*На правах рукописи*

**Егорышева Анна Владимировна**

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

**02.00.04 - физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**
**диссертации на соискание ученой степени**
**доктора химических наук**

**Москва – 2005**

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской Академии наук

**Официальные оппоненты:**

- чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. **Александр Ефимович Гехман** (ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, Москва)

- чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. **Владимир Федорович Балакирев** (ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург)

- д.х.н., проф. **Людмила Николаевна Демьянец** (ИК им. А.В.Шубникова РАН, Москва)

**Ведущая организация:**

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, С.-Петербург.

Защита диссертации состоится 7 декабря 2005 г. на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

Автореферат разослан «31» октября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Н.Б.Генералова

2006-4
19305

2196310



# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Развитие лазерной техники невозможно без создания широкого спектра принципиально новых материалов для управления функциональными характеристиками оптического излучения. За 40 лет развития квантовой оптики было предложено огромное количество материалов, лишь немногие из которых нашли практическое применение в силу ряда причин материаловедческого характера.

Кристаллы со структурой силленита $Bi_{12}GeO_{20}$, $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}TiO_{20}$ в ряду материалов, используемых в оптоэлектронике, характеризуются высокими значениями показателя преломления, электрооптическими и фотохромными свойствами, высокой скоростью фоторефрактивного отклика и хорошими фотопроводящими свойствами в видимой области спектра. На их основе реализованы схемы усиления, обращения и самообращения волнового фронта световых пучков, адаптивные голографические интерферометры, фильтры пространственных частот, фотоприемники и другие устройства динамической голографии. Благодаря сочетанию высоких фоторефрактивных параметров и хорошей радиационной стойкости, кристаллы силленитов были рекомендованы для использования в качестве записывающей среды на борту Международной орбитальной станции. Следует отметить перспективность применения силленитов в пьезотехнике, акустоэлектронике, акустооптике и при решении других прикладных проблем.

К началу выполнения настоящей работы в нашей стране и за рубежом был осуществлен значительный объем исследований, охватывающих многие аспекты проблемы создания указанных материалов. Большой вклад в разработку проблемы синтеза и строения силленитов внесли работы, выполненные в ИОНХ РАН под руководством д.х.н., проф. В.М.Скорикова. Широко известны работы коллективов С.-Петербургского государственного технического университета, Курского государственного технического университета и ряда научных лабораторий из ближнего и дальнего зарубежья (Украина, США, Германия, Польша, Болгария).

Разнообразие областей применения силленитов требует возможности изменения в широких пределах их различных структурно-зависимых спектроскопических характеристик, таких, как поглощение, фотохромные свойства, фотопроводимость и др. Однако к началу нашего исследования отсутствовала концепция направленного синтеза кристаллов силленитов с заданными свойствами. Не была выявлена связь между составом, кристаллохимическими особенностями и спектроскопическими свойствами силленитов, а также не идентифицирована природа центров, определяющих

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 100 831

вид спектров поглощения, возникновение фотохромного эффекта и фотопроводимости. До настоящего времени отсутствовало понимание причин изменения спектроскопических характеристик легированных кристаллов силленитов. Неясным оставался вопрос о преимущественном положении p- и d- элементов в кристаллической решетке силленитов и об их степенях окисления. Немногочисленные данные о влиянии нестехиометрии состава на свойства кристаллов $Bi_{12}GeO_{20}$, $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}TiO_{20}$ носили противоречивый характер. Таким образом, практически отсутствовали строгие корреляции, раскрывающие взаимосвязь функциональных характеристик материалов с их составом и структурой.

Решение этой проблемы требовало комплексного подхода, включающего в себя

- проведение систематических исследований изоструктурного ряда соединений. В структурном типе силленита реализуется около 60 индивидуальных фаз и твердых растворов на их основе, обобщённая формула которых может быть представлена в виде $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ (где M - элементы II-VIII групп), но основное внимание исследователей было сосредоточено на изучении кристаллов $Bi_{12}GeO_{20}$, $Bi_{12}SiO_{20}$. (Изучению $Bi_{12}TiO_{20}$ посвящено гораздо меньше работ.) Свойства силленитов другого состава, а также влияние на них особенностей атомного строения этих соединений не были изучены ранее.

- установление корреляционных зависимостей типа “состав – воздействие - структура - свойства” путем направленного изменения состава изучаемых кристаллов по M-катиону и кислороду и исследования их спектроскопических свойств. Важным аспектом в данном вопросе является также рассмотрение особенностей свойств монокристаллов, синтезированных в различных условиях: методами Чохральского, TSSG (рост на затравку из раствора в расплаве одного из компонентов) и гидротермальным методом.

- выявление закономерностей изменения функциональных характеристик силленитов (на примере $Bi_{12}TiO_{20}$) в зависимости от состава и концентрации легирующей примеси, для этого необходимо уточнить характер изоморфизма при легировании кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ p- и 3d-элементами и провести систематическое исследование влияния легирования в широком концентрационном интервале на спектроскопические свойства $Bi_{12}TiO_{20}$.

Необходимо подчеркнуть, что данное исследование требовало рассмотрения широкой совокупности спектроскопических свойств, в отличие от более ранних работ, посвященных изучению отдельно взятых характеристик.

Решению указанных и ряда других проблем посвящена настоящая работа, которая была выполнена в лаборатории физико-химического ана-

лиза оксидов Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН при частичной поддержке Президиума РАН в рамках программы «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе» (ЦБ-2.16), РФФИ (гранты № 99-03-32895, 00-15-97394, 02-03-32686, 02-02-81044), INTAS (01-0481) и ряда других грантов.

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

Достижение поставленной цели было связано с решением следующих конкретных задач:

- Определение роли различных фрагментов структуры в формировании спектроскопических свойств силленитов, что включает в себя:
  - выбор оптимальных условий синтеза и выращивание монокристаллов соединения $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$,
  - установление особенностей атомного строения кристаллов различного состава,
  - выявление закономерностей, определяющих спектроскопические свойства кристаллов силленитов в зависимости от особенностей атомного строения,
  - изучение корреляционных зависимостей типа "состав – воздействие - структура - свойства" путем направленного изменения состава изучаемых кристаллов по М-катиону и кислороду и исследования их спектроскопических свойств,
  - рассмотрение особенностей свойств монокристаллов, синтезированных в различных условиях - из расплава или гидротермальным методом;
- Разработка метода управления функциональными характеристиками кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ путем легирования, для чего было необходимо:
  - изучить условия кристаллизации и синтезировать монокристаллы $Bi_{12}TiO_{20}$, легированные элементами II-VIII групп,
  - определить характер вхождения легирующих элементов в кристаллическую решетку титаната висмута,
  - установить корреляционные зависимости изменения свойств $Bi_{12}TiO_{20}$ от состава и концентрации легирующей примеси.

В качестве **объектов исследования** были выбраны кристаллы силленитов состава $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ (M - Zn, B, Ga, Fe, Tl, Si, Ge, Ti, Cr, Mn, P, V), $Bi_{24}MPO_{40}$ (M - Al, Ga, Fe), $Bi_{38}ZnV_2O_{60}$, характеризующиеся различными

особенностями атомного строения, а также монокристаллы $Bi_{12}TiO_{20}$, легированные Cu, Ca, Zn, Cd, B, Al, Ga, V, P, Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и их комбинациями в интервале концентраций (0,001-0,6 мас.%). Исследования проводили на монокристаллах, синтезированных расплавными методами ($Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ (M - Zn, B, Ga, Fe, Si, Ge, Ti), $Bi_{24}MPO_{40}$ (M - Al, Ga, Fe), $Bi_{38}ZnV_2O_{60}$) и в гидротермальных условиях ($Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ (M - Ga, Tl, Cr, Mn, P, V).

**Научная новизна.**

1. Получена совокупность экспериментальных данных, позволяющая в результате установления корреляционных зависимостей типа "состав – структура - свойства" разработать концепцию направленного поиска и создания оксидных материалов с заданными функциональными характеристиками на основе кристаллов со структурой силленита.

2. Предложен метод установления особенностей атомного строения силленитов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. На основании изучения КР- спектров кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ (где M - Zn, B, Ga, Fe, Tl, P, V, ZnV, AlP, GaP, FeP) и $\gamma$-$Bi_2O_3$ установлена «характеристичность» колебаний различных фрагментов структуры силленита. Выявлены закономерности изменения частот «характеристических» колебаний в спектрах кристаллов с $M^{2+}$, $M^{3+}$ или $M^{5+}$ катионами. Определены структурные особенности кристаллов $Bi_{24}B_2O_{39}$, $Bi_{36}ZnV_2O_{60}$, $Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_{24}GaPO_{40}$, $Bi_{12}P_xO_{20}$.

3. Показано, что кристаллохимическим фактором, определяющим спектроскопические свойства силленитов в видимой области спектра, являются особенности атомного строения силленитов. Установлена роль различных фрагментов висмут-кислородного каркаса в формировании электронной структуры в области $E < 25$ эВ. Показано, что искажение висмут-кислородного карскаса силленитов за счет появления $[BiO_3]$ и $[BiO_4]$ полиэдров приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, что сказывается на сдвиге края фундаментального поглощения, ходе кривой дисперсии показателя преломления и положения максимума фотопроводимости. Рассчитаны характеристические параметры электронной структуры силленитов. Определены значения показателя преломления в видимой области спектра и величины электрооптического коэффициента кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$, $Bi_{25}GaO_{39}$, $Bi_{38}ZnO_{58}$, $Bi_{36}ZnV_2O_{60}$.

4. Показано, что вид спектров поглощения, кругового дихроизма и фотоиндуцированного поглощения кристаллов силленитов определяется существованием двух оптических центров, связанных со структурно обусловленными дефектами их кристаллических решеток – вакансией O(3) и сложным дефектным центром, содержащим M-вакансию и две вакансии O(3) в случае кристаллов с $M^{4+}$ катионами. Предложена двухцентровая

модель, описывающая кинетику фотохромного эффекта в кристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$, учитывающая возможность внутрицентровых переходов между уровнями, отвечающими каждому из центров.

5. Получены корреляционные зависимости коэффициента поглощения, величин кругового дихроизма, фотоиндуцированного поглощения и фотопроводимости $Bi_{12}TiO_{20}$ от соотношения концентраций $[TiO_2]/[Bi_2O_3]$ в исходной шихте. Изучено влияние кислородной нестехиометрии на свойства силленитов различного состава.

6. Методами Чохральского и TSSG получены объемные монокристаллы оптического качества ряда соединений со структурой силленита, а также монокристаллы $Bi_{12}TiO_{20}$, легированные Cu, Ca, Zn, Cd, B, Al, Ga, V, P, Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и их комбинациями в широком концентрационном интервале (0,001-0,60 мас.%). Экспериментально установлены эффективные коэффициенты распределения легирующей примеси и предельные концентрации $Mn_2O_3$, $BiPO_4$, $V_2O_5$, ZnO, CuO, $B_2O_3$ в расплаве, позволяющие получить качественные монокристаллы. Показано, что легирование кристаллов силленитов в исследуемом концентрационном интервале можно рассматривать с позиций изоморфной смесимости двух фаз.

7. Проведено систематическое исследование влияния легирования p- и 3d-элементами в широком концентрационном интервале на спектры поглощения, кругового дихроизма, фотоиндуцированного поглощения и стационарной фотопроводимости $Bi_{12}TiO_{20}$. Показано, что изменение спектроскопических характеристик легированных кристаллов связано с появлением оптических центров, обусловленных особенностями атомного строения фазы силленита, соответствующей легирующей примеси. Установлены корреляционные зависимости изменения свойств кристаллов титаната висмута при легировании двух, трех- и пятивалентными элементами.

8. Спектроскопическими методами (электронные спектры поглощения, кругового дихроизма, магнитного кругового дихроизма, ИК- и КР спектроскопия) установлены координационное окружение и зарядовое состояние 3d- элементов в кристаллах силленитов. Проведено отнесение полос в спектрах силленитов, содержащих 3d элементы, соответствующим электронным переходам в кристаллическом поле. Рассмотрено влияние кислородной стехиометрии, фотовозбуждения и двойного легирования на степень окисления марганца, хрома и меди в кристаллах силленитов.

9. Установлены специфические особенности спектров поглощения, кругового дихроизма и фотоиндуцированного поглощения кристаллов, полученных в гидротермальных условиях. Показано, что их существование связано с OH-группами, структурно входящими в кристаллическую решетку этих соединений, в позиции, определяемые особенностями атомного строения кристаллов с $M^{2+}$, $M^{3+}$- и $M^{5+}$-катионами.

**Практическая значимость.**

1. Комплексное исследование спектроскопических свойств силленитов различного состава и твердых растворов на их основе позволило объяснить наблюдаемые свойства с точки зрения их кристаллохимических особенностей, на основании чего разработаны физико-химические основы получения монокристаллов соединений с направленно измененными свойствами.

2. Определены оптимальные условия синтеза монокристаллов $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ (где M - Zn, B, Ga, Fe, Si, Ge, Ti, ZnV, AlP, GaP, FeP) методами Чохральского и TSSG. Экспериментально определены параметры выращивания кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных элементами II-VIII групп.

3. Получены кристаллы $Bi_{12}TiO_{20}$, свойства которых (поглощение, фотопроводимость и фотоиндуцированное поглощение) в зависимости от состава и концентрации легирующего элемента изменяются в пределах до 5 порядков величины при неизменно высоком значении электрооптической эффективности 95 пм/В.

4. Разработаны методики применения колебательной спектроскопии для исследования особенностей атомного строения кристаллов силленитов.

5. Экспериментально получены фундаментальные характеристики соединений со структурой силленита, которые могут быть включены в соответствующие справочники и использоваться при разработке и расчете характеристик фоторефрактивных устройств, а также в научном и учебном процессах.

**Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов**, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса физико-химических методов, взаимоподтверждающих и удостоверяющих полученные сведения.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались более чем на 40 всесоюзных и международных семинарах и конференциях, включая International Symposium on Ferro-, Piezo-electric Materials and their Applications (Russia, 1994), XI и XIV International Conference on Crystal Growth (The Netherlands, 1995, France, 2004.), XII, XIII, XIV International Conference on Solid State Crystals Materials Science and Applications. (Poland 1996, 1998, 2000), III, IV, V, VI Международной конференции "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение", (Александров, 1997, 1999, 2001, 2003), XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (С.-Петербург, 1998), IX, X, XI Национальной конференции по росту кристаллов (Москва 2000, 2002, 2004), III

International Conference on Inorganic Materials (Germany, 2002), 9th, 11th International conference "Nonlinear Optics of Liquid and Photorefractive Crystals" (Ukraine, 2002, 2004), VIII Всероссийском совещании по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (С.-Петербург, 2002), International Conference on Photorefractive Optics (Finland, 2003), Europhysics Conference (France, 2003). На ежегодных научных конференциях ИОНХ РАН в 2002 и 2004 г. работы, в которых были изложены основные положения диссертации, получили первую премию.

По теме диссертации опубликовано 95 печатных работ, включая 4 обзора, 55 научных статей в отечественных и зарубежных журналах, 36 тезисов докладов на международных и национальных конференциях. В 1996 г. цикл работ, вошедших в диссертацию, был удостоен Премии международной академической издательской компании «Наука» за лучшую публикацию в издаваемых ею журналах.

**Личный вклад** автора заключается в общей постановке цели и задач исследования, анализе, интерпретации и обобщении экспериментальных результатов, формулировке выводов, вытекающих из экспериментальных и теоретических исследований. По инициативе автора и при его непосредственном участии был проведен синтез монокристаллов силленитов. Основная экспериментальная часть работы выполнена лично автором на оригинальных установках.

Диссертация является результатом обобщения многолетних исследований автора (с 1987 г.), выполненных непосредственно им в лаборатории физико-химического анализа оксидов ИОНХ им.Н.С.Курнакова РАН (зав.лаб. д.х.н., проф. В.М.Скориков), а также совместно с сотрудниками лаборатории Ю.Ф.Каргиным, В.В.Волковым, А.Я.Васильевым, Т.Д.Дудкиной, В.И.Чмыревым. Ряд работ выполнен совместно с проф. С.П.Губиным, проф. Н.А.Чумаевским, Е.Ю.Буслаевой, К.Г.Кравчуком, А.В.Стеблевским (ИОНХ РАН), проф. В.И.Бурковым (МФТИ), проф. С.М.Шандаровым, А.Е.Манделем (ТУСУР, г.Томск), А.А.Марьиным (ВНИИСИМС, г.Александров, Влад. обл.), проф. В.Г.Плотниченко (НЦВО ИОФ РАН), Е.Д.Образцовой (ЦЕНИ ИОФ РАН), проф. В.С.Гореликом (ФИ РАН). В них автору принадлежит часть работы по синтезу, расчету и интерпретации полученных результатов.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов и списка литературы. Она изложена на 307 страницах машинописного текста, иллюстрирована 27 таблицами и 115 рисунками. Список цитируемой литературы состоит из 476 ссылок.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснованы актуальность работы и выбор объектов, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

**Рост монокристаллов со структурой силленита.**

В работе дан обзор основных методов получения объемных монокристаллов и пленок фоторефрактивных соединений со структурой силленита $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ (M= элементы II-VIII групп периодической системы). Изложены экспериментальные результаты по выращиванию монокристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}GeO_{20}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$ из расплава, а также по исследованию морфологических особенностей силленитов. Описаны различные типы макроструктурных дефектов, возникающих в процессе роста кристаллов, и рассмотрены основные причины их появления. Показано, что условия послойного роста, когда атомно гладкая сингулярная грань кристалла занимает всю поверхность фронта кристаллизации, являются более благоприятными для получения радиально однородных монокристаллов оптического качества при вытягивании из расплава вдоль направления [100].

На основе проведенных исследований определены оптимальные параметры выращивания объемных ($\varnothing \sim$ 5-15 мм, $l \sim$ 7-70 мм) монокристаллов со структурой силленита различного состава (табл.1). Монокристаллы соединений $Bi_{24}GaPO_{40}$, $Bi_{24}FePO_{40}$, $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}GeO_{20}$ синтезированы методом Чохральского в Pt тиглях из шихты стехиометрического состава на воздухе. Монокристаллы инконгруэнтно плавящихся соединений $Bi_{12}TiO_{20}$, $Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_{38}ZnO_{58}$, $Bi_{38}ZnV_2O_{60}$, $Bi_{25}GaO_{39}$, $Bi_{25}FeO_{39}$, $Bi_{24}B_2O_{39}$ выращены TSSG методом. В связи с неоднозначностью имеющихся в литературе данных, методами РФА (рентгеновский дифрактометр "Geigerflex") и ДТА (STA-409, Netzsch) была уточнена диаграмма фазовых равновесий в системе $Bi_2O_3$-$B_2O_3$ в области концентраций 0-20 мол.% $B_2O_3$. Показано, что температурный интервал кристаллизации $Bi_{24}B_2O_{39}$ (622-628°C) составляет всего 6°C, а ветвь кристаллизации лежит в интервале 16.5-19.0 мол.% $B_2O_3$. Узкие температурные и концентрационные интервалы кристаллизации $Bi_{24}BO_{39}$, $Bi_{38}ZnO_{58}$, $Bi_{25}FeO_{39}$, $Bi_{25}GaO_{39}$ ($Bi_{38}ZnO_{58}$ - 735-755°C, 9.1-14.3 мол.% ZnO; 770-785°C, $Bi_{25}FeO_{39}$ – 5.0-16.0 мол.% $Fe_2O_3$; $Bi_{25}GaO_{39}$ - 795-810°C, 5.0-11.0 мол.% $Ga_2O_3$ [1-3]) существенно усложняли задачу получения объемных монокристаллов.

Скорости вытягивания из расплава монокристаллов не превышали 2 мм/час при скорости вращения 20-50 - об/мин, что определялось низким градиентом на фронте кристаллизации. Форма роста и морфология поверхности фронта кристаллизации полученных кристаллов свидетельствует о том, что выбранные условия кристаллизации $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ (табл.1) при-

водили к образованию атомно-гладких граней, составляющих стационарную форму кристалла. Рентгенофазовый анализ показал, что все полученные монокристаллы обладают структурой типа силленита.

В табл.1 приведены значения параметра элементарной ячейки и пикнометрической плотности полученных кристаллов (точность измерения 0.0008 Å, 0.01 г/см$^3$ соответственно).

Для исследования влияния нестехиометрии на свойства силленитов были выращены монокристаллы $Bi_{12}TiO_{20}$ из шихты, состав которой соответствовал различным точкам ветви кристаллизации (5, 6, 7, 8, 9 и 10 мол.% $TiO_2$). Показано, что с уменьшением содержания $TiO_2$ в исходной шихте с 10.0 до 4.5 мол.% параметр элементарной ячейки выращенных кристаллов возрастает с 10.173 до 10.176 Å. Этот результат указывает на разное количество структурных дефектов в полученных кристаллах.

Исследование элементного состава монокристалла $Bi_{12}TiO_{20}$ высокочувствительным безэталонным методом лазерной масс-спектроскопии (ЛМС) выявило наличие целого ряда примесей - Fe, Mn, Cl, AL, Ca, K, Si, Sb, Mg, F - с содержанием от $10^{-4}$-$10^{-3}$ ат.%. Суммарная величина концентрации примеси в нелегированном кристалле может достигать значения $10^{-2}$ мас.%. Эта величина устанавливает нижний предел легирования, т.к. меньшая степень легирования затрудняет интерпретацию изменений физических свойств кристалла из-за конкуренции процессов захвата примеси, имеющих место на фронте кристаллизации. Верхний предел легирования определяется областью кристаллизации титаната висмута и для каждой примеси имеет свою величину.

Выращены монокристаллы $Bi_{12}TiO_{20}$, легированные как отдельными элементами (Cu, Ca, Zn, Cd, B, Al, Ga, V, P, Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), так и их комбинациями в широком концентрационном интервале (табл.2). Концентрации легирующих элементов в кристалле определены методами ЛМС и химического анализа. Экспериментально установлены эффективные коэффициенты распределения легирующей примеси и предельные концентрации $Mn_2O_3$, $BiPO_4$, $V_2O_5$, ZnO, CuO, $B_2O_3$ в расплаве, позволяющие получить монокристаллы оптического качества. Эти величины составили 0.6, 6.0, 0.18, 0.7, 0.3, 0.6 мас.% соответственно. Ростовые макродефекты исследованы методом микрорентгеноспектрального анализа. Размеры включений составляли 1-100 мкм. Состав примесных фаз (включений) в нелегированных и легированных монокристаллах приведен в табл.1, 2. Для сравнения результатов влияния легирования на свойства кристаллов силленитов различного состава были выращены отдельные монокристаллы $Bi_{12}SiO_{20}$ и $Bi_{12}GeO_{20}$, легированные Ca, Zn, Cd, Al, Ga, P, Cr, Mn, Fe, Ni, Nd.

**Таблица.1.**

**Условия роста кристаллов со структурой силленита**

| Соединение | Состав шихты | $T_{пл}$, °C | $T_{гом}$, °C | $\tau_{гом}$, ч | $V_{темп}$, °C/ч | $V_{выт}$, мм/ч | $V_{вращ}$, $мин^{-1}$ | hkl | ∅, *l*, мм | Фазовый состав включений | Плотность, г/см$^3$ | Параметр ячейки, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Bi_{12}SiO_{20}$ | $6Bi_2O_3$:$1SiO_2$ | 900 | 930 | 24 | 0 | 1-2 | 8-25 | 100<br>110<br>111 | 20, 70 | $\delta^*$–$Bi_2O_3$, $Bi_2SiO_5$, Pt | 9,20 | 10,100 |
| $Bi_{12}GeO_{20}$ | $6Bi_2O_3$:$1GeO_2$ | 923 | 950 | 24 | 0 | 1-2 | 8-25 | 100<br>110<br>111 | 10-20, 65 | $\delta^*$–$Bi_2O_3$, $Bi_2GeO_5$, Pt | 9,22 | 10,145 |
| $Bi_{12}GeO_{20}$ | 22.0 мол.% $GeO_2$ | 923 | 950 | 20 | 0.1 | 1 | 20 | 100 | 20, 60 | $Bi_2GeO_5$, Pt | - | - |
| $Bi_{12}TiO_{20}$ | 4.5-10.0 мол.% $TiO_2$ | 875* | 870 | 20 | 0,1 | 0,5-1,2 | 8-45 | 100, 110 | 10-40, 50-80 | $\delta^*$–$Bi_2O_3$, $Bi_4Ti_3O_{12}$, Pt | 9,06** | 10,174** |
| $Bi_{24}B_2O_{39}$ | 16.5 мол.% $B_2O_3$ | 628* | 635 | 1 | 0,05 | 0.3 | 20-40 | 110, 100 | 7-10, 8-15 | Pt | - | 10,127 |
| $Bi_{25}GaO_{39}$ | 8.0-10.0 мол.% $Ga_2O_3$ | 810* | 820 | 50 | 0,15-0,25 | 0.3-1 | 30-50 | 110 | 8-12, 10-25 | $Bi_2Ga_4O_9$, Pt | 9,27 | 10,176 |
| $Bi_{25}FeO_{39}$ | 10.0-12.0 мол.% $Fe_2O_3$ | 795* | 810 | 20 | 0,2 | 0.3-1 | 20-40 | 100<br>110 | 8-12, 10-15 | $BiFeO_3$, Pt | 9,21 | 10,180 |
| $Bi_{38}ZnO_{58}$ | 11.0 мол.% ZnO | 765* | 760 | 25 | 0,15 | 0.3-0.5 | 30-50 | 110 | 8-12, 10-20 | ZnO, Pt, $Bi_2Pt_2O_7$ | 9,27 | 10,210 |
| $Bi_{24}AlPO_{40}$ | 5.0-7,7 мол.% $AlPO_4$ | 900* | 1000 | 1 | 0,05 | 1-2 | 20-50 | 100<br>110 | 8-14, 20-30 | $Bi_2Al_4O_9$, Pt | 9,17 | 10,136 |
| $Bi_{24}GaPO_{40}$ | $12Bi_2O_3$:$1GaPO_4$ | 910 | 1000 | 2 | 0 | 1-2 | 20-45 | 100<br>110 | 10-15, 20-30 | $Bi_5PO_{10}$, $Bi_2Ga_4O_9$, Pt | 9,21 | 10,146 |
| $Bi_{24}FePO_{40}$ | $12Bi_2O_3$:$1FePO_4$ | 900 | 1000 | 1 | 0 | 1-2 | 20-45 | 110 | 8-12, 15-20 | $\delta^*$–$Bi_2O_3$, $BiFeO_3$, Pt | 9,26 | 10,151 |
| $Bi_{36}ZnV_2O_{60}$ | 7.7 мол.% ZnO, 3.3 мол.% $V_2O_5$ | 775* | 780 | 25 | 0,2 | 0.4 | 30-50 | 100 | 6-8, 10-15 | ZnO, Pt, | - | 10,194 |

* - температура разложения, ** -данные для $Bi_{12}TiO_{20}$, выращенного из шихты, содержащей 8 мол.% $TiO_2$.

