\text{VO}_{40}$, устойчивый при нагревании до 680-590°C (в зависимости от содержания V_2O_5), а при охлаждении из расплава сохраняется флюоритоподобный твердый раствор типа $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. В системах с NiO , MgO , Rb_2O , CdO , MoO_3 , WO_3 соединения со структурой силленита (как стабильные, так и метастабильные) не образуются. Ошибочно

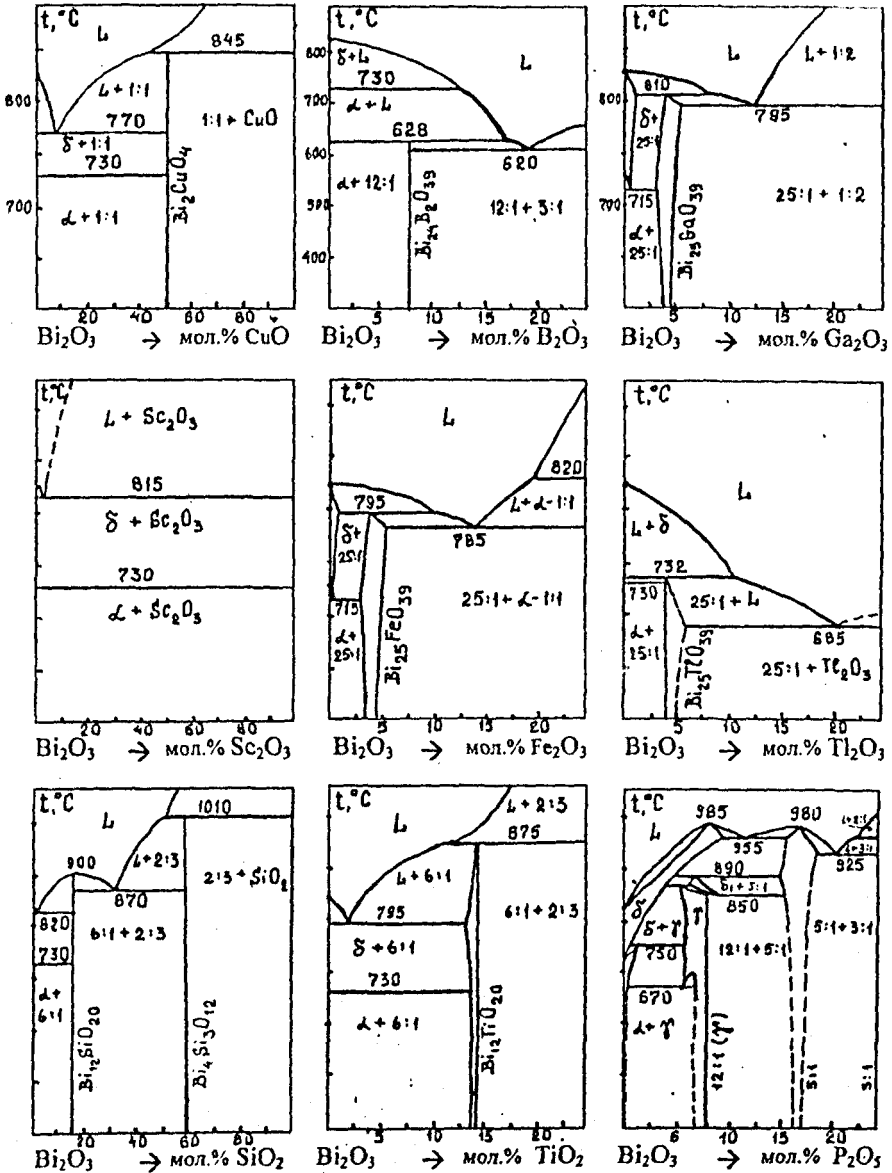


Рис.2. Фазовые диаграммы стабильного равновесия в системах Bi_2O_3 - M_xO_y в области существования фаз со структурой силленита.

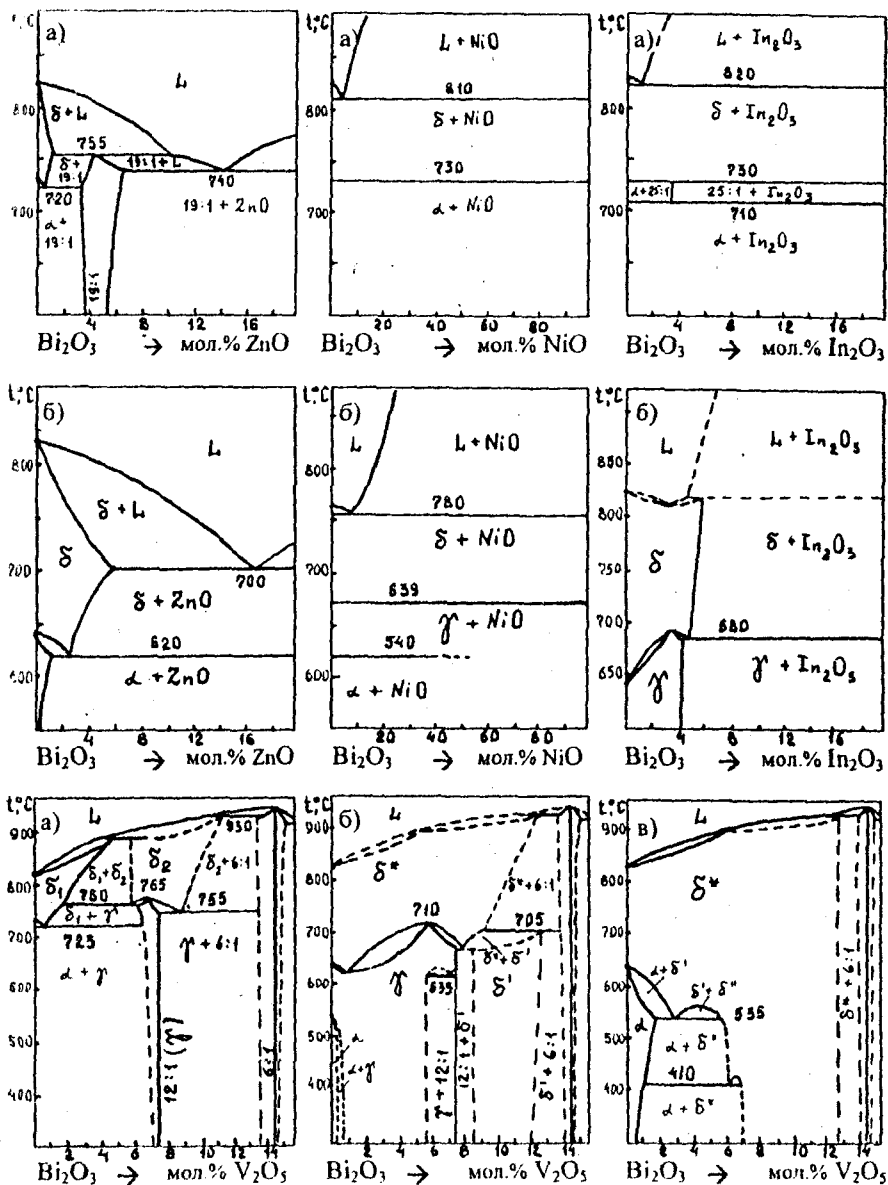
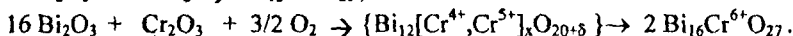
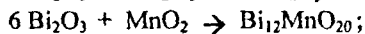
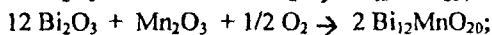
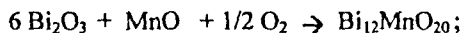


Рис.3. Фазовые диаграммы в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$: а) - стабильное; б, в) - метастабильные состояния.

за них принимали метастабильную γ - Bi_2O_3 , возникновению и сохранению которой до комнатной температуры способствует эффект ориентационно-размерного соответствия при гетероэпитаксиальном образовании зародышей γ -модификации оксида висмута, покрывающего частицы MgO , NiO , CdO (кубическая ячейка типа NaCl , $a \approx 0,42 - 0,46$ нм).

Изучение взаимодействия Bi_2O_3 с оксидами марганца (II и III) и хрома (III) выявило способность оксида висмута (III) участвовать в процессах окисления. На воздухе, при температурах 500-730°C протекают следующие реакции



Образование соединения $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ со структурой силленита отвечает окислению низших оксидов марганца до Mn^{4+} , при взаимодействии Bi_2O_3 с Mn_2O_3 в вакууме состав соединения со структурой силленита отвечает $\text{Bi}_{23}\text{MnO}_{39}$. Взаимодействие Bi_2O_3 с Cr_2O_3 протекает с образованием промежуточной фазы со структурой силленита ($\text{Bi}_{12}\text{Cr}_x\text{O}_{20+5}$). Анализ ИК спектров Cr-содержащей фазы со структурой силленита показывает, что она содержит хром в степенях окисления Cr^{4+} и Cr^{5+} . При температуре выше 460°C соединение $\text{Bi}_{12}\text{Cr}_x\text{O}_{20+5}$ распадается с образованием тетрагональной фазы $\text{Bi}_{16}\text{Cr}^{6+}\text{O}_{27}$. Твердофазное взаимодействие Bi_2O_3 с оксидами кобальта (CoO , Co_3O_4 , Co_2O_3) на воздухе характеризуется образованием единственного промежуточного соединения со структурой силленита состава $44\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$ (соответственно CoO окисляется, а Co_2O_3 восстанавливается до Co_3O_4). При низких парциальных давлениях кислорода (в вакууме) образуется фаза со структурой силленита состава $\text{Bi}_{38}\text{CoO}_{58}$ (19:1).

Синтез соединений со структурой силленита сложного состава проводили путем замещения атомов M в $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20}$ на комбинации $2\text{M}^{4+} = \text{A}^{3+} + \text{B}^{5+}$,

$A^{2+} + B^{6+}, 3M^{4+} = A^{2+} + 2B^{5+}, 2A^{3+} + B^{6+}$. Возможность образования таких фаз впервые была показана А.А.Майером (Тр.МХТИ им.Д.И.Менделеева, М., 1973, т.72, с.98) на примере $Bi_{24}APO_{40}$ ($A = B, Al, Ga, In$). Нами в результате физико-химического изучения более 100 композиций синтезирован ряд новых фаз со структурой силленита: $Bi_{24}A^{3+}V(P)O_{40}$ ($A^{3+} = B, Al, Ga, Fe, In$), $Bi_{24}GaAsO_{40}$, $Bi_{36}A^{2+}P(V)O_{60}$ ($A^{2+} = Zn, Cd, Pb, Co, Cu, Mn$), $Bi_{24}A^{2+}MoO_{40}$, $Bi_{24}A^{2+}WO_{40}$ ($A^{2+} = Zn, Cd, Pb$), $Bi_{36}A^{3+}Mo(W)O_{60}$ ($A^{3+} = Ga, Fe$). Установлено, что во многих случаях предполагаемые соединения не образуются (например, композиции с $B^{5+} = Nb, Ta, Cr$; $B^{6+} = S, Cr, Mo, W$), а присутствие в образцах фазы со структурой силленита связано с образованием соединений в соответствующих двойных системах (с $ZnO, Ga_2O_3, Fe_2O_3, P_2O_5$ или V_2O_5).