**Таблица.2.**

**Условия роста легированных кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$**

| Легирующая добавка | $T_{распл}$, °C | $T_{крист}$, °C | $\tau_{гом}$, ч | $V_{темп}$, °C/ч | hkl | ∅, *l*, мм | $C_{крист}$, мас.% | Эффективный коэффициент распределения примеси | Включения |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ZnO | 860 | 850 | 24 | 0 | 100<br>110 | 15, 40-60 | 0.009-0.15 | 0.4 | ZnO, Pt, $Bi_4Ti_3O_{12}$ |
| CdO | 870 | 855 | 24 | 0,1 | 100 | 10, 55 | 0.05-0.10 | 0.1 | δ*–$Bi_2O_3$, Pt, (BiPtCdO)** |
| CuO | 875 | 860 | 15 | 0 | 100<br>110 | 10-15, 40-65 | 0.03-0.30 | 0.9 | CuO |
| $Ni_2O_3$ | 865 | 855 | 1 | 0,05 | 100 | 7-10, 30-40 | 0.0001-0.002 | 0.01 | - |
| $CaCO_3$ | 870 | 860 | 50 | 0 | 100 | 10, 30-45 | 0.12 | 0.6 | - |
| $B_2O_3$ | 850 | 840 | 20 | 0,1 | 100 | 10-20, 30-55 | 0.00003-0.00035 | <0.005 | - |
| $Al_2O_3$ | 880 | 865 | 25 | 0,1 | 100 | 14, 25 | 0.06-0.10 | 0.4 | $Bi_2Al_4O_9$, Pt |
| $Ga_2O_3$ | 865 | 855 | 1 | 0,05 | 100 | 8-15, 20-30 | 0.10-0.20 | 0.8 | $Bi_2Ga_4O_9$, Pt |
| $Co_2O_3$ | 865 | 850 | 2 | 0,05 | 100 | 7-10, 20-40 | 0.0006-0.0025 | 0.2 | CoO, Pt |
| $Fe_2O_3$ | 870 | 854 | 15 | 0 | 100 | 14-20, 35-50 | 0.06-0.18 | 0.3 | $BiFeO_3$ |
| $Cr_2O_3$ | 875 | 870 | 25 | 0,1 | 100 | 12-20, 40-55 | 0.001-0.02 | 1.8 | - |
| $Mn_2O_3$ | 860 | 850 | 25 | 0,06 | 100 | 15-20, 35-50 | 0.01-0.6 | 1.6 | - |
| $Nb_2O_5$ | 870 | 860 | 24 | 0 | 100 | 10-20, 35-45 | 0.01-0.20 | 1.4 | - |
| $V_2O_5$ | 870 | 860 | 12 | 0,1 | 100<br>110 | 15-25, 40 | 0.09-0.50 | 1.5 | $Bi_{24}V_2O_{41}$, δ*–$Bi_2O_3$ |
| $BiPO_4$ | 880 | 865 | 24 | 0,1 | 100 | 10-20, 35-50 | 0.007-0.25 | 0.4 | $Bi_{24}P_2O_{41}$, Pt |

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

В работе рассмотрены детали процесса подготовки образцов к исследованиям, а также даны описания методик измерения и расчета.

Изучение влияния кислородной нестехиометрии на свойства кристаллов обычно проводят на отожженных в вакууме кристаллах. Но отжиг в вакууме изменяет стехиометрию кристаллов по кислороду и висмуту одновременно. Поэтому для получения объективных данных о влиянии кислородной нестехиометрии на свойства силленитов, кроме отжига в вакууме, впервые для кристаллов силленитов была использована методика обработки образцов изопропанолом (*i*-PrOH) в надкритическом состоянии. Преимущество последнего метода состоит в том, что он позволяет избирательно экстрагировать кислород из объема кристалла. Определены оптимальные параметры обработки кристаллов силленитов *i*-PrOH.

При исследовании спектроскопических свойств кристаллов силленитов было использовано стандартное оборудование: для регистрации спектров кругового дихроизма (КД) и магнитного кругового дихроизма (МКД) - дихрограф «MARK-3S», спектров пропускания в видимом и ближнем ИК диапазонах - спектрофотометры «Specord M40» и "Hitachi 3400", КР-спектров - спектрофотометр T64000 «Jobin Yvon» с тройным монохроматором с возбуждающим излучением Ar-лазера «Spectra Physics» ($\lambda$=5145 Å), ИК-спектров в области 400-4000 см$^{-1}$ - спектрометр NICOLET NEXUS FT-IR. Спектры пропускания при 10 К регистрировали с помощью спектрофотометра «Varian 5E» в Лаборатории нелинейных оптических материалов, возглавляемой Dr.Carlos Zaldo из Мадридского института материаловедения (Испания). Спектры отражения были получены на установке SUPERLUMI в Лаборатории синхротронного излучения HASYLAB (Гамбург, Германия). Исследования стационарной фотопроводимости, кинетических зависимостей фотохромного эффекта, термообесцвечивания, термостимулированной люминесценции, дисперсии показателя преломления и величины электрооптического коэффициента проводили на оригинальных установках, описания и блок-схемы которых приведены в работе.

**Установление особенностей атомного строения кристаллов силленитов методом спектроскопии комбинационного рассеяния.**

Известно [4, 5], что элементарная ячейка $Bi_{12}MO_{20\pm\delta}$ (пр.гр. I23) содержит две формульные единицы и представляет собой куб, в центре и вершинах которого расположены атомы M, тетраэдрически координированные кислородом. Каркас структуры составляют [$BiO_5E$]-полиэдры (E – $6s^2$ неподелённая пара электронов висмута), связанные общим ребром в димеры. «Идеальную» кристаллическую решетку имеет $Bi_{12}GeO_{20}$. В $Bi_{12}TiO_{20}$ около 10% от общего числа Ti позиций вакантны. Поскольку на каждую Ti-вакансию приходится две вакансии кислорода O(3), то [$BiO_5E$]

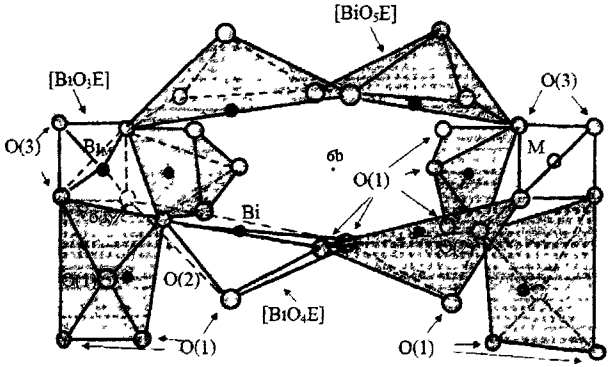


**Рис.1. Фрагмент структуры силленита [5].**

полиэдры, теряющие вершину O(3), перестраиваются в тригональные бипирамиды $[BiO_4E]$. В элементарной ячейке соединений $Bi_{24}Fe^{3+}P^{5+}O_{40}$ сложного состава различают два отличающихся по длинам связей $[BiO_5]$-полиэдра, связанных с $[FeO_4]$- и $[PO_4]$-тетраэдрами. Наибольшей степенью разупорядочения характеризуются кристаллические решетки соединений с $M^{3+}$ или $M^{2+}$ катионами ($Bi_{25}Ga^{3+}O_{39}$, $Bi_{25}Fe^{3+}O_{39}$, $Bi_{25}Tl^{3+}O_{39}$, $Bi_{38}Zn^{2+}O_{58}$), в которых 1/2 или 2/3 правильных $[MO_4]$ тетраэдров замещается $[BiO_3E]$ "зонтичными" группами, с одновременным образованием вакансии кислорода O(3), и, как следствие, появлением $[BiO_4E]$ полиэдров. В элементарной ячейке метастабильной модификации оксида висмута $\gamma$-$Bi_2O_3$, также имеющей структуру силленита, позиции 2a на 80 % заняты $[BiO_3E]$-зонтичными группами, а оставшиеся вакантными M позиции имеют тетраэдрическое окружение из четырех атомов O(3) (т.е. $[{}_{M}O(3)_4]$). В элементарной ячейке $Bi_{24}V_2O_{41}$ компенсация избыточного заряда тетраэдрического $V^{5+}$ катиона осуществляется путем вхождения дополнительного аниона кислорода O(4) в объемные полости каркаса в каждую шестую позицию (6b) [5].

Ряд соединений со структурой силленита не изучен рентгеноструктурными методами. Независимую информацию о структурных особенностях соединений силленитов позволяют получить данные колебательной спектроскопии.

В работе рассмотрены теоретико-групповые свойства и дана общая характеристика колебательных спектров кристаллов силленитов. Впервые исследованы КР-спектры монокристаллов со структурой силленита $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ (где M - Ga, Fe, Zn, Tl, B, P, V, ZnV, AlP, GaP, FeP) и поликристаллов $\gamma$-$Bi_2O_3$ при температуре 77 K. Основные отличия КР-спектров $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ наблюдаются в области частот $\nu$ = 250-650 см$^{-1}$ (рис.2), отвечающей колебаниям висмут-кислородного каркаса. Существование в кристаллах наряду с $[BiO_5E]$-полиэдрами (являющимися основой висмут-кислородного каркаса «идеальной» кристаллической решетки силленита ($Bi_{12}GeO_{20}$)) $[BiO_4E]$- и $[BiO_3E]$-полиэдров приводит к появлению дополнительных линий и уширению всех наблюдаемых в спектрах линий. В ре-

зультате исследования силленитов с различным катионным составом сделано отнесение линий в спектрах и установлены линейные зависимости частот характеристических колебаний от длин связей $[BiO_5E]$-полиэдра. (Под характеристическими колебаниями понимаются колебания различных Bi-O связей в $[BiO_xE]$-полиэдрах.) Определены частоты характеристических колебаний $[BiO_3E]$-полиэдра, занимающего часть тетраэдрических позиций в элементарной ячейке силленитов с $M^{2+}$ и $M^{3+}$-катионами (рис.3).

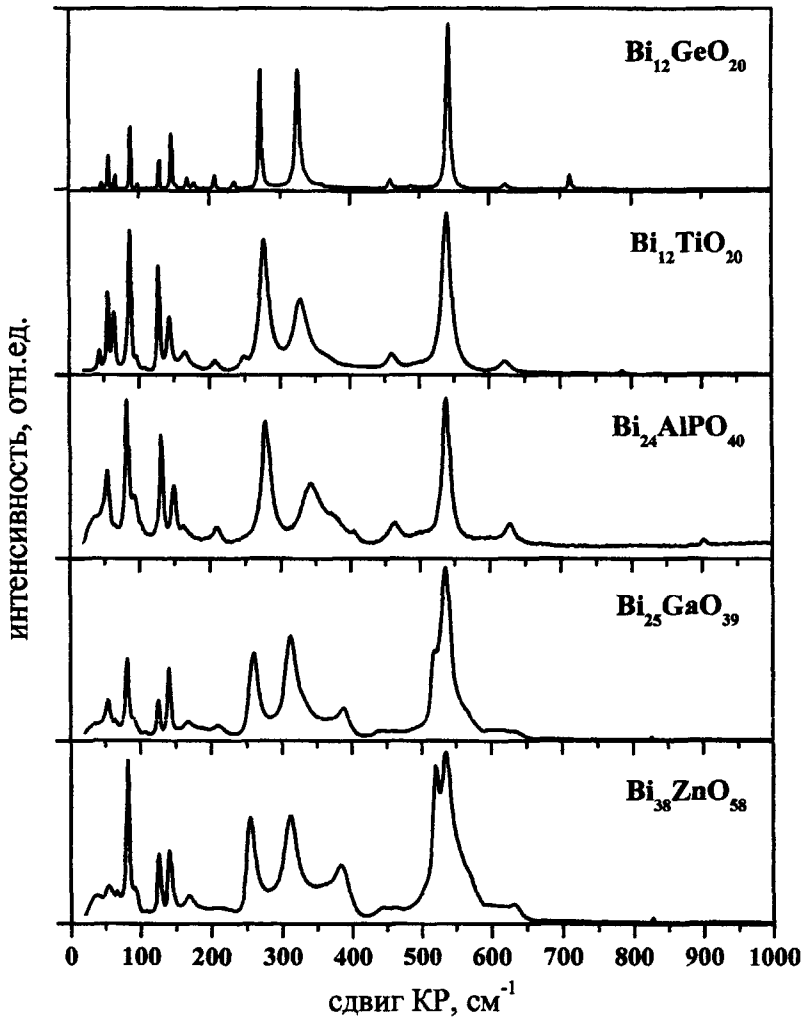


**Рис.2. КР-спектры кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$, характеризующихся различными особенностями структуры, 77 К.**

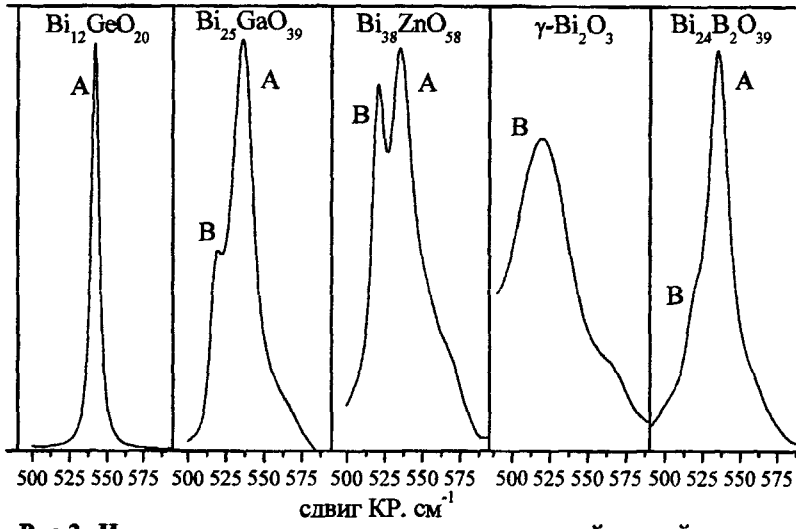


**Рис.3. Изменение соотношения интенсивностей линий полносимметричных колебаний (А -[$BiO_5E$]-полиэдров) и (В -[$BiO_3E$]-полиэдров) в спектрах кристаллов с различными концентрациями [$BiO_3E$]-полиэдров.**

Показана возможность применения колебательной спектроскопии для исследования особенностей атомного строения кристаллов силленитов. Установлено, что в отличие от других силленитов с $M^{3+}$-катионами, в $Bi_{24}B_2O_{39}$ тетраэдрические позиции 2а заняты атомами бора, тригонально координированными атомами O(3). Вследствие этого число [$BiO_4E$]-полиэдров в этом соединении составляет ~ 1/4 часть от общего количества висмут-кислородных полиэдров. Установлено также присутствие в $Bi_{24}B_2O_{39}$ в незначительном количестве [$BiO_3E$]-зонтичных групп (рис.3). Показано, что особенности атомного строения $Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_{24}GaPO_{40}$ аналогичны наблюдаемым в кристалле $Bi_{24}FePO_{40}$. С помощью корреляционных зависимостей частот характеристических колебаний от длин связей [$BiO_5E$]-полиэдра оценены межатомные расстояния в кристаллах $Bi_{24}B_2O_{39}$, $Bi_{36}ZnV_2O_{60}$, $Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_{12}P_xO_{20}$ (табл. 3).

**Таблица 3.**

**Межатомные расстояния (Å) Bi-O в кристаллах $Bi_{24}B_2O_{39}$, $Bi_{36}ZnV_2O_{60}$, $Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_{24}GaPO_{40}$ и $Bi_{12}P_xO_{20}$.**

| Соединение | Bi-O(1a) | Bi-O(1b) | Bi-O(1c) | Bi-O(2) | Bi-O(3) |
|---|---|---|---|---|---|
| $Bi_{24}B_2O_{39}$ | 2,080 | 2,202 | 2,628 | 2.206 | 2,735 |
| $Bi_{12}P_xO_{20}$ | 2,092 | 2,199 | 2,611 | 2.211 | 2,744 |
| $Bi_{24}AlPO_{40}$ | 2,068 | 2,204 | 2,605 | 2.204 | 2,650 |
| $Bi_{24}GaPO_{40}$ | 2,073 | 2,205 | 2,608 | 2,206 | 2,712 |
| $Bi_{36}ZnV_2O_{60}$ | 2,078 | 2,231 | 2,612 | 2.218 | 2,806 |

## Особенности атомного строения легированных кристаллов

Исследование влияния легирования на функциональные характеристики материала невозможно без решения вопроса о характере вхождения легирующей примеси. В случае кристаллов со структурой силленита, например $Bi_{12}TiO_{20}$, образование твердого раствора замещения может происходить путем вхождения примеси в тетраэдрические 2а позиции $Ti^{4+}$ ($Bi_{12}Ti_{1-x}M_xO_{20}$, M – атом примеси) или в позиции $Bi^{3+}$ ($Bi_{12-x}M_xTiO_{20}$). Значения частот характеристических колебаний $[MO_4]$-тетраэдрических групп индивидуальных фаз практически не отличаются от частот, полученных для кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}GeO_{20}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных соответствующими примесями. Эти результаты указывают на то, что атомы легирующих элементов в кристаллической решетке силленитов замещают атомы M в центре кислородного тетраэдра.

**Таблица 4.**

**Рентгеновская и пикнометрическая плотности легированных кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$**

| Легирующий элемент, M | x | Рентгеновская плотность*, г/см$^3$ | | | Пикнометрическая плотность, г/см$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $Bi_{12}Ti_{1-x}M_xO_{20}$ | | $Bi_{12-x}M_xTiO_{20}$ | |
| Mn | 0,057 | 9,05 | | 9,02 | 9.079 ±0.006 |
| | 0,136 | 9,07 | | 9,00 | 9.079 ±0.006 |
| | 0,190 | 9,07 | | 8,97 | 9.076 ±0.006 |
| | | $M=Zn_{1/3}Bi_{2/3}$ | M=Zn | | |
| Zn | 0,022 | 9,08 | 9.07 | 9,05 | 9.08±0.01 |
| Cd | 0,013 | 9,07 | 9.06 | 9,05 | 9.07±0.01 |
| Ca | 0.086 | 9.10 | 9.05 | 9.01 | 9.08±0.01 |
| Cu | 0.058 | 9.10 | 9.08 | 9,05 | 9.079 ±0.006 |
| | | $M=Fe_{1/2}B_{i1/2}$ | M=Fe | | |
| Fe | 0.070 | 9,09 | 9.07 | 9,03 | 9.08±0.01 |
| | 0,092 | 9,10 | 9.07 | 9,02 | 9.09±0.01 |
| Ga | 0,041 | 9,08 | 9.06 | 9,03 | 9.08±0.01 |
| | | $M=V_{1/2}B_{i1/2}$ | M=V | | |
| V | 0,14 | 9,07 | 9,04 | 8,97 | 9,05±0.01 |
| | 0,28 | 9,08 | 9,02 | 8,87 | 9,02±0.01 |

*- величины рассчитаны из значения параметра элементарной ячейки кристаллов с учетом концентрации легирующей примеси, определенной методом ЛМС.

О характере замещения можно судить по плотности легированных образцов. Расчет рентгеновской плотности легированных кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ (табл. 4) дал наилучшее согласие с экспериментально полученными значениями пикнометрической плотности для случая замещения

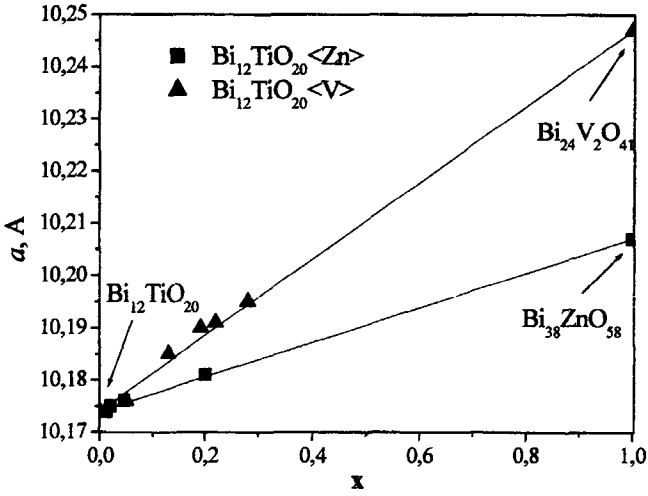


**Рис.4. Зависимость параметра элементарной ячейки *a* кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$<Zn>, $Bi_{12}TiO_{20}$<V> от концентрации легирующей примеси.**

примесью $Ti^{4+}$ (позиция 2а) с учетом возможности вхождения в эти позиции висмута в соотношении, предусмотренном кристаллохимическими формулами соответствующих индивидуальных фаз.

Образование твердого раствора (1-x) $Bi_{12}TiO_{20}$ – x $Bi_{12}M_yO_{20\pm\delta}$ при легировании титаната висмута цинком и ванадием подтверждается зависимостью параметра элементарной ячейки от величины x (рис.4).

Полученные данные свидетельствуют о том, что в исследуемом интервале концентраций легирование титаната висмута происходит путем образования твердого раствора между титанатом висмута и соответствующей легирующему элементу фазой со структурой силленита. Атомы вводимого элемента занимают тетраэдрические позиции 2а, а при гетеровалентном замещении позиции 2а частично занимаются атомами Bi. Поэтому легирование $Bi_{12}M^{4+}O_{20}$ сопровождается возникновением в кристалле структурных особенностей, характерных для второй фазы.

**<u>Выявление роли различных фрагментов висмут-кислородного каркаса в формировании спектроскопических свойств силленитов.</u>**

Впервые изучены спектры отражения кристаллов $Bi_{25}GaO_{39}$, $Bi_{38}ZnO_{58}$, $Bi_{25}FeO_{39}$, $Bi_{24}GaPO_{40}$, $Bi_{24}FePO_{40}$ и $Bi_{36}ZnV_2O_{60}$ в широкой спектральной области, включая область вакуумного УФ (2-25 эВ) (рис.5). Показано, что электронная структура силленитов в области энергий E< 25 эВ определяется переходами между электронными состояниями висмут-кислородных полиэдров. По спектрам отражения с помощью соотношений Крамерса-Кронига вычислены спектральные зависимости показателей поглощения k(E) и преломления n(E), действительной $\varepsilon_1(E)$ и мнимой $\varepsilon_2(E)$ частей диэлектрической проницаемости, эффективного значения диэлек-

трической проницаемости $\varepsilon_{эфф}(E_0)$, функции характеристических потерь – $Im(\varepsilon^{-1})$ и плотности состояний $\rho \sim \varepsilon_2 E^2$ (рис.6).

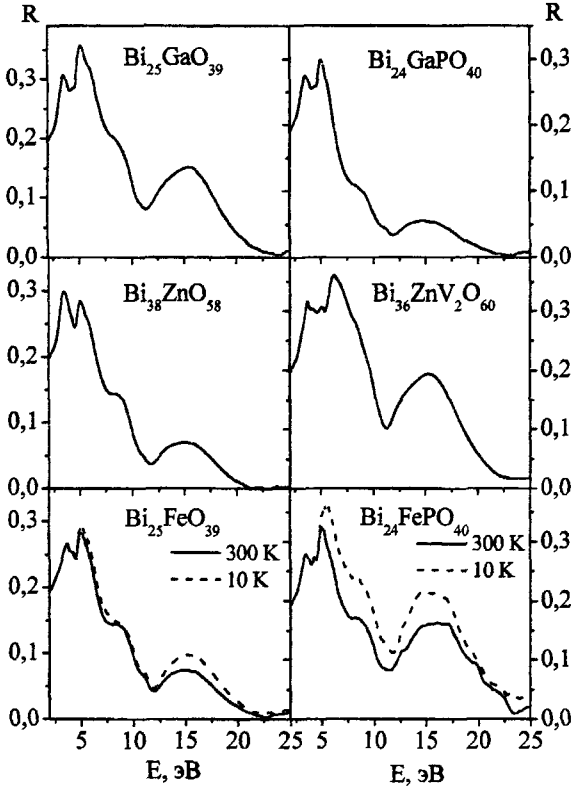


**Рис.5. Спектры отражения кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$.**

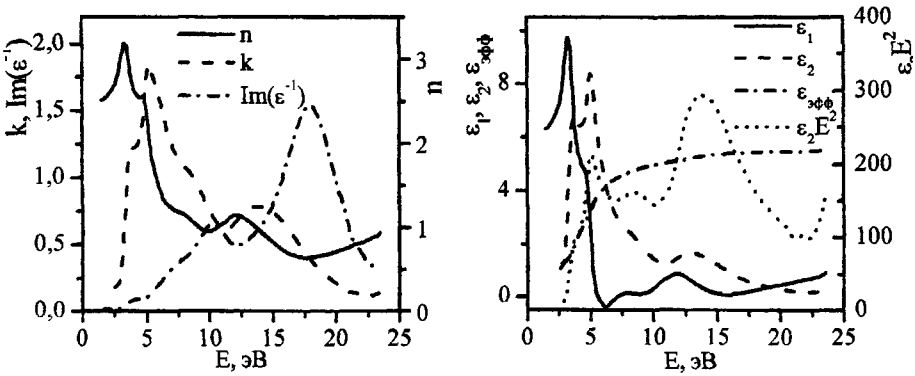


**Рис.6. Спектральные зависимости k(E), n(E) –$Im(\varepsilon^{-1})$, $\varepsilon_1(E)$, $\varepsilon_2(E)$ $\varepsilon_{эфф}(E_0)$ и $\rho \sim \varepsilon_2 E^2$ кристаллов $Bi_{25}GaO_{39}$.**

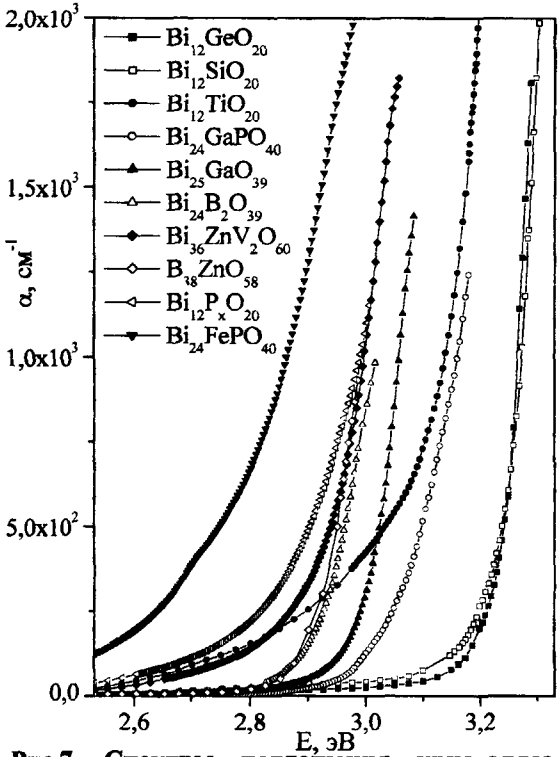


**Рис.7. Спектры поглощения кристаллов силленита в области края фундаментального поглощения**

Полученные спектральные зависимости $\varepsilon_2 E^2$ указывают на высокую плотность состояний в области энергий 15-16 эВ, соответствующей положению второй полосы в спектре отражения. Спектральная зависимость функции характеристических потерь – $Im(\varepsilon^{-1})$ позволяет определить энергию плазменных колебаний свободных электронов в силленитах. В зависимости от состава, ее значение лежит в пределах 18-20 эВ. Величина эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{эфф}(E_0)$, характеризующей вклад межзонных переходов в энергетическом диапазоне от 0 до $E_0$, монотонно растет в области энергии E< 20 эВ. При E> 20 эВ отчетливо наблюдается область насыщения. Из этого можно сделать вывод, что основной вклад в низкочастотную диэлектрическую проницаемость вносят межзонные переходы с энергией ~ 20 эВ, а вклад переходов между абсолютными экстремумами зон (E ~ 3 эВ) несущественен.