На основании анализа опубликованных данных, результатов синтеза и экспериментального изучения фазовых равновесий в двойных и тройных системах с участием Bi_2O_3 установлено, что реализующиеся в них фазы со структурой силленита могут быть разделены по своей природе на следующие группы:

- индивидуальные соединения, стабильные до температуры плавления или распада в твердой фазе: $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}GeO_{20}$, $Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_{24}GaPO_{40}$, $Bi_{24}FePO_{40}$, $Bi_{24}GaVO_{40}$, $Bi_{24}FeVO_{40}$ (плавятся конгруэнтно); $Bi_{12}TiO_{20}$, $Bi_{38}ZnO_{58}$, $Bi_{24}B_2O_{39}$, $Bi_{25}GaO_{39}$, $Bi_{25}TiO_{39}$, $Bi_{25}FeO_{39}$, $Bi_{38}CoO_{58}$ (в вакууме), $Bi_{24}BPO_{40}$, $Bi_{24}BVO_{40}$, $Bi_{24}AlVO_{40}$, $Bi_{24}GaAsO_{40}$ (плавятся инконгруэнтно); $Bi_{25}AlO_{39}$, $Bi_{24}P_2O_{41}$, $Bi_{24}V_2O_{41}$, $Bi_{24}As_2O_{41}$, $Bi_{88}Co^{2+}Co^{3+}_2O_{136}$, $Bi_{12}Pb_3O_{19+δ}$, $Bi_{12}MnO_{20}$, $Bi_{25}MnO_{39}$ (в вакууме), $Bi_{12}Cr_xO_{20+δ}$ - (распадаются в твердой фазе);
- метастабильные соединения и твердые растворы на их основе: $Bi_{25}InO_{39}$, $Bi_{25}PO_{40}$, $Bi_{25}VO_{40}$, $Bi_{12}RuO_{20}$, $Bi_{12}IrO_{20}$ (распадаются в твердой фазе);
- фазы, соответствующие ограниченным твердым растворам на основе метастабильной γ - Bi_2O_3 (системы с оксидами $Mg, Ni, Na, Rb, Cd, Nb, Mo, W$).

Глава 2. Кристаллохимия соединений со структурой силленита.

Структура силленита впервые была изучена Абрахамсом и др. (S. C. Abrahams, P. B. Jamieson, J. L. Bernstein // J. Chem. Phys., 1967, v. 47, 4034) на примере германата висмута. Элементарная ячейка $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (пр. гр. I23) содержит две формульные единицы и представляет собой куб, в центре и вершинах которого расположены атомы Ge, тетраэдрически координированные кислородом. Окружение атомов висмута кислородом, согласно Абрахамсу, представляет собой семивершинник. Как отмечено выше, структурные модели Fe-, Zn-, Mg-, Ni-, Co-содержащих соединений со структурой силленита базируются на предположении, что кислородная подрешетка $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ является бездефектной, а электронейтральность элементарной ячейки достигается за счёт окисления атомов висмута в тетраэдрических позициях до Bi^{5+} . Однако, структурные модели предложенные Крэйгом и Стефенсоном, Кириком и Рао оказались в противоречии с нашими экспериментальными результатами изучения фазовых равновесий систем и химического анализа кристаллов в отношении присутствия Bi^{3+} в соединениях $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 6}$. Кроме того, образование в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{P}, \text{V}$) фаз со структурой силленита, отвечающих отношению компонентов 25:1 ($\text{Bi}_{25}\text{MO}_{40}$) и 12:1 ($\text{Bi}_{12}\text{M}_2\text{O}_{41}$), указывает на возможность размещения Bi^{3+} в тетраэдрических позициях или размещения дополнительного кислорода в элементарной ячейке, соответственно. Отметим, что структурно-химическая формула метастабильной $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Bi}_{24}\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_{40}$), предложенная Крэйгом и Стефенсоном, также логически противоречила их выводу о невозможности Bi^{3+} занимать тетраэдрические позиции в элементарной ячейке типа силленита. Таким образом, возникла необходимость прецизионного структурного анализа монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 6}$ с различным типом М катиона.

Основные результаты исследований монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 6}$ со структурой силленита нейтронографическим методом сводятся к следующему:

1. В элементарной ячейке "идеальных" (все позиции в структуре заполнены) соединений со структурой силленита катионы M^{4+} (Ge, Si, Ti) занимают две тетраэдрические полости каркаса, построенного из $[BiO_3E]$ -полиэдров (E - означает неподелённую пару электронов висмута), связанных общим ребром в димеры. Когда размер атома M (например, Ti) превышает оптимальный, релаксация локальных напряжений осуществляется за счёт образования вакансий Ti (около 10% от общего числа M позиций). Причём, каждая вакансия титана сопровождается двумя вакансиями кислорода в позиции O(3). Вследствие этого, $[BiO_3E]$ полиэдры, теряющие общую вершину O(3), перестраиваются в тригональные бипирамиды $[BiO_4E]$ с неподелённой электронной парой висмута в экваториальной плоскости (рис.4). К этой группе относится и $Bi_{12}MnO_{20}$, оказавшийся редким примером индивидуального соединения марганца с тетраэдрической координацией Mn^{4+} кислородом.

2. В элементарной ячейке соединений с различными катионами в тетраэдрических позициях, например $Bi_{24}FePO_{40}$, происходит изменение расстояния Bi-O(3) в $[BiO_3]$ полиэдрах в соответствии с изменением расстояния M-O(3) в тетраэдре $[MO_4]^{n-}$ (рис.5).

3. В элементарной ячейке соединений $Bi_{12}M_xO_{20+6x}$, содержащих катионы в степени окисления +3 или +2 ($Bi_{12}M^{3+}O_{39}$, $M^{3+}=Al, Ga, Fe, Ti$; $Bi_{36}M^{2+}O_{58}$, $M^{2+}=Zn, Co$) 1/2 или 2/3 правильных тетраэдрических $[MO_4]$ позиций замещается $[BiO_3E]$ «зонтичными» группами (рис.6), с одновременным образованием вакансии кислорода O(3). Особенность соединения $Bi_{24}B_2O_{39}$ состоит в том, что отношение Bi:B=12:1 отвечает полному заполнению тетраэдрических позиций атомами бора. Присутствие в ИК спектре $Bi_{24}B_2O_{39}$ (а также $Bi_{24}BPO_{40}$, $Bi_{24}BVO_{40}$) полос поглощения в области 1100-1300 cm^{-1} и узких полос в области 660-720 cm^{-1} , соответствующих антисимметричным валентным колебаниям ν_3 и деформационным колебаниям ν_2 в треугольных $[BO_3]$ группах, сви-

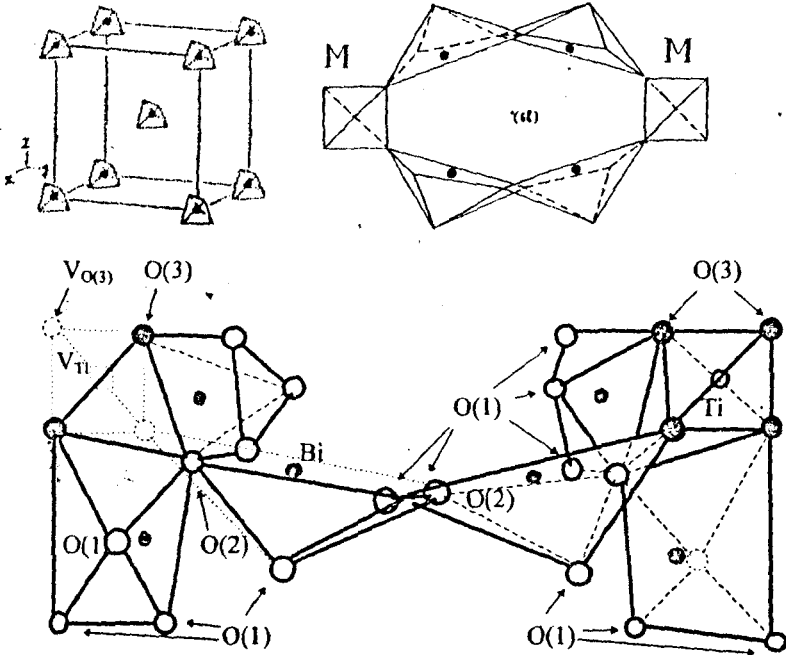


Рис.4. Элементарная ячейка $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$; изображение $[\text{BiO}_3]$ полиэдров, связанных по ребру в димеры $[\text{Bi}_2\text{O}_6]$, соединяющие трансляционно идентичные $[\text{MO}_4]$ тетраэдры, и фрагмент структуры $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{10,9}\text{O}_{19,8}$.

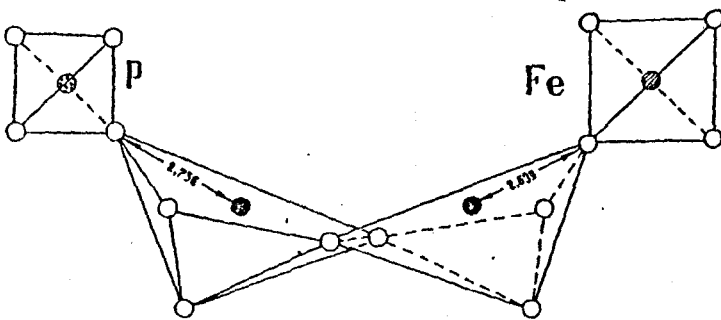


Рис.5. Фрагмент структуры соединения $\text{Bi}_{12}(\text{Fe}_{0,35}\text{P}_{0,59}\square_{0,06})\text{O}_{20}$.

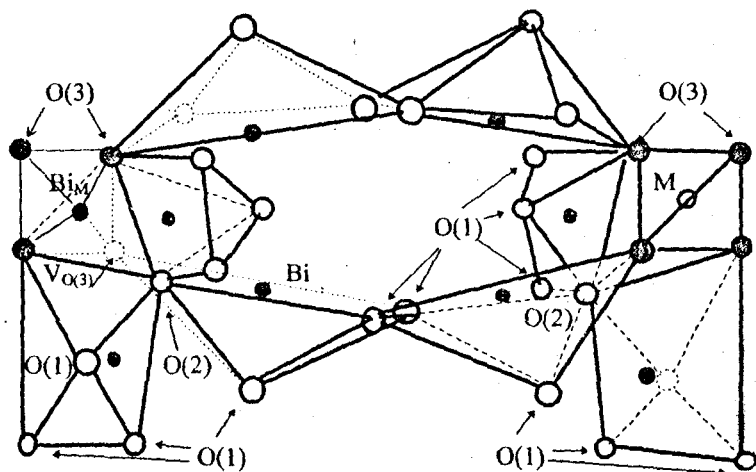


Рис.6. Фрагмент структуры $\text{Bi}_{25}\text{M}^3\text{O}_{39}$ и $\text{Bi}_{38}\text{M}^{2+}\text{O}_{38}$ с вакансией кислорода O(3).

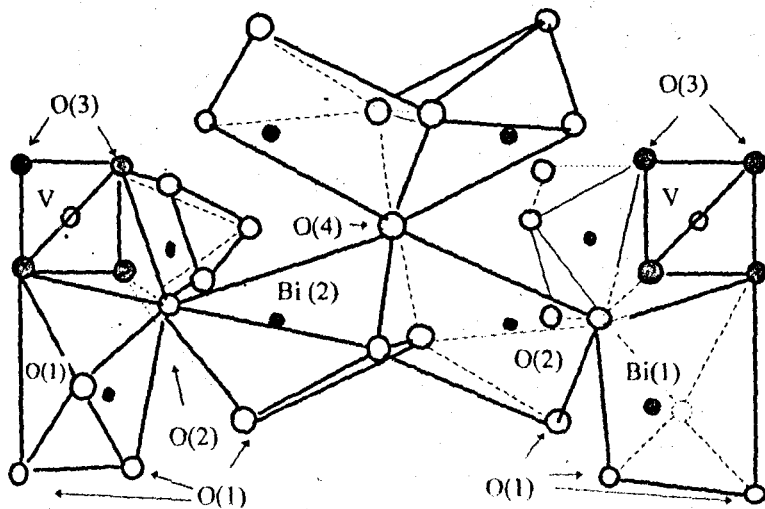


Рис.7. Фрагмент структуры $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{41}$ с атомами O(4) в позиции 6(b).