На основании изучения спектров поглощения и кругового дихроизма (КД) в области края фундаментального поглощения $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ [где M - Zn, B, Ga, Fe, Si, Ge, Ti, P, V, (Zn,V), (Al,P), (Ga,P), (Fe,P)] (Рис.7, 8) установлено, что сдвиг края фундаментального поглощения силленитов различного состава связан со структурными особенностями висмут-кислородного каркаса их кристаллических решеток. Валентная зона и зона проводимости силленитов образованы за счет расщепления 2p-O, 6s-Bi и 6p-Bi электронных состояний $[BiO_5]$ полиэдра. Существование $[BiO_4]$ и $[BiO_3]$ полиэдров приводит к расщеплению указанных состояний, вследствие чего происходит смещение края фундаментального поглощения силленитов различного состава.

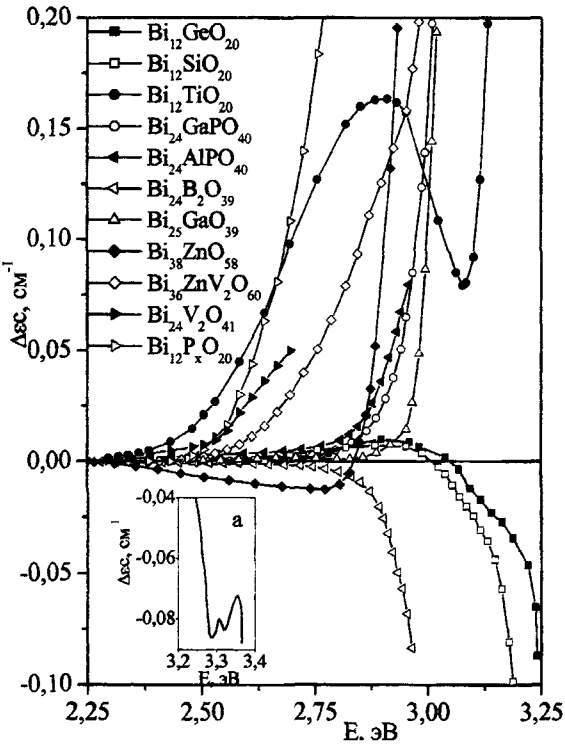


**Рис.8. Спектры КД кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$; а – спектр КД $Bi_{12}GeO_{20}$ в области края фундаментального поглощения при 80 К.**

Показано, что $Bi_{12}GeO_{20}$, обладающий «идеальной» кристаллической решеткой, имеет наиболее коротковолновый край фундаментального поглощения. Далее по положению края фундаментального поглощения идут $Bi_{12}TiO_{20}$, а также $Bi_{24}AlPO_{40}$ и $Bi_{24}GaPO_{40}$, в которых (по аналогии с $Bi_{24}FePO_{40}$) концентрация $[BiO_4]$ составляет несколько процентов (~$1.1\times10^{21}$ $см^{-3}$). Появление в кристаллической решетке $Bi_{25}GaO_{39}$ и $Bi_{38}ZnO_{58}$ $[BiO_3]$ полиэдров ($Bi_{25}GaO_{39}$ - $0{,}9\times10^{21}$; $Bi_{38}ZnO_{58}$ - $1{,}3\times10^{21}$ $см^{-3}$) и увеличение концентрации $[BiO_4]$ ($Bi_{25}GaO_{39}$ - $2{,}9\times10^{21}$, $Bi_{38}ZnO_{58}$ - $3{,}8\times10^{21}$, $Bi_{24}B_2O_{39}$ - $5{,}8\times10^{21}$ $см^{-3}$) приводит к еще большему смещению края фундаментального поглощения. Величина сдвига достигает ~ 0.4 эВ для кристалла $Bi_{38}ZnO_{58}$, концентрация $[BiO_4]$ и $[BiO_3]$ полиэдров в котором максимальна.

В случае кристаллов $Bi_{24}VO_{41}$, $Bi_{36}ZnV_2O_{60}$, $Bi_{24}FePO_{40}$, $Bi_{25}FeO_{39}$, значительное поглощение в области края фундаментального поглощения связано с вкладом электронного перехода с переносом заряда $t_1$-2e $[MO_4]$ тетраэдров, положение которого ($\nu\approx$ 36000 $см^{-1}$ $[VO_4]^{3-}$, $\nu\approx$ 33000 - 36000 $см^{-1}$ - $[FeO_4]^{5-}$) зависит от электроотрицательности М атома. Переходы с переносом заряда тетраэдрических комплексов других элементов находятся в области больших энергий ($\nu$=50000 $см^{-1}$-$[TiO_4]^{4-}$, $\nu$>70000 $см^{-1}$-$[SiO_4]^{4-}$, $[GeO_4]^{4-}$, $[PO_4]^{3-}$), поэтому их вклад в формирование края фундаментального поглощения не существенен.

Проведена оценка ширины запрещенной зоны для каждого кристалла: 3,08 ($Bi_{12}TiO_{20}$), 2.97 ($Bi_{25}GaO_{39}$), 2.86 ($Bi_{24}B_2O_{39}$), 2,85 ($Bi_{38}ZnO_{58}$), 2.98

($Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_{24}GaPO_{40}$), 2,90 ($Bi_{36}ZnV_2O_{60}$) и 2,87 ($Bi_{12}P_xO_{20}$), 3.23 эВ ($Bi_{12}GeO_{20}$, $Bi_{12}SiO_{20}$). Установлено, что форма края фундаментального поглощения силленитов обусловлена экситон-фононным взаимодействием. Показано, что полосы при 3,28 и 3,32 эВ (рис.8а), наблюдаемые в спектрах КД кристаллов $Bi_{12}GeO_{20}$ при T=80 К, связаны с серией экситонных переходов Ванье-Мотта.

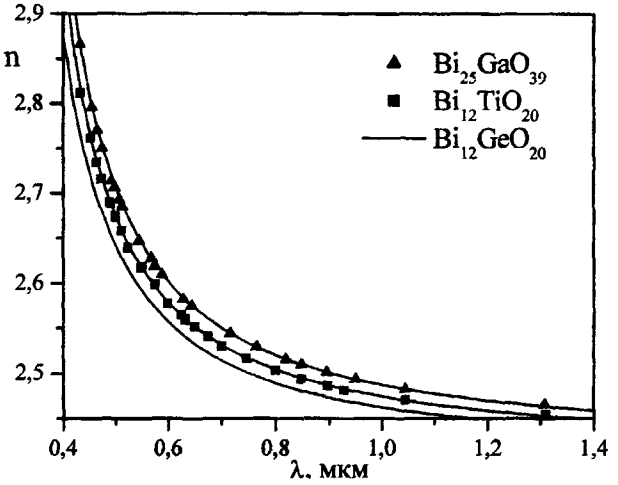


**Рис.9. Дисперсия показателя преломления, T=300 К.**

Исследование дисперсии показателя преломления кристаллов силленитов различного состава показало, что рост концентрации [$BiO_4$] и [$BiO_3$] полиэдров приводит к смещению кривой дисперсии в длинноволновую область спектра (по сравнению с кривой дисперсии для $Bi_{12}GeO_{20}$) и, следовательно, к увеличению показателя преломления (во втором знаке после запятой) в видимой области спектра. В процессе работы впервые получена кривая дисперсии показателя преломления кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ и $Bi_{25}GaO_{39}$ в области 0.4-1,3 мкм (рис.9), а также определены значения показателя преломления кристаллов $Bi_{38}ZnO_{58}$, $Bi_{36}ZnV_2O_{60}$ на длине волны $\lambda$= 0.6328 мкм (табл.5).

**Таблица 5.**

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

| параметр / соединение | n* | $r_{41}$**, пм/В | $n^3r_{41}$, пм/В |
|---|---|---|---|
| $Bi_{36}ZnV_2O_{60}$ | 2,592 | 5,2 | 95 |
| $Bi_{38}ZnO_{58}$ | 2,587 | 5,2 | 90 |
| $Bi_{25}GaO_{39}$ | 2,582 | 3,6 | 62 |
| $Bi_{12}TiO_{20}$ | 2,562 | 5,7 | 95 |
| $Bi_{12}GeO_{20}$◊ | 2.5476 | 3.7 | 61 |

* - погрешность измерения n ±1.0 x $10^{-3}$, ** - ошибка – 10%, ◊ - данные [6].

Установлено, что в пределах ошибки эксперимента величина электрооптического коэффициента $r_{41}$ не зависит от длины волны проходящего света. Введение в кристалл $Bi_{12}TiO_{20}$ примеси Mn, Fe, Cu (~0.1-0.3 мас.%) не ухудшает электрооптические свойства $Bi_{12}TiO_{20}$. Наибольшими значениями электрооптической эффективности ($n^3r_{41}$=95 пм/В) обладают кристаллы $Bi_{12}TiO_{20}$ и $Bi_{36}ZnV_2O_{60}$. Данная величина превышает значения, известные для кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$ и $Bi_{12}GeO_{20}$, что является существенным преимуществом $Bi_{12}TiO_{20}$ при его использовании в качестве фоторефрактивного материала.

**Влияние структурно обусловленных дефектов на спектроскопические свойства кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$**

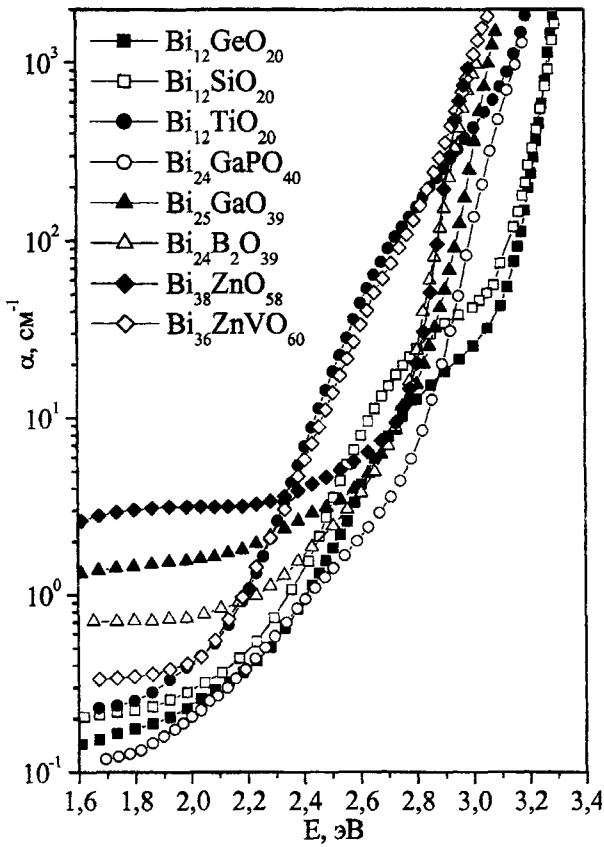


**Рис.10. Спектры поглощения кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$**

Показано, что вид спектров поглощения (Рис.10) и КД силленитов (Рис.8) в области примесного поглощения определяется особенностями их атомного строения. В спектрах кристаллов с $M^{4+}$ катионами в области 2.4-3.1 эВ наблюдается полоса, интенсивность которой определяется концентрацией «дефектных» тетраэдров (одна M-вакансия и две O(3)-вакансии), что подтверждается исследованием спектров поглощения и КД кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$, $Bi_{12}GeO_{20}$ с нестехиометрией по Ti и Ge (рис.11). В спектрах кристаллов сложного состава ($M=A^{3+}_{0,5}B^{5+}_{0,5}$) в области примесного поглощения какие-либо полосы не наблюдаются (в этих кристаллах отсутствуют «дефектные тетраэдры» и $[BiO_3]$-группы). Отличия

спектров кристаллов с $M^{2+}$-, $M^{3+}$-катионами от соответствующих спектров кристаллов $Bi_{12}M^{4+}O_{20}$ состоят в отсутствии полосы при 2.4-3.1 эВ, в появлении полосы в области 2.2- 2.8 эВ и в значительном поглощении при E< 2 эВ (как минимум на порядок превышающем поглощение в кристаллах с $M^{4+}$ и $M=A^{3+}_{0,5}B^{5+}_{0,5}$ катионами в данной области спектра). Величина поглощения в этих полосах коррелирует с концентрацией $[BiO_3]$-групп, каждая из которых сопровождается вакансией кислорода O(3).

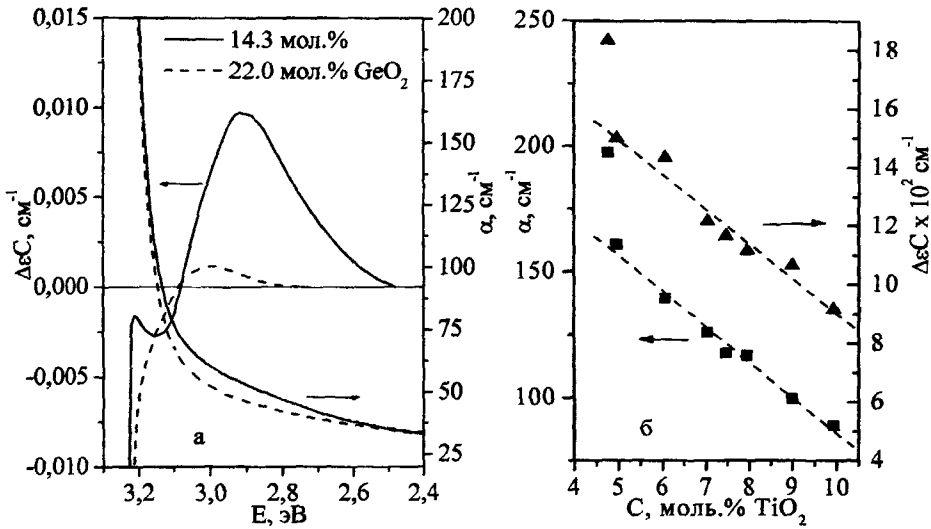


**Рис.11. Спектры поглощения и КД кристаллов $Bi_{12}GeO_{20}$, выращенных из шихты с различным содержанием $GeO_2$ (а), зависимость коэффициента поглощения (квадраты) и величины кругового дихроизма (треугольники) $Bi_{12}TiO_{20}$ при E=2,8 эВ от концентрации $TiO_2$ в шихте (б).**

Для выявления роли кислородных вакансий в формировании спектров поглощения и КД впервые для этих кристаллов применен метод обработки кристаллов изопропанолом в надкритическом состоянии, позволяющий избирательно экстрагировать кислород из объема кристалла. Показано, что увеличение нестехиометрии по кислороду кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$, $Bi_{12}SiO_{20}$ и $Bi_{12}GeO_{20}$, приводит к появлению в спектре полос, характерных для силленитов с $M^{2+}$-, $M^{3+}$-катионами. Рост кислородной нестехиометрии в кристалле $Bi_{25}GaO_{39}$ вызывает увеличение интенсивности ранее обнаруженных в их спектрах полос. Появление дополнительных полос не наблюдалось. Это дает основание предположить, что кислородные вакансии играют определяющую роль в формировании спектров поглощения и КД кристаллов с $M^{2+}$-, $M^{3+}$-катионами.