детельствует о тригональной координации бора кислородом. Присутствие тригональных $[\text{BO}_3]$ групп в В-содержащих соединениях со структурой силленита подтверждается также совпадением частот ν_3 и ν_2 колебаний В-О с аналогичными полосами поглощения в $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$, в котором наличие $[\text{BO}_3]$ групп установлено структурными исследованиями.

Структурная модель метастабильной $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ построена на основании данных порошковой нейтронографии. В этой модели заселенность тетраэдрических позиций $[\text{BiO}_3\text{E}]$ группами составляет 80%, остающиеся 20 % $[\text{MO}_4]$ тетраэдров - вакантны.

4. В элементарной ячейке $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+6}$ с катионами в степени окисления +5 (Р, V) компенсация избыточного заряда тетраэдрического M^{5+} катиона осуществляется путем вхождения дополнительного аниона кислорода $\text{O}(4)$ в объемные полости каркаса в позиции (6b). В результате, четыре $[\text{BiO}_5\text{E}]$ полиэдра приобретают общую вершину и стыкуются попарно треугольными гранями. (рис.7.)

Таким образом, нейтронографические исследования показали, что решающую роль в возможности существования обширного класса изоморфных соединений типа силленита играет висмут-кислородная подрешетка. Изменения размеров и степени окисления катионов M^{n+} , занимающих тетраэдрические (2a) позиции приводит к возникновению вакансий $\text{O}(3)$ в позиции (8c) или размещению дополнительного кислорода $\text{O}(4)$ в позиции (6b) в анионной подрешетке, что вызывает взаимные смещения атомов Bi и O и изменение пространственного расположения неподеленной электронной пары висмута при образовании новых координационных $[\text{BiO}_x]$ полиэдров в искаженной анионной подрешетке. Границы устойчивости структуры силленита заключены в пределах вариации степени окисления M^{n+} катиона $+2 \leq n \leq +5$ (при $n=+1$ или $n \geq +6$ соединения не образуются) и обусловлены разрушени-

ем каркаса из $[Bi_2O_8]$ димеров при изменении кислородной нестехиометрии $Bi_{12}M_xO_{20+δ}$, сопряжённой с изменением величины n .

Глава 3. Синтез и основные физико-химические свойства монокристаллов соединений со структурой силленита.

Задача получения монокристаллов $Bi_{12}M_xO_{20+δ}$ различного состава была продиктована необходимостью изучения особенностей их кристаллического строения нейтронографическим методом, а также ряда физико-химических, оптических и хироптических характеристик. Выбор методов выращивания монокристаллов основывался на данных по фазовым диаграммам соответствующих систем. Кристаллы соединений, плавящихся конгруэнтно, получали методом Чохральского из стехиометрического расплава; соединения с инконгруэнтным характером плавления выращивали из растворов в расплаве избытка соответствующего компонента; распадающиеся в твердой фазе соединения были получены А.А.Марьиным (ВНИИСИМС) гидротермальным методом. Энантиоморфные формы (левовращающие и правовращающие) монокристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}GeO_{20}$, $Bi_{12}TiO_{20}$ выращены нами методом Чохральского на затравочные кристаллы, синтезированные в гидротермальных условиях. Перечень полученных монокристаллов и их основные физико-химические характеристики представлены в таблице 1.

Монокристаллы $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}GeO_{20}$, $Bi_{12}TiO_{20}$, легированные элементами I-VIII групп периодической системы, выращивали методом Чохральского на воздухе из платиновых тиглей. Легирование проводили введением в исходную шихту оксида соответствующего элемента. Методом локального рентгеноспектрального анализа изучены основные типы макродефектов (включений) в этих монокристаллах: включения металлической платины, включения (при концентрации превышающей пределы растворимости) легирующего оксида или соединений оксида висмута с легирующим оксидом, метастабильные δ^* -фазы и продукты их распада.

Таблица 1. Свойства монокристаллов со структурой силленита

№	Свойство	Соединение											
		Bi ₁₂ SiO ₂₀	Bi ₁₂ GeO ₂₀	Bi ₁₂ TiO ₂₀	Bi ₂₅ GaO ₂₆	Bi ₂₅ FeO ₂₉	Bi ₃₆ ZnO ₅₈	Bi ₂₄ AlPO ₄₀	Bi ₂₄ GaPO ₄₀	Bi ₂₄ FePO ₄₀	Bi ₂₄ V ₂ O ₄₁	Bi ₂₄ P ₂ O ₄₁	Bi ₂₅ TiO ₂₆
1.	Параметр ячейки, Å	10,100	10,145	10,174	10,180	10,190	10,207	10,146	10,151	10,158	10,208	10,164	10,216
2.	Плотность, рентг. пикн., г/см ³	9,203	9,223	9,066	9,35	9,27	9,31	9,08	9,12	9,08	8,987	9,081	9,425
		9,196	9,222	9,06	9,27	9,21	9,27	9,02	9,08	9,05	8,89	9,03	9,33
3.	Температура плавления, °С	900	923	975*	810*	795*	765*	900	910	900	{765}	{870}	{730}
4.	Теплота плавления, кДж/кг	129	139					132	120	115			
5.	Теплоемкость, Дж/г К	0,244	0,242	0,249	0,224	0,232	0,219	0,242	0,243	0,245	0,256		0,23
6.	Ширина запрещенной зоны, эВ	3,25	3,25	3,25	3,2	2,8	2,8	3,25	3,25	3,2	3,25	3,25	3,1
7.	Область пропускания, мкм	0,4-7	0,4-7	0,44-7	0,4-7	0,45-7	0,4-7	0,4-7	0,4-7	0,45-7	0,4-7	0,4-7	0,43-7
8.	Оптическая активность, град/мм	***											
9.	Константа Верде мин/Э см	22	21	7	20	2,8	17	22	21	3,8	-0	24	16
		0,195	0,199	0,206	0,216		0,213						
10.	Показатель преломления	2,5424	2,5476	2,5619	2,579	2,5788	2,59	2,54	2,54	2,56			2,58
11.	Электрооптический коэф., г ₁₁ , нм/В	4,5	4,3	5,9	3,2			4,5	4,3	4,4			
12.	Коэф. расширения, 1/К*10 ⁶	16,9	16	15,2	16,7	16,7	16,8	18,3	16,4	16,4	16	16,3	16,6
13.	Диэлектрическая проницаемость	52	48	55	34	80	63	50	48	52	48	28	
14.	lg δ (f=1 кГц)	0,05	0,06	0,06	0,07	0,19	0,08	0,05	0,05	0,06	0,08	0,07	
15.	Пьезомодуль, d ₁₁ *10 ¹¹ , Кл/Н	4,01	3,44		3,72	2,92	3,21				2,35	4,05	
16.	Электропроводность, ом ⁻¹ см ⁻¹	~ 10 ⁻¹⁴	~ 10 ⁻¹⁴	~ 10 ⁻¹⁴	~ 10 ⁻¹²	~ 10 ⁻¹³	~ 10 ⁻¹⁰	~ 10 ⁻¹⁴	~ 10 ⁻¹⁴	~ 10 ⁻¹⁴			
17.	Число атомов в ячейке	66	66	66	65	65	64,8	66	66	66	67	67	65

* - плавится инконгруэнтно, {} - распадается в твердой фазе; *** - для λ = 0,63 мкм

Отжиг монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20\pm\delta}$ ($M=\text{Si, Ge, Ti}$) в вакууме приводит к изменению кислородной стехиометрии и формированию поверхностных фаз. Процесс изменения фазового состава поверхности кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$ определяется преимущественным испарением оксида висмута и описывается схемами: $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} \rightarrow \text{Bi}_2\text{SiO}_5 + \text{Bi}_2\text{O}_3^{\text{г}}$ $\rightarrow \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{Bi}_2\text{O}_3^{\text{г}}$ $\rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3^{\text{г}}$; $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} \rightarrow \text{Bi}_2\text{GeO}_5 + \text{Bi}_2\text{O}_3^{\text{г}}$ $\rightarrow \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12} + \text{Bi}_2\text{O}_3^{\text{г}}$ $\rightarrow \text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3^{\text{г}}$ $\rightarrow \text{GeO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3^{\text{г}}$; $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20} \rightarrow \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{Bi}_2\text{O}_3^{\text{г}}$ $\rightarrow \text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11} + \text{Bi}_2\text{O}_3^{\text{г}}$ $\rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3^{\text{г}}$, (индекс «г» в $\text{Bi}_2\text{O}_3^{\text{г}}$ означает газообразное состояние). То есть, последовательность образования фаз на поверхности кристаллов отвечает изменению отношения $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{MO}_2$ в ряду соединений образующихся в двойных системах (как стабильных, так и метастабильных) и прямо противоположна последовательности образования промежуточных соединений при взаимодействии исходных компонентов в твёрдой фазе.

Методом кристаллизации из ограниченного объёма получены эпитаксиальные слои $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (толщиной ~30 мкм) на монокристаллических подложках $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ($1 \times 2 \text{ см}^2$), в которых впервые для планарных волноводов силленитов реализовано двухпучковое взаимодействие света на фоторефрактивных решётках (совместно с С.М.Шандаровым, ТИАСУР, г.Томск)

Глава 4. Изоморфизм фаз со структурой силленита.

Несмотря на удивительный (с точки зрения классической теории изоморфизма) факт существования стабильных соединений типа силленита со статистическим чередованием по эквивалентным кристаллографическим позициям катионов, ионные радиусы которых различаются более чем в 2 раза, нами установлено, что во многих случаях наблюдается ограниченная взаимная растворимость фаз со структурой силленита. Данные экспериментального изучения политермических сечений (компонентами которых являются соединения $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$) в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_5\text{-Si(Ge)O}_2$ ($M = \text{Zn,}$

Ga, Fe, Cu, Sn), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ ($M = \text{Zn, Ga, Fe}$), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-P}_2\text{O}_5$ ($M = \text{V, Al, Ga, Fe}$), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-MoO}_3$ (WO_3) ($M = \text{Zn, Cd}$) показывают (некоторые примеры иллюстрируют рис.8, 9), что ограниченная растворимость наблюдается как в случаях изовалентного, так и гетеровалентного замещения. На основании анализа фазовых равновесий в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ и результатов синтеза образцов состава $\text{Bi}_{12}\text{GeS}_{20}$ в системе Bi-Ge-S показано, что замещения атомов Bi в $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ на изoelekтронный аналог Sb и атомов O на S не происходит. Оценки изоморфной смесимости соединений со структурой силленита по уравнениям энергетической теории твёрдых растворов замещения (В.С.Урусов) согласуются с экспериментальными данными и соответствуют известному правилу снижения растворимости при гетеровалентных замещениях (таблица 2).

Определение характера вхождения примеси при легировании кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (замещение, внедрение или др.) проводили по данным ИК спектров в области двухфононного поглощения. Показано, что в твёрдых растворах замещения $\text{Bi}_{12}\text{M}'_x\text{M}''_{1-x}\text{O}_{20}$ ИК спектры имеют двухмодовый характер и интенсивность полос поглощения пропорциональна концентрации $[\text{MO}_4]^{IV}$ групп. Величина x в твёрдом растворе $\text{Bi}_{12}\text{M}'_x\text{M}''_{1-x}\text{O}_{20}$ при использовании дифференциальной методики (компенсации стандартным образцом) может быть установлена с точностью не хуже 0,01.

Глава 5. Оптические и хирооптические свойства кристаллов силленитов.

Среди физических свойств, представленных в таблице 1- оптических, пьезоэлектрических, акусто-, электро- и магнитооптических, величина (и дисперсия) оптического вращения (гирации) кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 6}$ является фундаментальным свойством, определяющим возможность и эффективность их практического использования, в частности, в качестве голографических фоторефрактивных сред. Отметим, что наблюдаемые экспериментально из-

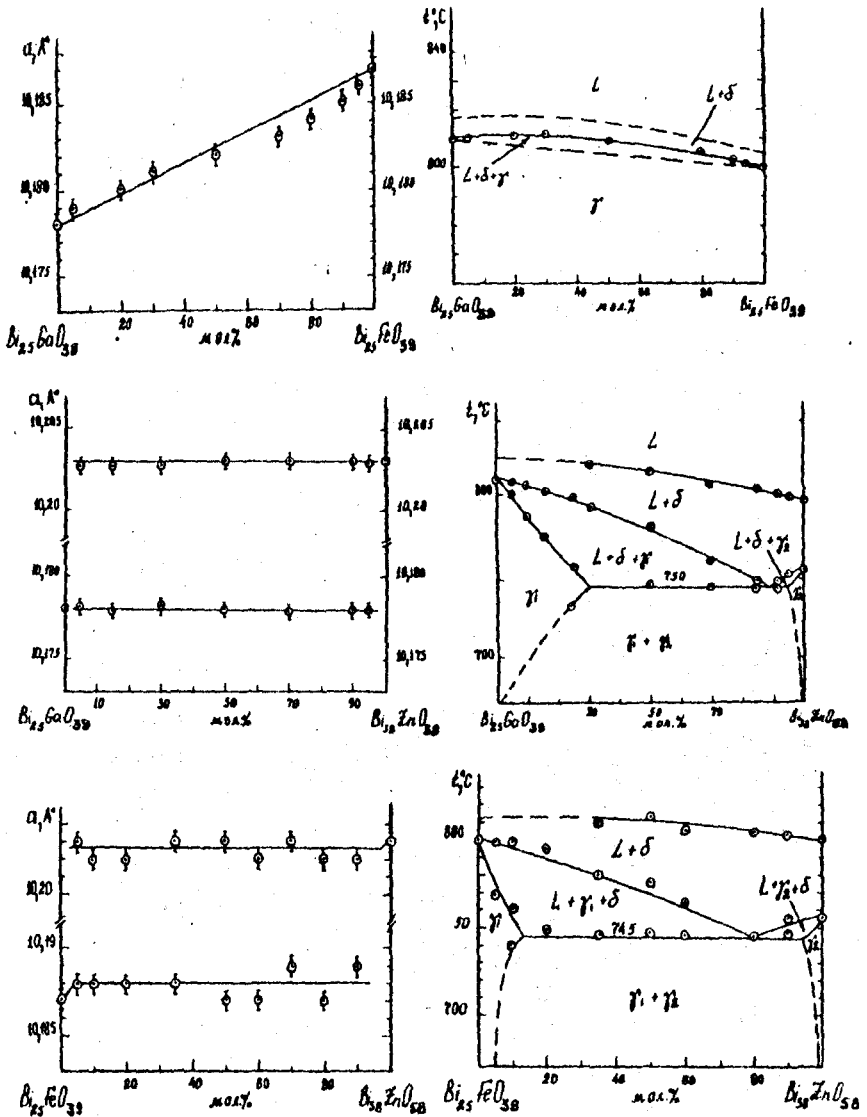


Рис. 8. Зависимости параметров элементарных ячеек и политермические сечения в системах $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{5.8}$ - $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{3.9}$ ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{3.9}$), $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{3.9}$ - $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{3.9}$.

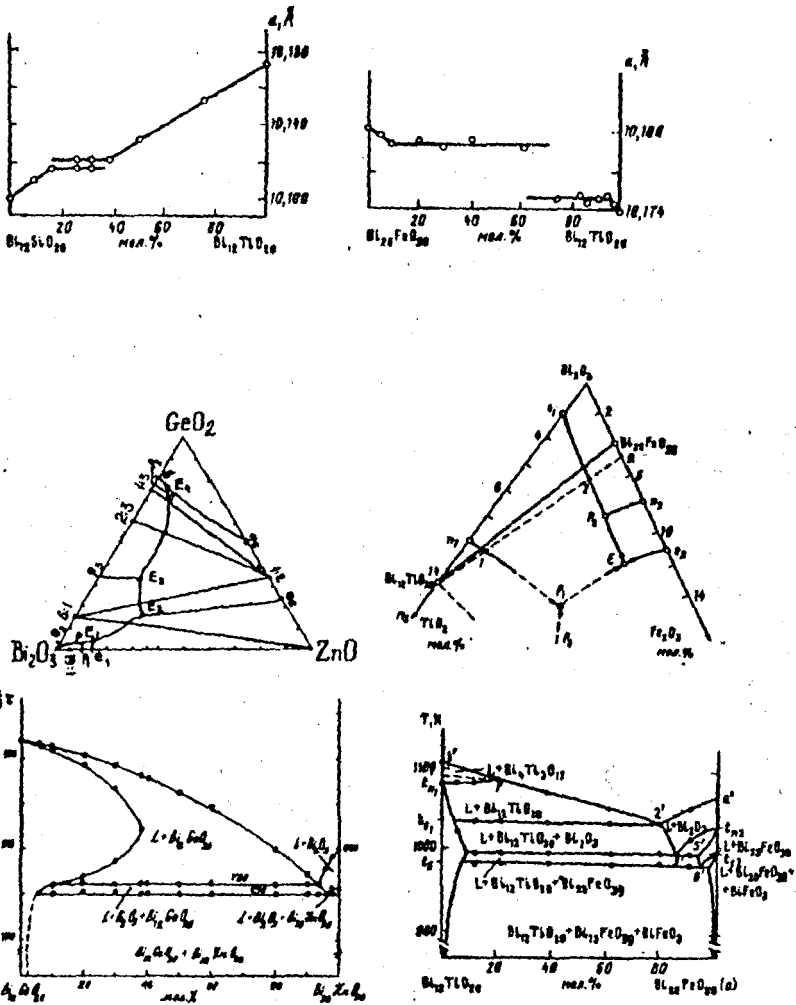


Рис.9. Изменение параметра элементарных ячеек в системах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) - $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, проекции поверхности ликвидуса и политермические сечения $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ -«а», $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ - $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ в тройных системах Bi_2O_3 - ZnO - GeO_2 , Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - TiO_2 .

Таблица 2. Взаимная растворимость фаз со структурой силленита.

№	Система	Тип замещения	T _м , К	Пределы изоморфизма, мол. %	
				Расчет	Экспер.
				$x_1 = x_2$	$x_1 ; x_2$
1	Bi ₁₂ SiO ₂₀ - Bi ₁₂ GeO ₂₀	Si ⁴⁺ → Ge ⁴⁺	138,4	100	100
2	Bi ₁₂ SiO ₂₀ - Bi ₁₂ TiO ₂₀	Si ⁴⁺ → Ti ⁴⁺	656,7	1,6	15 ; 60
3	Bi ₁₂ SiO ₂₀ - Bi ₁₂ MnO ₂₀	Si ⁴⁺ → Mn ⁴⁺	673,8	1,4	~2; -
4	Bi ₂₅ FeO ₃₉ -Bi ₂₅ GaO ₃₉	Fe ³⁺ → Ga ³⁺	189,9	100	100
5	Bi ₂₄ GaPO ₄₀ - Bi ₂₄ BiPO ₄₀	Ga ³⁺ → Bi ³⁺	442	7	5 ; 14
6	Bi ₂₄ FePO ₄₀ - Bi ₂₄ BiPO ₄₀	Fe ³⁺ → Bi ³⁺	66,5	100	8 ; 22
7	Bi ₁₂ SiO ₂₀ - Bi ₃₈ CoO ₅₈	Si ⁴⁺ → Co ²⁺ +Bi ³⁺	5165	< 10 ⁻³	2·10 ⁻⁴
8	Bi ₁₂ SiO ₂₀ - Bi ₃₈ ZnO ₅₈	Si ⁴⁺ → Zn ²⁺ +Bi ³⁺	5467	< 10 ⁻³	3 ; -
9	Bi ₁₂ SiO ₂₀ - Bi ₂₅ GaO ₃₉	Si ⁴⁺ → Ga ³⁺ +Bi ³⁺	2421	< 10 ⁻³	3 ; -
10	Bi ₁₂ SiO ₂₀ - Bi ₂₄ V ₂ O ₄₁	Si ⁴⁺ → V ⁵⁺ +O ²⁻	4734	< 10 ⁻³	2 ; -
11	Bi ₁₂ TiO ₂₀ - Bi ₂₄ V ₂ O ₄₁	Ti ⁴⁺ → V ⁵⁺ +O ²⁻	466,5	6	40 ; ?
12	Bi ₁₂ TiO ₂₀ - Bi ₃₈ ZnO ₅₈	Ti ⁴⁺ → Zn ²⁺ +Bi ³⁺	615,3	~2	2 ; -
13	Bi ₁₂ TiO ₂₀ - Bi ₂₅ FeO ₃₉	Ti ⁴⁺ → Fe ³⁺ +Bi ³⁺	98,5	100	7,5 ; 10
14	Bi ₁₂ TiO ₂₀ - Bi ₂₄ P ₂ O ₄₁	Ti ⁴⁺ → P ⁵⁺ +O ²⁻	68,6	100	2 ; -
15	Bi ₂₅ FeO ₃₉ - Bi ₃₈ ZnO ₅₈	Fe ³⁺ → Zn ²⁺	186	100	~5 ; 3
16	Bi ₂₅ GaO ₃₉ - Bi ₃₈ ZnO ₅₈	Ga ³⁺ → Zn ²⁺	419,5	9	~5 ; 3
17	Bi ₂₄ FePO ₄₀ - Bi ₂₄ P ₂ O ₄₁	Fe ³⁺ → P ⁵⁺ +O ²⁻	3,7	100	3 ; 1,5
18	Bi ₂₄ GaPO ₄₀ - Bi ₂₄ P ₂ O ₄₁	Ga ³⁺ → P ⁵⁺ +O ²⁻	49,3	100	5 ; 8
19	Bi ₂₄ FePO ₄₀ - Bi ₂₅ FeO ₃₉	Bi ³⁺ → P ³⁺	395,8	11	4 ; 60
20	Bi ₂₄ GaPO ₄₀ - Bi ₂₅ GaO ₃₉	Bi ³⁺ → P ³⁺	383,3	7	1,5 ; 40
21	Bi ₂₅ VO ₄₀ - Bi ₂₄ V ₂ O ₄₁	Bi ³⁺ → V+O ²⁻	361,9	15	45 ;

T_м = ΔH_{см}/4x₁·x₂ - максимальная температура распада твёрдого раствора

менения оптической активности $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+8}$ различного состава не находили объяснения в известных моделях.

В работе изучены электронные спектры поглощения, кругового дихроизма (КД) и дисперсии оптического вращения (ДОВ) монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_{24}\text{AlPO}_{40}$, $\text{Bi}_{24}\text{GaPO}_{40}$, $\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$, $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$, $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$, $\text{Bi}_{25}\text{TlO}_{39}$, $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{41}$, а также легированных Al, Ga, Cd, P и 3d элементами (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. В результате были обнаружены основные особенности хирооптических характеристик соединений со структурой силленита:

а) величина оптического вращения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+8}$ существенно изменяется при изменении их состава, причём $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{41}$ имеет значения $\rho \approx 0$ (рис.10);

б) структурные дефекты (вакансии в тетраэдрических $[\text{MO}_4]^{n-}$ позициях) проявляют хиральные свойства и обуславливают полосы поглощения в спектре КД с максимумом при 430 нм, интенсивность которых пропорциональна концентрации дефектов (рис.11);

в) оптические переходы d-электронов атомов 3d ряда в комплексах $[\text{MO}_4]^{n-}$ проявляются в спектрах КД в виде полос различного знака (рис.11) и дают вклад в суммарное оптическое вращение.

На основании анализа совокупности экспериментальных данных предложена модель, учитывающая вклад оптически активных тетраэдрических $[\text{MO}_4]^{n-}$ комплексов, занимающих позиции с симметрией $T(23)$, в оптическом вращении кристаллов со структурой силленита. Схема такой модели приведена на рис.12.