## Фотоиндуцированные явления в кристаллах $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$

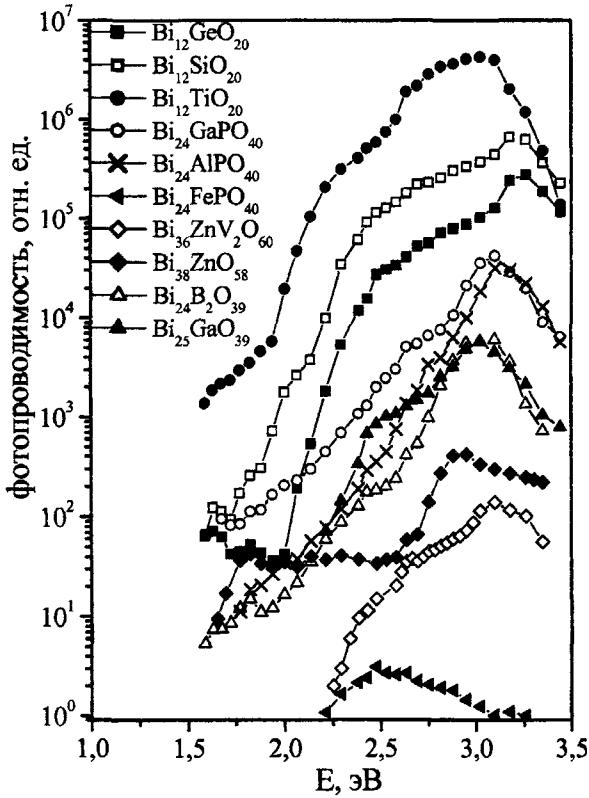


**Рис.12. Спектры фотопроводимости кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$, T=300 K.**

Установлено, что фотопроводимость в исследуемых кристаллах носит примесный характер. Кристаллы силленитов обладают фоточувствительностью в широкой области спектра, от края собственного поглощения до ближнего ИК-диапазона (рис.12). В спектрах фотопроводимости при температуре T=300 K наблюдается два максимума при 3.1-3.3 эВ и 2.3-2.8 эВ, первый из которых соответствует межзонному переходу свободных носителей, второй - возбуждению носителей с уровней, ответственных за полосу в спектрах поглощения и КД. С ростом концентрации $[BiO_4]$ и $[BiO_3]$ полиэдров в силленитах различного состава наблюдается сдвиг максимума фотопроводимости, соответствующего межзонному переходу. Положение этого максимума совпадает с данными для положения края фундаментального поглощения. Величина фотопроводимости кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ различного состава в области 2.2-3.0 эВ, изменяется в пределах пяти порядков (увеличивается с ростом концентрации «дефектных тетраэдров» и уменьшается с ростом $[BiO_3]$-групп).

Показано, что в зависимости от концентрации структурно обусловленных дефектов величина темновой проводимости силленитов различного состава изменяется в пределах пяти порядков ($Bi_{24}AlPO_{40}$ и $Bi_{24}GaPO_{40}$ - $10^{-15}$, $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}GeO_{20}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$ - $10^{-14}$, $Bi_{38}ZnO_{58}$ - $10^{-13}$, $Bi_{24}B_2O_{39}$ - $10^{-12}$, $Bi_{25}GaO_{39}$ - $10^{-10}$ $Ом^{-1}$ $см^{-1}$).

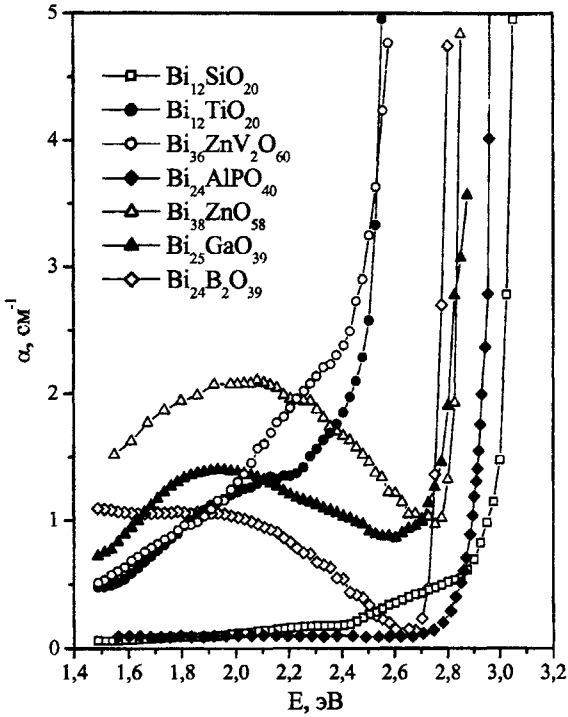


**Рис.13. Спектры фотоиндуцированного поглощения $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$, T=300 К (спектральные кривые для $Bi_{24}GaPO_{40}$ и $Bi_{24}AlPO_{40}$ в масштабе рисунка совпадают).**

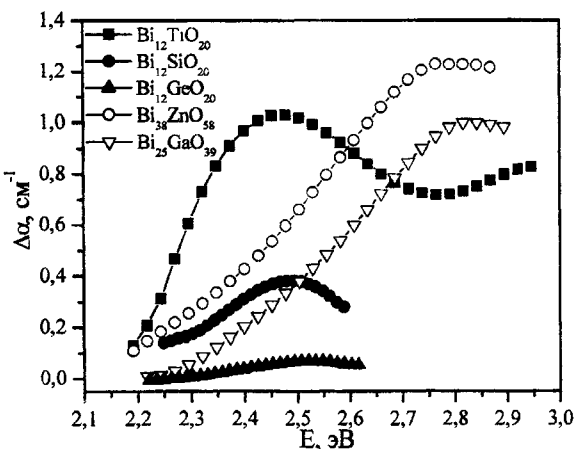


**Рис.14 Спектр возбуждения ФХЭ в силленитах различного состава. T=300 К. E=2.1 эВ.**

Впервые исследован фотохромный эффект (ФХЭ) в кристаллах $Bi_{25}GaO_{39}$, $Bi_{38}ZnO_{58}$, $Bi_{24}B_2O_{39}$, $Bi_{24}GaPO_{40}$, $Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_{24}FePO_{40}$ (Рис.13). Показано, что ФХЭ имеет объемный характер и механизм электронного типа. Установлено, что в кристаллах с $M^{4+}$-катионами ФХЭ возникает при возбуждении электронов с глубоких уровней (E~2.5-2.7 эВ), ответственных за полосу в спектрах поглощения и КД, или в результате межзонных переходов (Рис.14). Причем, возбуждение ФХЭ светом с энергией E~2.5-2.7 эВ приводит к появлению, как минимум, двух центров окраски. Возбуждение светом с энергией, большей энергии межзонных переходов, сопровождается образованием преимущественно одного оптического центра. Интенсивность фотоиндуцированного поглощения, обусловленного переходами с уровней «примесной» зоны, коррелирует с концентрацией «дефектных» тетраэдров в кристалле. В кристаллах с $M^{2+}$-, $M^{3+}$ -

катионами ФХЭ связан с межзонными переходами. Полосы в спектрах фотоиндуцированного поглощения кристаллов с $M^{3+}$ -катионами по положению совпадают с полосами в спектре поглощения этих кристаллов. За их появление в спектре фотоиндуцированного поглощения ответственны центры, аналогичные образующимся в результате обеднения кислородом кристаллов силленитов с $M^{2+}$, $M^{3+}$ и $M^{4+}$ -катионами.

## Модель фотохромного эффекта в кристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$

Детальное исследование температурных и кинетических зависимостей возбуждения и релаксации фотоиндуцированного поглощения в монокристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$ подтвердило наличие в кристалле двух систем: фотоактивных донорных центров одного типа и ловушечных центров другого типа.

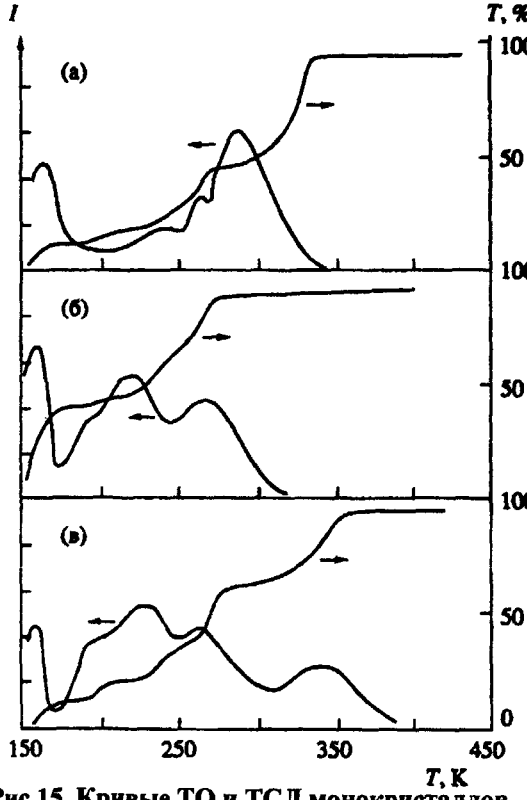


**Рис.15. Кривые ТО и ТСЛ монокристаллов нелегированного $Bi_{12}TiO_{20}$ (а), $Bi_{12}TiO_{20}$<Fe> (б), $Bi_{12}TiO_{20}$<Cu> (в).**

Методами термообесцвечивания (ТО) и термостимулированной люминесценции (ТЛ) найдены энергии активации ловушечных центров в кристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$. Установлено, что термообесцвечивание происходит по ступенчатому закону (отражающему процесс высвобождения носителей с ловушечных центров) равномерно во всех полосах дополнительного поглощения и не сопровождается появлением новых полос (рис.15). Основной вклад в восстановление пропускания кристаллов вносит опустошение уровней с энергиями активации: для нелегированного $Bi_{12}TiO_{20}$ - 0.63-0.76 эВ. $Bi_{12}TiO_{20}$<Mn> - 0.80-0.96 эВ, $Bi_{12}TiO_{20}$<Cu> - 0.63-0.80 эВ, $Bi_{12}TiO_{20}$<Fe> - 0.34-0.40 эВ.

Изучение кинетических зависимостей фотоиндуцированного поглощения в кри-

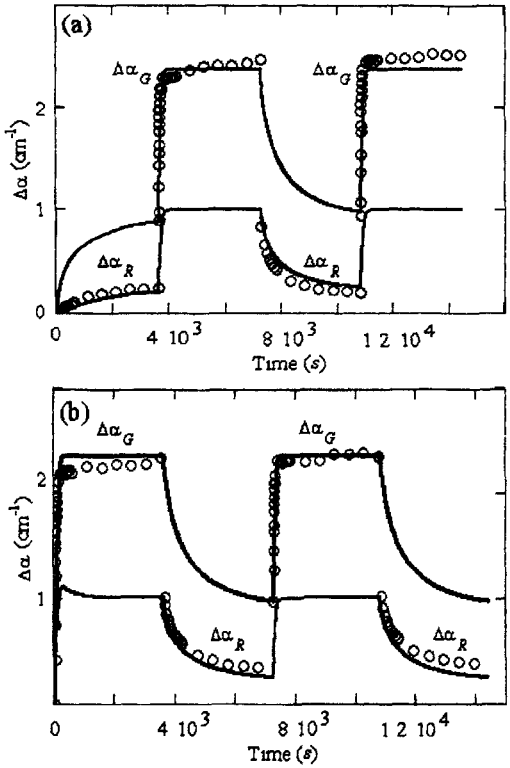


**Рис.16. Кинетическая зависимость фотоиндуцированного поглощения для зеленого ($\Delta\alpha_G$) и красного ($\Delta\alpha_R$) света при двух циклах последовательной засветки кристалла светом с длинами волн $\lambda_G$ = 0.505 мкм и $\lambda_R$ = 0.66 мкм. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчетная кривая.**

сталлах $Bi_{12}TiO_{20}$ показало, что величина дополнительного поглощения является функцией концентраций донорных и ловушечных центров, а кинетика ФХЭ определяется параметрами доминирующих оптических центров и механизмом их перезарядки. Характер изменения кинетики поглощения кристаллом одной длины волны при облучении светом другой длины волны (рис.16) свидетельствует о том, что донорные и ловушечные центры характеризуются системой энергетических уровней. Причем, в каждой системе существуют внутрицентровые переходы, а рекомбинация электронов имеет более высокую скорость для мелких уровней, определяющих поглощение коротковолнового излучения. Релаксация заселенности уровней к равновесным значениям в темновых условиях осуществляется за счет термоионизации захваченных на ловушки зарядов.