Основной вклад в величину оптического вращения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+8}$ дают электронные переходы с участием 6s- и p- орбиталей атомов висмута в $[\text{BiO}_5\text{E}]$ -полиэдрах (кривая 1 на рис.12). Вклад оптически активных тетраэд-

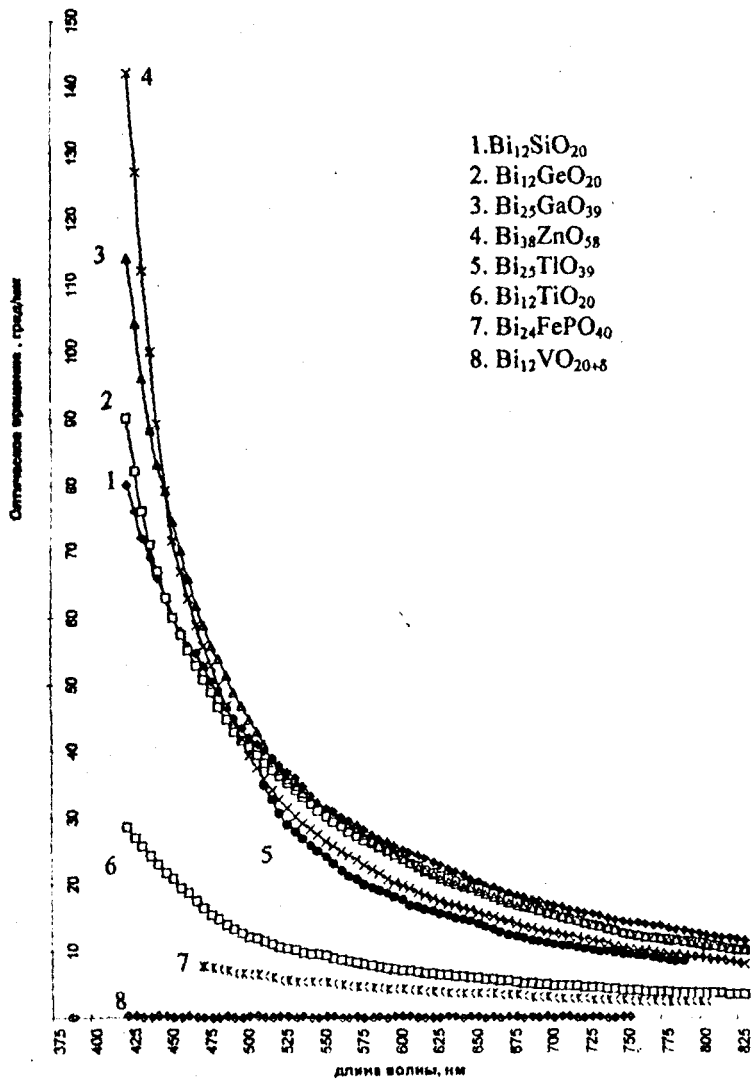


Рис. 10. Дисперсия оптического вращения монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+8}$ со структурой силленита.

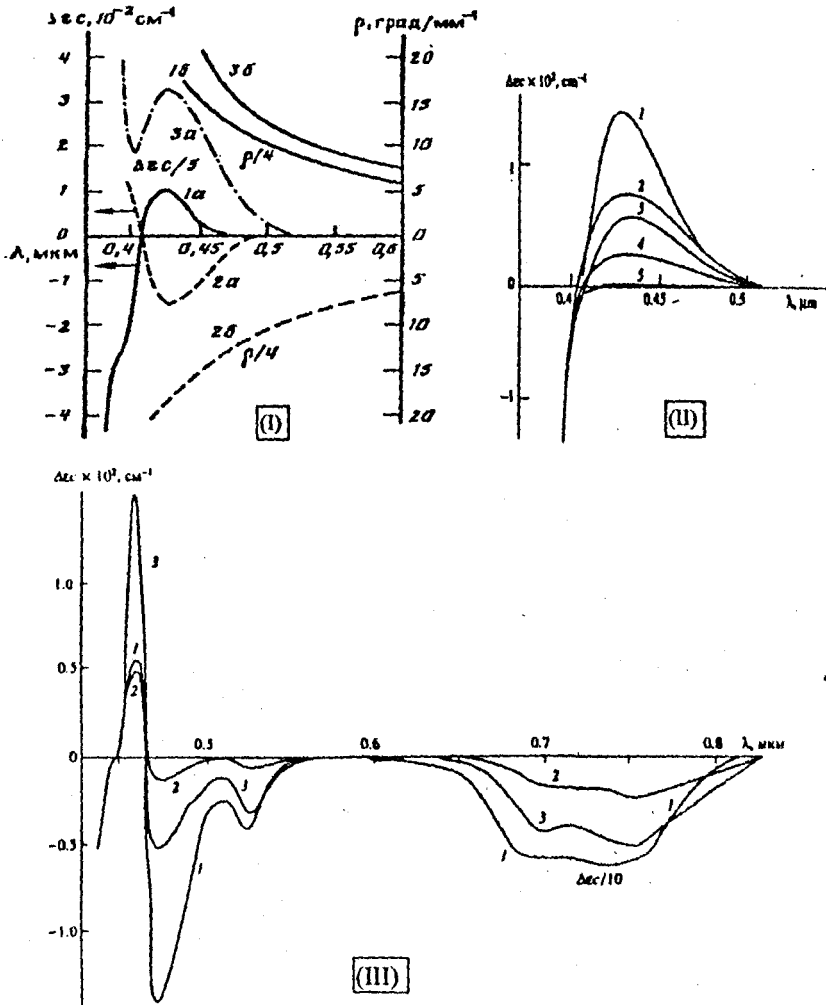


Рис. 11. Спектры кругового дихроизма (а) и оптического вращения (б) монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (1), $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (2), $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (3) - (I). Спектры КД кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных 0-(1), 0,1-(2), 0,5-(3), 1,0-(4), 1,5-(5) мол.% Al_2O_3 - (II); $\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$ (1) и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных 5 мол.% $\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$ (2) и 10 мол.% $\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$ (3) - (III).

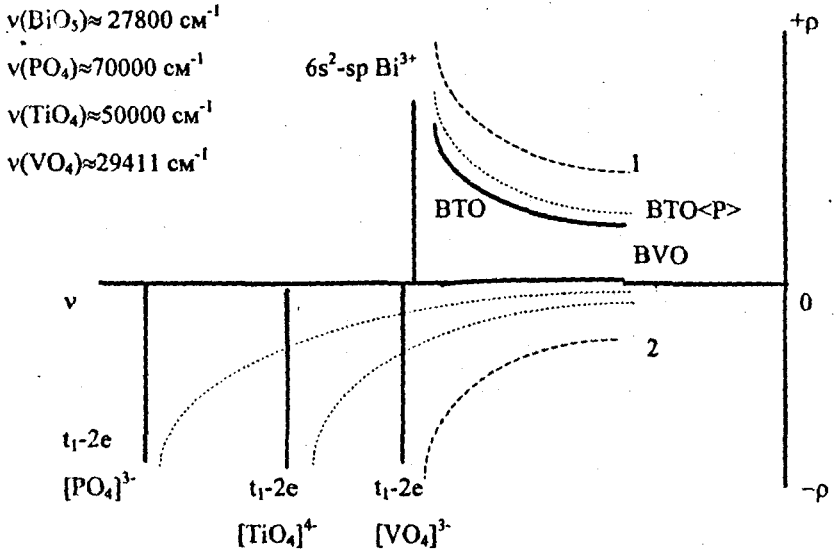


Рис.12. Роль переходов с переносом заряда тетраэдрических комплексов $[\text{MO}_4]^{n-}$ в оптическом вращении кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (ВТО).

рических $[\text{MO}_4]^{n-}$ комплексов в величину OB (кривые 2) противоположен по знаку (отрицательный) вкладу, обусловленному $^1S_0 - ^3P_1$ и $^1S_0 - ^1P_1$ переходами в Bi^{3+} . Положение в шкале энергий электронного перехода с переносом заряда t_{1-2e} для $[\text{MO}_4]^{n-}$ комплексов существенно зависит от электроотрицательности атома металла. Из приведенной схемы видно, что замещение Ti на V , переход которого расположен в области меньших частот снижает суммарную величину OB , а замещение $[\text{TiO}_4]$ на $[\text{PO}_4]$ группы, электронный переход которых находится в области частот $> 70000 \text{ cm}^{-1}$, приводит к росту наблюдаемого оптического вращения.

Выводы

1. Изучены закономерности изменения химического состава, кристаллического строения и величины оптического вращения (гирации) широкого ряда оксидных соединений висмута $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+6}$ со структурой силленита.

Впервые систематизированы данные по образованию фаз со структурой силленита в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} =$ элементы I-VIII групп периодической системы) и выполнен синтез широкого ряда новых соединений со структурой силленита состава $\text{Bi}_{24}\text{M}^{3+}\text{M}^{5+}\text{O}_{40}$, $\text{Bi}_{12}\text{M}^{2+}_{1/3}\text{M}^{5+}_{2/3}\text{O}_{20}$ ($\text{M}^{3+} = \text{B, Al, Ga, In, Mn, Fe}$; $\text{M}^{2+} = \text{Be, Mg, Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Cu}$; $\text{M}^{5+} = \text{P, V}$). Выявлены границы устойчивости кубических фаз со структурой силленита $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 6}$, отвечающие вариации степени окисления M^{n+} катиона в пределах $+2 \leq n \leq +5$. Показано, что предполагаемые соединения со структурой силленита состава $\text{Bi}_{24}\text{M}^{2+}\text{M}^{6+}\text{O}_{40}$, $\text{Bi}_{12}\text{M}^3_{2/3}\text{M}^{6+}_{1/3}\text{O}_{20}$ ($\text{M}^{6+} = \text{S, Cr, Mo, W}$) не образуются. Изучены фазовые равновесия в двойных $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Cu, Mg, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, B, Ga, In, Tl, Sc, Si, Sn, Ti, P, V, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Pt}$) и тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Si(Ge)O}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ ($\text{M} = \text{Zn, Ga, Fe}$), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-MoO}_3$ (WO_3), и выявлены соединения и твёрдые растворы, являющиеся в обычных условиях стабильными или метастабильными фазами. Проведена классификация фаз со структурой силленита $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 6}$ в соответствии с их природой:

- а) индивидуальные стабильные соединения ($\text{M} = \text{Si, Ge, [AlP], [GaP], [FeP], [GaV], [FeV]}$ - плавятся конгруэнтно; $\text{M} = \text{Ti, Zn, B, Ga, Tl, Fe, Co, [BP], [MnP], [BV], [M}^{2+}\text{P}_2; \text{M}^{2+}\text{V}_2; \text{M}^{2+} = \text{Be, Mg, Zn, Cd, Pb]}$ - плавятся неконгруэнтно; $\text{M} = \text{Al, Pb, P, V, Cr, Mn}$ - распадаются в области солидуса);
- б) метастабильные соединения и твердые растворы на их основе ($\text{M} = \text{In, V, P, Ru, Ir}$);
- в) фазы, соответствующие ограниченному твёрдому раствору на основе метастабильной $\gamma^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mg, Ni, Rb, Cd, Nb, Mo, W}$).

Установлено, что во всех фазах со структурой силленита висмут находится в степени окисления +3.

2. Установлены принципиально новые особенности атомного строения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 6}$ с различными М-катионами в тетраэдрических позициях.

Показано, что решающую роль в возможности существования обширного класса изоморфных соединений типа силленита играет висмут-кислородная подрешётка. «Идеальной» стехиометрии $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ отвечают соединения в которых тетраэдрические $[\text{MO}_4]$ позиции структуры заняты М катионами в степени окисления +4 (Si, Ge, Ti, Mn); в $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_{19,80}$ коэффициенты заселенности $q(\text{Ti})=0,9$ и $q(\text{O}(3))=0,95$. В элементарной ячейке соединений $\text{Bi}_{24}\text{M}^{3+}\text{M}^{5+}\text{O}_{40}$ с различными катионами в тетраэдрических позициях происходит изменение расстояния $\text{Bi-O}(3)$ в $[\text{BiO}_5]$ полиэдре в соответствии с изменением расстояния M-O в $[\text{MO}_4]$ группе. Состав соединений с катионами M^{3+} (Al, Ga, Ti, Fe) отвечает $\text{Bi}_{25}\text{MO}_{39}$, а с M^{2+} (Zn, Co) - $\text{Bi}_{38}\text{MO}_{58}$, вследствие заполнения 1/2 или 2/3 тетраэдрических позиций $[\text{BiO}_3\text{E}]$ группами, соответственно. В элементарной ячейке $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_9$, все тетраэдрические позиции занимают тригональные $[\text{BO}_3]$ группы. Развёрнутая формула метастабильной $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0,80}\text{O}_{19,20}$) отвечает заполнению на 80 % тетраэдрических позиций $[\text{BiO}_3\text{E}]$ группами, а 20% позиций М в тетраэдрах $[\text{MO}_4]$ вакантны. С катионами M^{5+} (P, V, As) реализуются метастабильные фазы состава $\text{Bi}_{25}\text{MO}_{40}$ и стабильные соединения $\text{Bi}_{24}\text{M}_2\text{O}_{41}$, в которых компенсация «избыточного» заряда M^{3+} осуществляется за счет размещения дополнительного кислорода в позиции бб.

3. В результате систематического физико-химического анализа систем Bi_2O_3 - $\text{MO}(\text{M}_2\text{O}_3)$ - MO_2 (MO_3) установлено, что соединения со структурой силленита не проявляют совершенного изоморфизма и в большинстве случаев ограниченно растворимы друг в друге. Экспериментальные значения пределов взаимной растворимости $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+5}$ удовлетворительно согласуются с расчетными оценками (по теории изоморфной смесимости В.С.Урусова) и подчиняются известному правилу снижения растворимости при гетеровалентных замещениях. Изоморфного замещения атомов Bi на изоэлектронный аналог Sb и кислорода на серу в $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+5}$ не обнаружено.

4. Установлено, что тетраэдрические $[MO_4]^{n-}$ комплексы (точечная симметрия T_2) являются оптически активными, причем вклад электронных переходов с переносом заряда t_1-2e таких комплексов в суммарную величину оптического вращения противоположен вкладу ${}^1S_0-{}^3P_1$, ${}^1S_0-{}^1P_1$ ($6s^2-sp$) переходов Bi^{3+} в $[BiO_5]$ полиэдрах (точечная симметрия C_1). Предложена модель, связывающая изменение величины оптического вращения при изменении состава кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20+5}$ с положением перехода с переносом заряда $[MO_4]^{n-}$ комплексов в шкале энергий, зависящим от электроотрицательности атома. На основании анализа оптических и хироптических свойств показано, что 3d-элементы в кристаллах со структурой силленита тетраэдрически координированы кислородом в степенях окисления Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{5+} и Cr^{4+} , Mn^{4+} , Mn^{3+} и Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} и Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , и изменение стехиометрии кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20+5}$ сопровождается обратимым изменением степени окисления $Mn^{4+} \rightleftharpoons Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{2+}$, $Cr^{5+} \rightleftharpoons Cr^{4+}$ и $Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu^+$.

Основное содержание диссертации изложено в работах :

1. Каргин Ю.Ф., Косов А.В., Кутвицкий В.А., Скориков В.М., Киселев В.Б. Электрофизические свойства систем $Bi_2O_3 - ZnO$ и $Bi_2O_3 - CdO$. //Изв.АН СССР, Неорганические материалы, 1975, т.11, № 10, с.1826-1830.
2. Каргин Ю.Ф., Кутвицкий В.А., Косов А.В., Скориков В.М., Жереб В.П. Изучение свойств расплавов в системах $Bi_2O_3 - ZnO$ и $Bi_2O_3 - CdO$.// Ж. неорганической химии, 1976, т.21, №2, с.529-532.
3. Каргин Ю.Ф., Кутвицкий В.А., Скориков В.М. Электропроводность и диэлектрическая проницаемость в системах $Bi_2O_3 - MoO_3$ и $Bi_2O_3 - WO_3$. // Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1977, т.13, №1, с.128-131.
4. Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Кутвицкий В.А., Жереб В.П. Системы $Bi_2O_3 - MoO_3$ и $Bi_2O_3 - WO_3$ в жидком состоянии.// Изв.АН СССР, Неорганические материалы, 1977, т.13, №1, с.132-134.

5. Каргин Ю.Ф., Жереб В.П., Скориков В.М., Косов А.В., Кутвицкий В.А., Нурiev Э.И. Свойства расплавов в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$. // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. 1977, т.13, № 1, с.135-138.
6. Тананаев И.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Жереб В.П. Исследование образования метастабильных фаз в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (GeO_2). // Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1978, т.14, № 11, с.2024-2028.
7. Жереб В.П., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Модель строения расплавов в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ЭO}_2$ (где Э - Si, Ge). // Изв.АН СССР, Неорганические материалы, 1978, т.14, № 11, с.2029-2031.
8. Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Жереб Л.А. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{AlPO}_4$. // Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1978, т.14, № 11, с.2032-2035.
9. Жереб В.П., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Автоматический вискозиметр для исследования расплавов. // Приборы и техника эксперимента. 1979, № 6, с.145-146.
10. Каргин Ю.Ф., Жереб В.П., Скориков В.М. Влияние метастабильных равновесий на кристаллизацию силикатов, германатов и титанатов висмута. // Сб.Тез. докл. VI Межд. конф. по росту кристаллов. Москва, 1980, т.2, с.20-21.
11. Скориков В.М., Рза-Заде П.Ф., Каргин Ю.Ф., Джалаладдинов Ф.Ф. Исследования взаимодействия $24\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ с $\text{Bi}_{12}\text{ЭO}_{20}$. // Ж.неорганической химии, 1980, т.25, № 10, с.2871-2872.
12. Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Жереб Л.А. Монокристаллы типа силленита в тройных системах из оксидов фосфора и бора, алюминия, галлия и железа. // Тез. докл. I Всес.конф.по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. Звенигород, Наука, 1980, с.102-103.
13. Воскресенская Е.Н., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Взаимодействие платины с расплавленными оксидами при получении монокристаллов соединений со структурой силленита. // Тез. докл. I Всес.конф.по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. Звенигород, Наука, 1980, с.109.
14. Скориков В.М., Рза-Заде П.Ф., Каргин Ю.Ф., Джалаладдинов Ф.Ф. Фазовые равновесия в системах $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ЭO}_2$ (где Э - Si, Ge).// Ж.неорганической химии, 1981, т.26, № 4, с.1070-1074.
15. Скориков В.М., Рза-Заде П.Ф., Каргин Ю.Ф., Джалаладдинов Ф.Ф. Фазовые равновесия в системах $\text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ЭO}_2$. // Ж.неорганической химии, 1981, т.26, № 7, с.1904-1908.

16. Каргин Ю.Ф., Марьин А.А., Васильев А.Я., Чмырев В.И., Скориков В.М. Выращивание эпитаксиальных кристаллов со структурой силленита. // Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1981, т.17, № 8, с.1428-1429.
17. Каргин Ю.Ф., Марьин А.А., Скориков В.М. Кристаллохимические закономерности изоморфизма в соединениях со структурой типа силленита. // Тез. V Всес. симпозиума по проблеме изоморфизма. 1981. Черногоровка, с.35.
18. Жереб Л.А., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Волков В.В. Синтез и исследование фаз со структурой типа силленита в тройных системах $Vi_2O_3 - P_2O_5 - EO_2$ где Э - В, Al, Ga, Fe. // Тез. I Межвед. семинара "Влияние внешних воздействий на структуру сегнето- и пьезоэлектриков. 1981, Черногоровка, с.89.
19. Джалаладдинов Ф.Ф., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Изучение метастабильных равновесий в системах $Vi_2O_3 - ZnO$ и $Vi_2O_3 - Ga_2O_3$ // Тез. VI Всес. конф. "Термический анализ". 1982, Куйбышев, с.73-74.
20. Воскресенская Е.Н., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Константинов В.В. Дефекты в монокристаллах соединений со структурой типа силленита. // Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1982, т.18, № 1, с.102-106.
21. Каргин Ю.Ф., Марьин А.А., Скориков В.М. Кристаллохимия пьезоэлектриков со структурой силленита. // Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1982, т.18, № 10, с.1605-1614.
22. Тананаев И.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Жереб Л.А. Тройные системы, содержащие оксид висмута(III) и оксиды бора, алюминия, галлия и железа. // Тез. докл. Всес. совещ. «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов». Л., Наука, 1982, с.27.
23. Каргин Ю.Ф., Неляшина Н.И., Марьин А.А., Скориков В.М. Синтез и свойства соединений $Vi_{24}E^{3+}P(V)O_{40}$ и $Vi_{24}E^{2+}P(V)O_{60}$ со структурой силленита. // Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1983, т.19, № 2, с.278-282.
24. Каргин Ю.Ф., Неляшина Н.И., Скориков В.М. Синтез и исследование фаз со структурой силленита в системах $Vi_2O_3 - MoO_3 (WO_3) - EO_2 (E_2O_3)$. // Ж. неорганической химии, 1983, т.28, № 2, с.303-306.
25. Волков В.В., Жереб Л.А., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Тананаев И.В. Система $Vi_2O_3 - P_2O_5$. // Ж. неорганической химии, 1983, т.28, № 4, с.1002-1005.
26. В.И. Бурков, Ю.Ф. Каргин, В.А. Кизель, В.И. Ситникова, В.М. Скориков. Круговой дихроизм в области состояний, обусловленных вакансиями в кристаллах типа силленита. // Письма в ЖЭТФ, 1983, т.38, № 7, с.326-328.
27. Шевчук А.В., Скориков В.М., Калущок А.С., Каргин Ю.Ф. Фазовые равновесия в системах из оксидов висмута(III), магния и стронция. // В сб. Физико-химические исследования равновесий в растворах. Ярославль, 1984, вып.205, с.55-60.