Кинетическая зависимость, представленная на рис.16, не может быть описана в рамках существовавших ранее моделей. Нами предложена упрощенная двухцентровая модель фотоиндуцированного поглощения света, включающая в рассмотрение возможность внутрицентровых переходов. Для простоты математического описания совокупность всех энергетических состояний системы представлена двумя дискретными уровнями с энергиями $E_G=E_g - h\nu_G$ и $E_R=E_g - h\nu_R$, отсчитываемыми от потолка валентной зоны (рис.17), между которыми существуют внутрицентровые переходы со скоростями $\Gamma_{gr}$ и $\Gamma_{rg}$. В модели учитывается существование темновой дырочной проводимости (в проти-

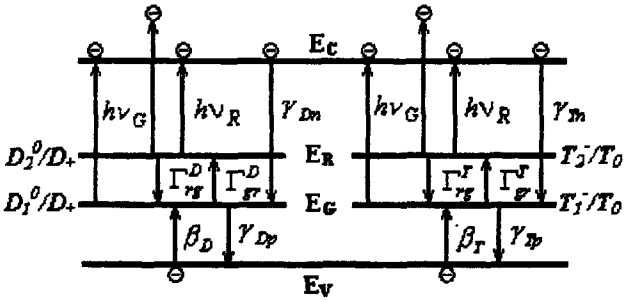


**Рис.17. Зонная диаграмма двухцентровой модели.**

воположность электронному типу фотопроводимости), т.е. возможность термического возбуждения со скоростью $\beta_D$, $\beta_T$ и электрон- дырочная рекомбинация с эффективностями $\gamma_{Dp}$, $\gamma_{Tp}$ между валентной зоной и нижними донорными и ловушечными уровнями. В темновых условиях в кристалле имеются и нейтральные, и ионизованные доноры, а часть ловушечных центров заселена электронами.

В адиабатическом приближении, $dn/dt = 0$ и $dp/dt = 0$, и при предположении малой интенсивности света, когда $n, p << N_D, N_{D1}, N_{D2}, M_1, M_{T2}$, система уравнений, позволяющая описать кинетику заселенностей энергетических уровней для используемой модели, имеет вид:

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

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

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

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

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

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

где $N_D$ и $M_T$ – полные концентрации центров в донорной и ловушечной системах, соответственно; $n$ и $p$ – концентрации электронов и дырок в зоне проводимости и валентной зоне, $N_{D1}$, $N_{D2}$ и $M_{T1}$, $M_{T2}$ – концентрации нейтральных доноров и заполненных ловушек, $I_R$ и $I_G$ – интенсивности красного и зеленого света; $S_{Dr}$, $S_{Tr}$ и $S_{Dg}$, $S_{Tg}$ – сечения фотоионизации нейтральных доноров и заполненных ловушек для красного (r) и зеленого (g) света.

Коэффициенты поглощения кристалла для длинноволнового и коротковолнового света в этом случае могут быть найдены как

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

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

Теоретические кривые, полученные решением кинетических уравнений (1)-(6), приведены на рис.16. Хорошее качественное согласие предложенной модели с экспериментальными данными получено для следующих значений материальных параметров: $N_D$=8.2·10$^{25}$ м$^{-3}$, $S_{Dr}$=$S_{Dg}$=2·10$^{-5}$ м$^2$/Дж, $S_{Tr}$=$S_{Tg}$= 5.6·10$^{-5}$ м$^2$/Дж, $\beta_D$ = 8·10$^{-5}$ с$^{-1}$, $\gamma_{Dn}$ = 2·10$^{-18}$ м$^3$/с, $\gamma_{Tn}$ = 3.7·10$^{-17}$ м$^3$/с, $\gamma_{Dp}$ = 2·10$^{-17}$ м$^3$/с, $\gamma_{Tp}$ = 16·10$^{-17}$ м$^3$/с, $\Gamma_{rg}^D$ = 8·10$^{-4}$ с$^{-1}$, $\Gamma_{gr}^D$ = 5.76·10$^{-5}$ с$^{-1}$, $\Gamma_{rg}^T$ = 0.2 с$^{-1}$ и $\Gamma_{gr}^T$ = 0.148 с$^{-1}$. Показано, что с увеличением степени нестехиометрии кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ концентрация ловушечных уровней $M_T$ и скорость термического возбуждения $\beta_T$ дырок в валентную зону возрастает (табл.6).

Приведенные материальные параметры кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ согласуются с известными данными, полученными независимыми методами. Полные концентрации донорных и ловушечных центров по порядку величины совпадают с концентрациями структурно обусловленных дефектов в $Bi_{12}TiO_{20}$.

**Таблица 6.**

**Расчетные параметры ловушечных центров в кристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$, полученных из шихты с различным содержанием $TiO_2$**

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

## Оптические центры в кристаллах $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$

В работе проведен подробный анализ и показана несостоятельность имеющихся на сегодняшний день моделей оптических центров в силленитах. В частности, в настоящее время широко распространена модель [7], согласно которой фотоиндуцированное поглощение в кристаллах силленитов связано с $[Bi^{3+}+hO_4]^{4-}$ центром, представляющим собой $Bi^{3+}$ в тетраэдрической позиции М-катиона, ассоциированный с дыркой, локализованной на р-орбиталях тетраэдрически координирующих его атомов кислорода (по аналогии с $[Al^{3+}+hO_4]^{4-}$ центром в дымчатом кварце). Однако существование $Bi^{3+}$ в тетраэдрическом кислородном окружении вызывает сомнение с кристаллохимической точки зрения. Данная модель не объясняет многие известные данные по оптическим свойствам силленитов с $M^{4+}$-катионами и не применима к кристаллам с $M^{2+}$-, $M^{3+}$ - катионами.

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

Гидротермальный метод является довольно распространенным способом получения кристаллов силленитов, поэтому нами проведено сравнительное исследование кристаллов, полученных из расплава и в гидротермальных условиях. Установлены характерные особенности спектров поглощения, КД и фотоиндуцированного поглощения кристаллов силленитов различного катионного состава, выращенных в гидротермальных условиях. Показано, что их существование связано с ОН-группами, структурно входящими в кристаллическую решетку этих соединений в концентрации $10^{18}$-$10^{19}$ $см^{-3}$. Причем, позиции ОН-групп различны для силленитов с двух-, трех- и четырех-, пяти- валентными катионами, т.е. определяются особенностями атомного строения этих кристаллов. В спектрах поглощения и КД кристаллов с двух-, трех- валентными катионами наблюдается дополнительная полоса в области 2.2-2.8 эВ, исчезающая после «обезвоживания» кристалла. Спектры кристаллов с четырех-, пяти- валентными катионами не содержат дополнительных полос по сравнению со спектрами силленитов, синтезированных из расплава.

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

**Изменение спектроскопических свойств $Bi_{12}TiO_{20}$ в результате легирования.**

Эффективным способом воздействия на функциональные характеристики кристаллов силленитов является легирование. В настоящей работе в результате систематического исследования влияния легирования p- и 3d-элементами (Cu, Ca, Zn, Cd, B, Al, Ga, V, P, Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и их комбинациями) в широком концентрационном интервале (0.001-0.60 мас.%) на спектры поглощения, кругового дихроизма, фотоиндуцированного поглощения и стационарной фотопроводимости монокристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ установлены корреляционные зависимости изменения

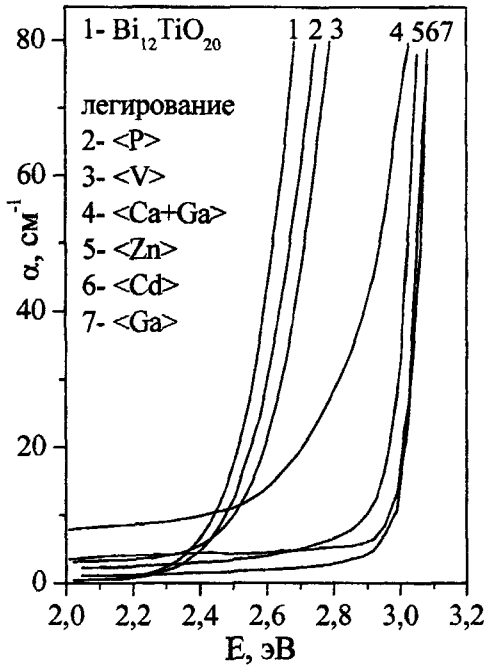


**Рис.18. Спектры поглощения легированных кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$.**

свойств титаната висмута при легировании двух-, трех- и пятивалентными элементами.

Ранее легирование кристаллов $Bi_{12}M^{4+}O_{20}$ (M= Si, Ge, Ti) рассматривалось или как замещение Bi или M-катиона на атом примеси, или как заполнение атомами примеси вакансий в M-позициях. Однако ни один из этих подходов не мог объяснить изменения спектроскопических свойств силленитов при легировании. Нами было показано, что легирование осуществляется путем образования твердого раствора между $Bi_{12}M^{4+}O_{20}$ и отвечающей легирующей примеси индивидуальной фазой со структурой силленита. Поэтому легирование $Bi_{12}M^{4+}O_{20}$ сопровождается возникновением в кристалле структурных особенностей, характерных для второй фазы, и, следовательно, появлением соответствующих ей оптических центров.

Показано, что легирование $Bi_{12}TiO_{20}$ p- элементами и 3-d элементами, ионы которых в кристаллической решетке силленита имеют полностью заполненные ($Zn^{2+}$) или свободные ($Ti^{4+}$, $V^{5+}$) d-орбитали, приводит к уменьшению интенсивности полосы (2.4-3.1 эВ) в спектрах поглощения и КД, определяемой концентрацией «дефектных» тетраэдров, и, как следствие, к увеличению области прозрачности (рис.18). В спектрах легированных кристаллов регистрируются особенности, наблюдаемые в спектрах соответствующих примеси индивидуальных фаз со структурой силленита. Изменения носят концентрационный характер. Легирование кристаллов $Bi_{12}M^{4+}O_{20}$ двух- и трех- валентными примесями вызывает существенно большие изменения, чем легирование пятивалентными, т.к. при образовании твердого раствора на один атом $M^{3+}$- ($M^{2+}$-) примеси приходится один (два) атома висмута в M позициях (2a). Поэтому при одинаковом уровне легирования $M^{2+}$-, $M^{3+}$- и $M^{5+}$- примесями доля $Bi_{12}M^{4+}O_{20}$ в твердом растворе меньше в случае $M^{2+}$, $M^{3+}$.

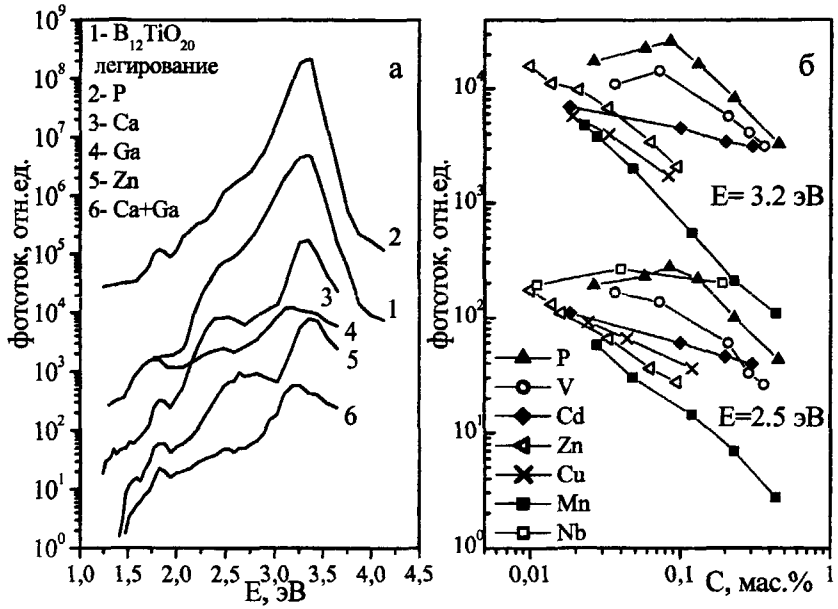


**Рис.19. Спектральная зависимость фототока кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ (а); зависимость фототока от концентрации легирующей примеси в $Bi_{12}TiO_{20}$ для энергии падающего света 2.5 и 3.2 эВ (б).**

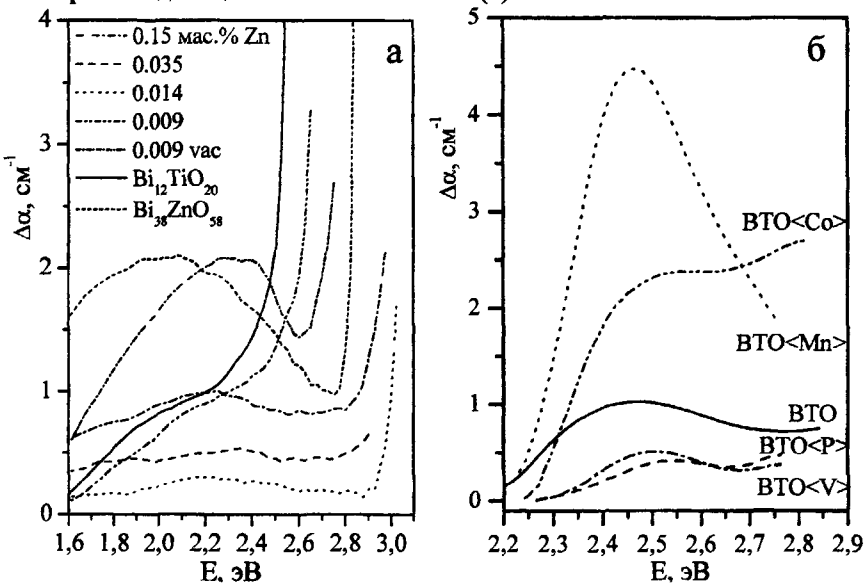


**Рис.20. Спектры фотоиндуцированного поглощения кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$<Zn> и $Bi_{38}ZnO_{58}$ (а), спектр возбуждения ФХЭ в легированных кристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$ (BTO) для λ=0.59 мкм (E=0.21 эВ) при T=300 К (б).**

Установлено, что легирование силленитов пятивалентными элементами вызывает рост фототока при малых концентрациях легирующей примеси (до 2 порядков величины при 0.055 мас.% P). Это можно объяснить увеличением числа донорных уровней с энергией 0.15-0.50 эВ, легко ионизуемых при комнатной температуре и определяющих относительно большие времена нарастания фототока, сдвиг фоточувствительности в ближнюю ИК- область и снижение темнового сопротивления этих кристаллов. Дальнейшее увеличение концентрации легирующей примеси приводит к снижению фоточувствительности во всей исследованной области спектра. Легирование трех- и двухвалентными элементами уменьшает фотопроводимость (рис.19), но приводит к росту темновой проводимости силленитов.