28. В.И.Бурков, В.В.Волков, Ю.Ф.Каргин, В.А.Кизель, В.И.Ситникова, В.М.Скориков. Исследование спектров поглощения и кругового дихроизма кристаллов Bi_2FePO_4 и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$. // ФТТ, 1984, т.26, № 7, с.2216-2218.
29. Захаров И.С., Петухов П.А., Скориков В.М., Кистенева М.Г., Каргин Ю.Ф. Температурная зависимость стационарного фототока в легированных кристаллах типа силленита. // Изв. ВУЗов, сер.Физика, 1985, № 6, с.85-89.
30. Шевчук А.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Константинов В.В. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$. // Ж.Неорганической химии, 1985, т.30, № 6, с.1519-1522.
31. Захаров И.С., Кичуткин К.М., Леонов Е.И., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. Спектральные характеристики пропускания, поглощения и фотопроводимости кристаллов типа силленита, подвергнутых различным обработкам.// Деп. ВИНТИ, №3577-85, М.1985, с.1-23.
32. Каргин Ю.Ф., Хомич А.В., Перов П.И., Скориков В.М. Инфракрасные спектры твердых растворов $\text{Bi}_{12}\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_{20}$. // Изв.Ан СССР, Неорганические материалы, 1985, т.21, № 11, с.1973-1975.
33. И.С.Захаров, В.М.Скориков, П.А.Петухов, Ю.Ф.Каргин, В.В.Волков. Термостимулированные токи в легированных кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.// ФТТ, 1985, т.27, № 2, с.597-599.
34. И.С.Захаров, М.Г.Кистенева, Ю.Ф.Каргин, В.М.Скориков. Температурная зависимость стационарного фототока в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. // В сб.Физика диэлектрических материалов. М., МИРЭА, 1985, с.46-52.
35. Захаров И.С., Петухов П.А., Кичуткин К.М., Павлов А.К., Скориков В.М., Леонов Е.И., Каргин Ю.Ф., Бондарев А.Д. Термостимулированные токи и термолюминесценция в легированных кристаллах типа силленита. // Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1986, т.22, № 3, с.438-441.
36. И.М.Ефименко, И.С.Захаров, Ю.Ф.Каргин, К.М.Кичуткин, В.М.Скориков. Параметры структур МДП-ЖК на основе силиката висмута в динамическом режиме. // Автометрия, 1986, № 2, с.84-87.
37. Каргин Ю.Ф., Васильев А.Я., Скориков В.М., Волков В.В. Исследование макродефектов в монокристаллах оксидных соединений на основе окиси висмута. // Тез. V111 Всес.конф. по локальным рентгеноспектральным исследованиям и их применению.1982, Черноголовка, с.325-326.
38. Каргин Ю.Ф., Неяпина Н.И., Скориков В.М. Сложные оксидные соединения висмута с ниобием (танталом) и элементами второй или третьей группы. // Тез. II Всес.конф. по физ.-хим.основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. Звенигород., Наука, 1983, с.91.
39. Воскресенская Е.Н., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Образование оксидных плёнок на платине в висмутосодержащих расплавах при выращивании моно-

- кристаллов соединений со структурой силленита. // Тез.конф. "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов. М., НИИТЭХИМ, 1984, с.133.
40. Жереб Л.А., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Пьезоэлектрики со структурой типа силленита в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$. // Тез.конф. "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов. М., НИИТЭХИМ, 1981, с.129-130.
41. Воскресенская ЕН., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Взаимодействие в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PtO}_2$. //Тез.докл. «IV Школа по физ.хим.основам методов получения и исследования материалов электронной техники». Красноярск, ИФ СО АН СССР, 1984, с.107.
42. М.И.Елинсон, М.Р.Ермаков, П.И.Перов, В.И.Поляков, Каргин Ю.Ф., А.В.Хомич. Изучение дефектной структуры кристаллов со структурой типа силленита методом двухфононной инфракрасной спектроскопии. // Тез.докл. «IV Школа по физ. хим.основам методов получения и исследования материалов электронной техники». Красноярск, ИФ СО АН СССР, 1984, с.102.
43. Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Васильев А.Я., Бурков В.И., Скориков В.М. Влияние легирования и условий кристаллизации на совершенство кристаллов со структурой силленита. // Тез.VI Всес.конф.по росту кристаллов. Цахкадзор, 1985, Ереван, Изд.АН Арм.ССР, с.24-25.
44. Хомич А.В., Каргин Ю.Ф., Перов П.И., Скориков В.М., Поляков В.И. Колебательные спектры кристаллов со структурой силленита. // Тез.X Всес.совещ. Примененне колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений, 1985, МХТИ, с.185.
45. Захаров И.С., Кистенева М.Г, Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Температурная зависимость стационарного фототока кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. //Сб.Физика диэлектрических материалов, М., МИРЭА, 1985, с.46-42.
46. Байсымаков М.А., Скориков В.М., Чмырев В.И., Каргин Ю.Ф. Фотопроводимость легированных монокристаллов титаната висмута. // Тез.VIII Межресп. конф.молодых ученых АН Кирг.ССР, Фрунзе, 1986, с.183-185.
47. Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Неляпина Н.И. Фазовые равновесия в системе из оксидов висмута, олова и германия. // Ж.неорганической химии, 1987, т.32, № 5, с.1223-1225
48. Бурков В.И., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Ситникова В.И., Чмырев В.И., Волков В.В., Байсымаков М.А. Спектроскопические исследования легированных кристаллов титаната висмута. //Сб.«Оптика анизотропных сред». М., МФТИ, 1987, с.27-32.

49. Канелит В.Н., Ридер Е.Э., Сарин В.А., Быданов Н.И., Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Скориков В.М. Прецизионное нейтронноструктурное исследование $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. //Тез.Всес.совещ."Новые возможности дифракционных, рентгено-спектральных и электронно-микроскопических методов исследований в решении научно-технических проблем в области физико-химии твердого тела и поверхности. М., НИИТЭХИМ, 1987, с.54.
50. Канелит В.Н., Ридер Е.Э., Сарин В.А., Быданов Н.И., Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Скориков В.М. Исследование легированных силленитов методом нейтронноструктурного анализа. //Тез.Всес.совещ."Новые возможности дифракционных, рентгеноспектральных и электронномикроскопических методов исследований в решении научно-технических проблем в области физико-химии твердого тела и поверхности. М., НИИТЭХИМ, 1987, с.55.
51. Бурков В.И., Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Ситникова В.И. Особенности гиротропии кристаллов силленит-типа. // Кристаллография, 1987, т.32, № 5, с.1282-1283.
52. 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 кристаллов титаната висмута. // Кристаллография, 1987, т.32, № 6, с.1462-1464.
53. Щенев А.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Система $\text{CdO}-\text{MoO}$. // Ж.неорганической химии, 1987, т.32, № 4, с.1099-1100.
54. Артемов А.С., Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Дрягина Т.И., Хабаров С.Э., Шапкина С.И., Шишкин В.М. Получение совершенной поверхности кристаллов типа силленита методом химико-механического полирования (ХМП). // Тез.докл.III Всес.конф. Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов. М., НИИТЭХИМ, 1987, с.18.
55. Скориков В.М., Чмырев В.И., Тимошин В.Т., Быковский Ю.А., Байсымаков М.А., Волков В.В., Каргин Ю.Ф. Определение концентрации цинка в монокристаллах титаната висмута и ее влияние на оптические и фоточувствительные свойства. // Высокочистые вещества, 1988, № 2, с.164-170.
56. Щенев А.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф. Исследование метастабильных равновесий в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 -\text{CdO}$. // Ж.неорганической химии, 1988, т.33, № 3, с.721-723.
57. Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Неляпина Н.И. Взаимодействие в тройной системе из оксидов висмута, олова, кремния. // Ж.неорганической химии, 1988, т.33, № 5, с.1354-1355.
58. Джалаладдинов Ф.Ф., Скориков В.М., Заргарова М.И., Каргин Ю.Ф., Кулизаде Э.С., Гусейнова Ш.А. Стеклообразование в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{SiO}_2$ (GeO_2). // Ж.неорганической химии, 1988, т.33, № 8, с.2119-2122.

59. Щенев А.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф. Система $ZnO-WO_3$. // Ж.неорганической химии, 1988, т.33, № 8, с.2165-2167.
60. Скориков В.М., Чмырев В.И., Байсымаков М.А., Волков В.В., Каргин Ю.Ф.. Фоточувствительные свойства титаната висмута, легированного цинком.// Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1988, т.24, № 11, с.1869-1873.
61. Бурков В.И., Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Соболев С.С. Ситникова В.И.. Индуцированный круговой дихроизм ионов железа в кристалле титаната висмута. // Сб. «Оптика анизотропных сред», 1988, М., МФТИ, с.58-65.
62. Каргин Ю.Ф., Неяпина Н.И., Скориков В.М. Система $Bi_2O_3-SnO_2$. // Сб. «Физико-химические исследования равновесий в растворах», Ярославль, 1988, с.81-83.
63. Щенев А.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф. Взаимодействие в тройной системе из оксидов висмута(III), цинка и вольфрама(VI). // Сб. «Физико-химические исследования равновесий в растворах», Ярославль, 1986, с.21-25.
64. Скориков В.М., Каргин Ю.Ф. Химия оксидных соединений висмута. //Сб."Исследования по химии и химической технологии", М., Наука, 1988, с.261-278.
65. Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Хомич А.В., Перов П.И., Скориков В.М. Исследование состояния ванадия в кристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$. // Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1989, т.25, № 5, с.827-829.
66. Хомич А.В., Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Перов П.И., Скориков В.М. Оптические свойства легированных фосфором кристаллов титаната висмута. // Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1989, т.25, № 4, с.642-644.
67. Радаев С.Ф, Мурадян Л.А, Каргин Ю.Ф, Сарин В.А, Ридер Е.Э, СимоновВ.И. Атомная структура $Bi_{23}GaO_{39}$ и интерпретация строения кристаллов типа силленита. // Доклады АН СССР, 1989, т.306, № 3, с.624-627 .
68. Радаев С.Ф, Мурадян Л.А, Каргин Ю.Ф, Сарин В.А, Ридер Е.Э, СимоновВ.И. Атомная структура монокристаллов твердого раствора $Bi_{12}(Fe,P)O_{20}$. // Доклады АН СССР, 1989, т.307, № 6, с.1381-1384.
69. Сарин В.А., Ридер Е.Э., Канепит В.Н., Быданов М.И., Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Прецизионное нейтронструктурное исследование монокристаллов титаната висмута $Bi_{12}TiO_{20}$. // Кристаллография, 1989, т.34, № 3, с.628-631.
70. Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Система $Bi_2O_3 - CuO$. // Ж.неорганической химии, 1989, т.34, № 10, с.2713-2715.
71. Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Неяпина Н.И., Скориков В.М.. Взаимодействие $Bi_{12}TiO_{20}$ с $Bi_{38}ZnO_{60}$. // Ж.неорганической химии, 1989, т.34, № 12, с.3131-3134.

72. Волков В.В., Ендржеевская В.Ю., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Изучение растворимости соединений $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{23}\text{FeO}_{40}$ в титанате висмута. // Ж.неорганической химии, 1989, т.34, № 12, с.3128-3130.
73. S.F.Radaev, L.A.Muradyan, Yu.F.Kargin, V.A.Sarin, V.I.Simonov. Structural Investigations and Crystal Chemistry of sillenite $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20+x}$. // Twelfth European Crystallographic Meeting. Collect Abstracts, v.2, Moscow, USSR, 1989, p.138.
74. Радаев С.Ф., Мурадян Л.А., Каргин Ю.Ф., Симонов В.И., Сарин В.А., Ридер Е.Э., Волков В.В., Скориков В.М. Структурные исследования монокристаллов Ge- и Ti- ссиленитов. // Высокочистые вещества, 1990, № 2, с.158-164.
75. Хомич А.В., Перов П.И., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Трехфононное поглощение в кристаллах со структурой ссиленинта. // Изв.АН СССР, Неорганические материалы, 1990, т.26, № 9, с.1914- 1917.
76. Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Господинов М., Петков Н.,Тимошин В.Т., Скориков В.М. Оптическая неоднородность в монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, выращенных методом Чохральского. // Высокочистые вещества, 1990, № 5, с.67-71.
77. Радаев С.Ф., Мурадян Л.А., Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Сарин В.А., Ридер Е.Э., Симонов В.И. Нейтронструктурное исследование ссиленитов $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}^{3+}\text{Fe}_{0,5}^{3+})\text{O}_{19,5}$ и $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,67}^{3+}\text{Zn}_{0,33}^{2+})\text{O}_{19,33}$. // Кристаллография, 1990, т.35, № 5, стр.1126-1132.
78. Радаев С.Ф., Мурадян Л.А., Каргин Ю.Ф., Сарин В.А., Ридер Е.Э., Симонов В.И. Нейтронструктурное исследование монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ со структурой эвалитина. // Кристаллография, 1990, т.35, № 5, стр.361-364 .
79. Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Ендржеевская В.Ю. Взаимодействие оксидов висмута и германия (кремния) в твердой фазе. // Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1991, т.27, № 3, с.530-533.
80. Каргин Ю.Ф., Жереб В.П., Скориков В.М. Стабильное и метастабильное фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. // Ж.неорганической химии, 1991, т.36, № 10, с.2611-2616.
81. S.F.Radaev, V.I.Simonov, Yu.F.Kargin, V.M.Skorikov. New Data on Structure and Crystal Chemistry of sillenites $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20+x}$. // European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, 1992, t.29, № 2, p.383-392 .
82. N.V.Kukhtarev, A.Gnatovskii, Z.Yanchuk, T.Semenets, L.Pryadko, Kargin Yu.F. Red-green diffraction instability in the photorefractive mixed crystal $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0,76}\text{V}_{0,24}\text{O}_{20}$. // Вк. «Photorefractive materials, effects and devices». 1991, p.36-38.
83. V.V.Volkov, Yu.F.Kargin, V.M.Skorikov. Single crystal growth of photorefractive sillenites. // Вк. «Photorefractive materials, effects and devices».1991, p.212-215 .

84. S.F.Radaev, V.I.Simonov, Yu.F.Kargin .Structural Features of γ -Phase Bi_2O_3 and its Place in the Sillenite Family. // Acta Cryst., 1992, В 48, p.604-609 .
85. В.И.Чмырев, В.М.Скориков, И.В.Цисарь, А.Я.Васильев, Т.Д.Дудкина, Ю.Ф. Каргин. Оптические, фотоэлектрические и электрооптические свойства монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных Cd и Mo. // Высокочистые вещества, 1991, № 2, с. 88-92.
86. Н.В.Кадошникова, Ю.Ф.Каргин, В.М.Скориков. Изучение условий осаждения висмута из нитратного раствора моноэтаноламином. // Ж.неорганической химии, 1993, т.38, № 10, с.1640-1643.
87. Каргин Ю.Ф. Термическая устойчивость γ - Bi_2O_3 . // Ж.неорганической химии, 1993, т.38, № 10, с.1639.
88. В.В.Волков, А.В.Егорышева, Ю.Ф.Каргин, В.М.Скориков. Фотохромные центры в монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}<\text{Mn}>$. // Неорганические материалы, 1993, т.29, № 11, с.1525-1535.
89. Ю.Ф Каргин, А.В.Щенев, Н.Н.Рунов. Термическая устойчивость смешанного оксида висмута Bi_2O_4 .// Ж.неорганической химии.1993, т.38, № 12, с.1972-1974.
90. R.Litvinov, A.Mandel, S.Shandarov, D.Yakimov, S.Pitchenko, V.Volkov, Yu.F. Kargin. Photorefractive cells for optical processors. // SPIE, vol.2051 (Optical Information Processing), 1993, p.793-799.
91. В.В.Волков, Ю.Ф.Каргин, Р.В.Литвинов, С.М.Шандаров. Электрооптические постоянные монокристаллов титаната висмута, легированных ванадием. // Ж. технической физики, 1993, № 10, с.74-78.
92. Каргин Ю.Ф., Марьин А.А., Скориков В.М. Синтез висмут-таллиевого силленита. // Неорганические материалы, 1993, т.29, № 3, с.381-382.
93. Ю.Р.Саликаев, С.М.Шандаров, Ю.Ф.Каргин, И.В.Цисарь. Двухпучковое взаимодействие на фоторефрактивных решетках в планарном волноводе $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. // Письма в ЖТФ, 1994, т.20, вып.24, с.55-58.
94. Каргин Ю.Ф. Фазовые равновесия в системе Bi_2O_3 - NiO. // Ж.неорганической химии, 1994, т.39, №12, с.2079-2081.
95. В.И.Бурков, Ю.Ф.Каргин, В.В.Волков, Н.Ю.Зубович. Спектроскопические и хирооптические свойства легированных кристаллов силленитов. I. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, легированных фосфором и ванадием. // Неорганические материалы, 1994, т.30, № 8, с.1078-1082.
96. В.И.Бурков, Ю.Ф.Каргин, В.В.Волков, Н.Ю.Зубович, А.Я.Васильев. Спектроскопические и хирооптические свойства легированных кристаллов силленитов. II. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

- и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, легированных Al, Ga, Zn и Cd. // Неорганические материалы, 1994, т.30, № 12, с.1552-1562.
97. S.F.Radaev, M.Tromel, Yu.F.Kargin, A.A.Mar'in, E.E.Rider, V.A.Sarin. $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19,5}$. // Acta Cryst., 1994, C 50, p.656-659.
98. U.Delicat, S.F.Radaev, M.Tromel, P.Behreus, Yu.F.Kargin, A.A.Mar'in. Tetrahedral coordination of Mn(IV) by oxygen in manganese sillenite $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$. // J.Solid State Chem., 1994, vol.110, Iss.1, p.66-69.
99. В.И.Бурков, Ю.Ф.Каргин, Л.Т.Буркова, В.В.Волков, А.Я.Васильев, Н.Ю.Зубович. Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. III. Оптические и хироптические характеристики кристаллов силленитов, содержащих железо. // Неорганические материалы, 1995, т.31, №6, с.779-787.
100. Каргин Ю.Ф. Фазовый состав поверхности кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{M}_3\text{O}_{12}$ (M-Si, Ge, Ti) при отжиге в вакууме. // Неорганические материалы, 1995, т.31, №1, с.88-90.
101. Ю.Ф.Каргин. Фазовые взаимоотношения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{GeO}_2$. // Ж. неорганической химии, 1995, т.40, № 1, с.139-140.
102. Ю.Ф.Каргин, Б.В.Левин, А.А.Коновалова. Взаимодействие Bi_2O_3 с V_2O_5 в вакууме. // Ж.неорганической химии, 1995, т.40, № 9, с.1558-1560.
103. N.Burimov, A.Mandel, A.Reshet'ko, S.Shandarov, V.Volkov, Yu.F.Kargin. Elastic and piezoelectric constant of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals. // Optical Materials, 1995, №4, p.179-181.
104. А.В.Егорышева, В.И.Бурков, Ю.Ф.Каргин, В.В.Волков. Оптические свойства монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных кобальтом. // Неорганические материалы, 1995, т.31, № 8, с.1087-1093.
105. Yu.F.Kargin, V.M.Skorikov. Photorefractive crystals of the sillenite structure. // Ferroelectrics, 1995, vol.167, p.257-265.
106. V.Y.Endrzhhevskaya, V.P.Zhereb, Yu.F.Kargin, V.M.Skorikov. Solid phase synthesis of bismuth oxides containing piezo-, ferroelectrics. // International symp."Ferro-, piezoelectric materials andt their applications" (ISEFPMA-94") Moscow, 1994, PO-4-23.
107. S.Shandarov, R.Litvinov, D.Yakimov, A.Reshet'ko, S.Pitchenko, V.Volkov, Yu.F. Kargin. Photorefractive properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals. // E-MRS 1994 SPRING MEETING, Strasbourg, France, C-III/P13.
108. N.Burimov, A.Mandel, A.Reshet'ko, S.Shandarov, V.Volkov, Yu.F.Kargin. Acoustic properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ photorefractive crystals. // E-MRS 1994 SPRING MEETING, Strasbourg, France, C-I/P2.

109. V.V.Volkov, Yu.F.Kargin. The single crystals growth of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ doped with transition metals. // E-MRS 1994 SPRING MEETING, Strasbourg, France, C-I/P12.
110. А.Ф.Шиманский, В.Е.Швайко-Швайковский, Ю.Ф.Каргин, Д.А.Гриценко, М.Г.Дерикова. Нестехиометрия и массоперенос в титанате висмута со структурой силленита. // Неорганические материалы, 1996, т.32, № 3, с.339-341.
111. В.И.Бурков, В.В.Волков, Ю.Ф.Каргин, Н.Ю.Зубович. Хирооптические свойства кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{FeO}_{39}$. // Неорганические материалы, 1997, т.33, №3, с.372 - 374.
112. В.И.Бурков, А.В.Егорышева, Ю.Ф.Каргин, В.В.Волков. Спектроскопические и хирооптические свойства легированных кристаллов силленитов. IV. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, легированных марганцем. // Неорганические материалы, 1996, т.32, № 7, с.860-865.
113. В.И.Бурков, А.В.Егорышева, Ю.Ф.Каргин, В.В.Волков, Н.Ю.Зубович. Спектроскопические и хирооптические свойства легированных кристаллов силленитов. V. Оптические и хирооптические характеристики кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных никелем. // Неорганические материалы, 1997, т.33, №4, с.487-491.
114. А.В.Егорышева, В.И.Бурков, Ю.Ф.Каргин, В.В.Волков. Спектроскопические и хирооптические свойства легированных кристаллов силленитов. VI. Влияние внешних воздействий на свойства кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных хромом. // Неорганические материалы, 1997, т.33, № 5, с. 574-580.
115. Ю.Ф.Каргин, В.Ю.Воеводский, В.М.Скориков. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ в области концентраций 50-85 мол. % P_2O_5 . // Ж.неорганической химии. 1997, т.42, №5, с.800-802.
116. Ю.Ф.Каргин, В.Ю.Воеводский. Фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ в области концентраций 0-15 мол.% V_2O_5 . // Ж.неорганической химии, 1997, т.42, №9, с.1564-1566.
117. В.И.Бурков, А.В.Егорышева, Ю.Ф.Каргин, А.А.Марьин. Оптические и хирооптические свойства кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{VO}_{20-\delta}$. // Неорганические материалы, 1998, т.33, № (в печати)
118. Ю.Ф.Каргин, А.В.Егорышева. Синтез и особенности строения $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ со структурой силленита. // Неорганические материалы, 1998, т.33, № (в печати)
119. Воскресенская Е.Н., Гаврилов В.А., Кутвицкий В.А., Урядченко Л.Н., Грехова Т.И., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Глушкова О.А. Авторское свидетельство № 210642 от 29.10.1984., Заявка № 3079468 от 20.12.1983 .
120. Скориков В.М., Ефименко И.М., Шадеев Н.И., Каргин Ю.Ф., Васильев А.Я. Воскресенская Е.Н., Жереб Л.А., Захаров И.С., Кичуткин К.М., Каргин В.Ф.

- Авторское свидетельство №1148379 от 01.12.1984, Заявка № 3682773 от 27.12.1983 .
121. Лазарев В.Б., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Каргин В.Ф., Неляпина Н.И. Авторское свидетельство № 1289037 от 08.10.1986, Заявка № 3826658 от 18.12.1984.
122. Воскресенская Е.Н., Урядченко Л.Н., Гаврилов В.А., Кутвицкий В.А., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Балышева О.Г., Демидочкина С.И. Авторское свидетельство № 1314689 от 01.02.1987, Заявка № 3895751 от 13.05.1985 .
123. Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Скориков В.М., Байсымаков М.А., Чмырев В.И. Авторское свидетельство № 1433085 от 22.06.1988, Заявка № 4191205 от 09.02.1987.
124. Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Неляпина Н.И., Захаров И.С., Петухов П.А., Кистенева М.Г. «Способ получения монокристаллов титаната висмута». Авторское свидетельство № 1468987 от 01.12.1988, Заявка № 3831837 от 30.12.1984.
125. Каргин Ю.Ф., Щенев А.В., Скориков В.М., Васильев А.Я., Волков В.В. «Способ сращивания монокристаллов оксидов». Патент РФ № 1814332, // Бюллетень изобретений. №17,1993, Заявка № 4754751 от 30.10.1989.
126. А.А.Чуйко, А.С.Артемов, Г.Я.Губа, В.И.Дорошенко, С.Д.Кусая, Р.В.Сушко, Т.В.Дрягина, В.М.Шишкин, Ю.Ф.Каргин, О.И.Подкопаев, Я.П.Казнарский, В.М.Скориков . Авторское свидетельство № 1579101 от 15.03.1990, Заявка № 4631156 от 04.01.1989 .
127. В.К.Горчаков, В.В.Куцаенко, В.В.Волков, Каргин Ю.Ф., В.Т.Потапов. «Устройство для измерения напряженности электрического поля». Авторское свидетельство № 1153671 от 30.05.1992, Заявка № 4863885/09 от 31.08.1990.