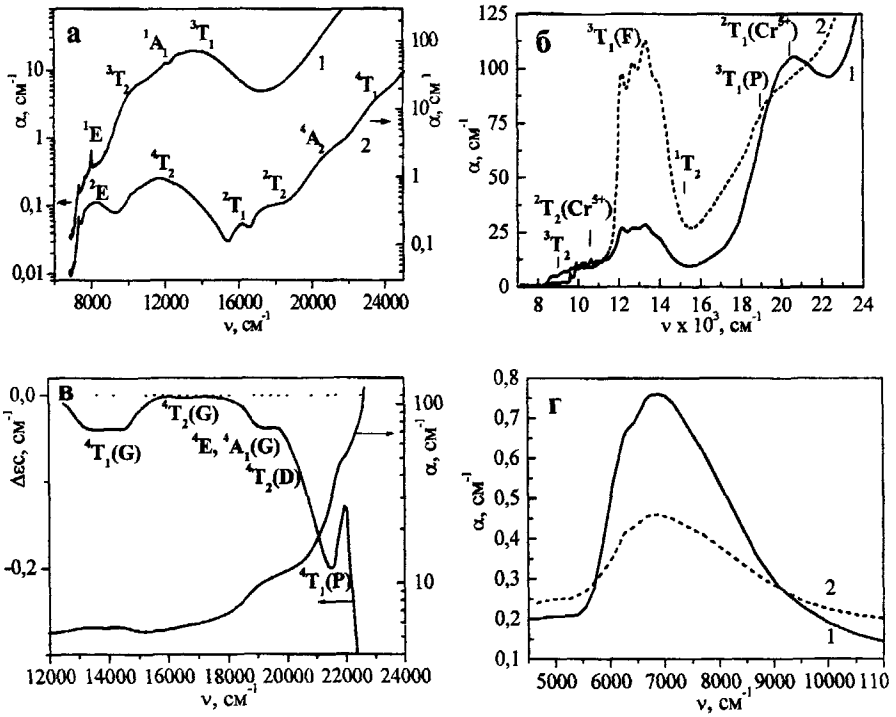


**Рис. 21. Спектры поглощения и КД кристаллов: а - $Bi_{12}TiO_{20}$<Mn> (1), показаны переходы в кристаллическом поле $[MnO_4]^{3-}$, и $Bi_{12}SiO_{20}$<MnP> (2), указаны переходы $[MnO_4]^{4-}$; б - $Bi_{12}TiO_{20}$<Cr> до (1) и после (2) отжига в вакууме, указаны переходы $[CrO_4]^{3-}$ и $[CrO_4]^{4-}$; в - $Bi_{12}TiO_{20}$<Fe>, указаны переходы $[FeO_4]^{5-}$; г - $Bi_{12}TiO_{20}$<Cu> до (1) и после (2) облучения светом с $\lambda$< 0.5 мкм.**

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург

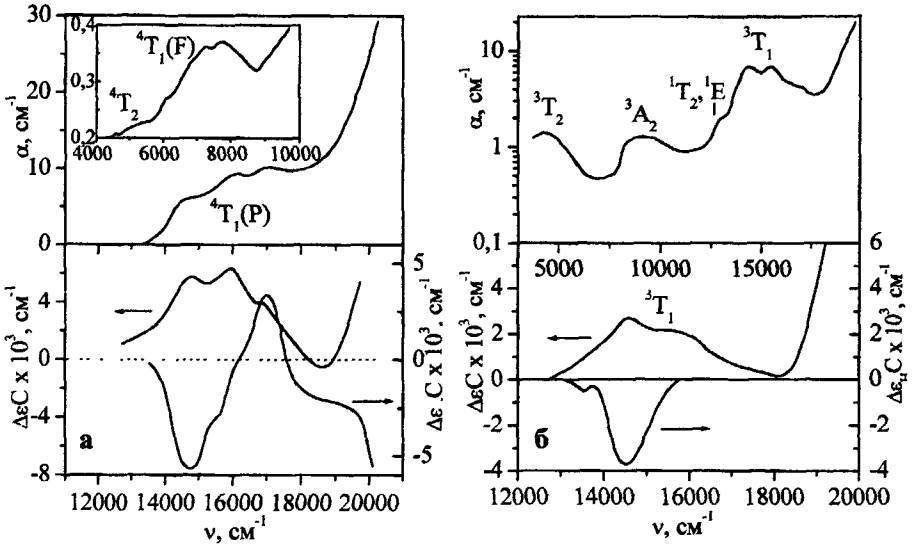


**Рис.22. Спектры поглощения, КД и МКД кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$<Co> (а) $Bi_{12}TiO_{20}$<Ni> (б), показаны переходы в кристаллическом поле $[CoO_4]^{6-}$ и $[NiO_4]^{6-}$.**

Показано, что образование твердых растворов при легировании кристаллов приводит к изменению фотоиндуцированных свойств с ростом концентрации примеси (рис.20), что не связано с возникновением новых оптических центров, а зависит от изменения концентрации центров, характерных для образующих твердый раствор индивидуальных фаз.

Вопрос об их степенях окисления и координационном окружении в кристаллической решетке силленита ионов с частично заполненными d-орбиталями (Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu) продолжительное время являлся дискуссионным. Нами установлено, что 3d-элементы в кристаллах со структурой силленита входят в тетраэдрические позиции в степенях окисления $Cr^{5+}$ и $Cr^{4+}$, $Mn^{5+}$, $Mn^{4+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$. Проведен расчет энергий переходов в кристаллическом поле соответствующих $[MO_4]$-тетраэдров (табл.7) и дана интерпретация полос в спектрах силленитов (рис.21, 22), содержащих 3-d элементы. Спектры поглощения и КД $[MnO_4]^{4-}$ в кристаллической матрице впервые получены нами. Рассмотрена тонкая структура спектра $[CrO_4]^{3-}$ в кристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$ при 10 К, наблюдаемая вследствие вибронного взаимодействия с возбуждением колебаний решетки и локальных колебаний $[CrO_4]^{3-}$ тетраэдра.

**Таблица 7.**

**Положения полос в спектрах поглощения, КД, и МКД кристаллов силленитов в сравнении с рассчитанными энергиями (см$^{-1}$) переходов в кристаллическом поле $[MO_4]^{n-}$.**

| Ион | Переход | Эксперимент | Расчет | Расчетные параметры |
|---|---|---|---|---|
| $Cr^{5+}$ ($d^1$) | $^2E \rightarrow {}^2T_2$ | 10000 | - | - |
| | $^2E \rightarrow {}^2T_1$** | 20800 | | |
| $Cr^{4+}$ ($d^2$) | $^3A_2 \rightarrow {}^1E$ | - | 6843* | Dq= -800 см$^{-1}$, |
| | $^3T_2$ | 8670 | 8000 | B= 400 см$^{-1}$, |
| | $^1A_1$ | - | 11843* | C/B= 4.7 |
| | $^3T_1(F)$ | 12157 | 12144 | |
| | $^1T_2$ | 14700 | 14737 | |
| | $^1T_1$ | - | 16560* | |
| | $^3T_1(P)$ | 18600 | 18655 | |
| $Mn^{5+}$ ($d^2$) | $^3A_2 \rightarrow {}^1E$ | 7994 | 7203 | Dq=-1010 см$^{-1}$, |
| | $^3T_2$ | 10240 | 10100 | B=430 см$^{-1}$, |
| | $^1A_1$ | 12050 | 12736 | C/B=4,5 |
| | $^3T_1(F)$ | 12000-16000 | 14330 | |
| | $^1T_2$ | - | 17203* | |
| | $^1T_1$ | 18800 | 19130 | |
| | $^3T_1(P)$ | - | 22850* | |
| $Mn^{4+}$ ($d^3$) | $^4T_1 \rightarrow {}^4T_2$ | 9500-13000 | 9550 | Dq=-1150 см$^{-1}$, |
| | $^4A_2$ | 20800 | 21050 | B=960 см$^{-1}$ |
| | $^4T_1$ | 23600 | 23200 | |
| $Fe^{3+}$ ($d^5$) | $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(G)$ | 13800 | - | - |
| | $^4T_2(G)$ | 16250 | | |
| | $^4E$, $^4A_1$ | 19800 | | |
| | $^4T_2(D)$ | 20600 | | |
| | $^4T_1(P)$ | 21980 | | |
| $Fe^{2+}$ ($d^6$) | $^5E_2 \rightarrow {}^5T_2$ | 8000 | - | - |
| $Co^{2+}$ ($d^7$) | $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ | 4550* | 4500* | Dq= 450 см$^{-1}$, |
| | $^4T_1(F)$ | 6060, 7230, 7350 | 7660 | B= 650 см$^{-1}$ |
| | $^4T_1(P)$ | 14600, 15740, 16800 | 15600 | |
| $Ni^{2+}$ ($d^8$) | $^3T_1 \rightarrow {}^3T_2(F)$ | 4200 | 4130 | Dq= 485 см$^{-1}$, |
| | $^3A_2$ | 8475, 8850, 9225 | 8980 | B= 780 см$^{-1}$, |
| | $^1T_2$, $^1E$ | 12900* | 12450*, | C/B = 4.8 |
| | $^3T_1(P)$ | 14300, 15500, 16800 | 13030* | |
| | | | 15900 | |
| $Cu^{2+}$ ($d^9$) | $^2T_2 \rightarrow {}^2E$ | 6800 | - | - |

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

Показано, что введение $P^{5+}$ изменяет отношение концентраций $Mn^{5+}/Mn^{4+}$ и $Cr^{5+}/Cr^{4+}$ в сторону увеличения доли $Mn^{4+}$ и $Cr^{4+}$, а присутствие $Ga^{3+}$ и $Cu^{2+}$ приводит к противоположному эффекту. Изменение кислородной нестехиометрии кристаллов $Bi_{12}M^{4+}O_{20}$, содержащих марганец, хром или медь, сопровождается обратимым изменением степени окисления $Mn^{5+} \leftrightarrow Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{2+}$, $Cr^{5+} \leftrightarrow Cr^{4+}$ и $Cu^{2+} \leftrightarrow Cu^{+}$ при сохранении тетраэдрической координации их кислородом. Обработка кристаллов $Bi_{12}M^{4+}O_{20}$, легированных марганцем, хромом или медью, излучением из области спектра, соответствующей возбуждению ФХЭ ($\lambda < 0.5$ мкм), приводит к аналогичному результату. Спектр фотоиндуцированного поглощения кристаллов, легированных марганцем и хромом, определяется внутрицентровыми переходами их ионов. Изменение степени окисления ионов $Zn^{2+}$, $Ti^{4+}$, $V^{5+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ в кристаллах силленита при фотовозбуждении или восстановительном отжиге не обнаружено.

В силленитах, содержащих переходные элементы с частично заполненными d-оболочками, величина фотопроводимости в области d-d - переходов падает с ростом концентрации примеси за счет сильного поглощения, связанного с внутрицентровыми переходами иона примеси. В области, совпадающей с положением максимума фотопроводимости нелегированных кристаллов $Bi_{12}M^{4+}O_{20}$, уменьшение фототока (рис.19 б) связано с увеличением скорости рекомбинации носителей заряда и уменьшением их времени жизни в зоне проводимости.

**Выводы**

1. Проведены синтез и комплексное исследование монокристаллов со структурой типа силленита состава $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ (M - Zn, B, Ga, Fe, Tl, Si, Ge, Ti, Cr, Mn, P, V), $Bi_{24}MPO_{40}$ (M - Al, Ga, Fe), $Bi_{38}ZnV_2O_{60}$ и твердых растворов на их основе, что позволило установить закономерности изменения спектральных зависимостей величин коэффициента поглощения, показателя преломления, кругового дихроизма, фотоиндуцированного поглощения, фотопроводимости, темнового сопротивления этих соединений при вариации их катионного состава, кислородной нестехиометрии и условий синтеза. Тем самым развито направление исследований, позволяющее с помощью корреляционных зависимостей "состав - структура - свойства" создать научные основы технологии получения материалов с заданными функциональными характеристиками.

2. В результате изучения КР- спектров монокристаллов $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ (где M - Zn, B, Ga, Fe, Tl, P, V, ZnV, AlP, GaP, FeP) и $\gamma$-$Bi_2O_3$ установлены закономерности изменения частот колебаний в спектрах кристаллов с $M^{2+}$, $M^{3+}$ или $M^{5+}$ катионами, что позволило разработать эффективный подход

для выявления особенностей атомного строения кристаллов силленитов различного состава ($Bi_{24}B_2O_{39}$, $Bi_{36}ZnV_2O_{60}$, $Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_{24}GaPO_{40}$ и $Bi_{12}P_xO_{20}$), не изученных рентгеноструктурными методами.

3. Установлена определяющая роль висмут-кислородных $[BiO_5]$ полиэдров кристаллической решетки силленитов в формировании электронной структуры кристаллов в спектральном диапазоне E< 25 эВ. Показано, что искажение висмут-кислородного каркаса силленитов (появление $[BiO_3]$ и $[BiO_4]$ полиэдров), обусловленное структурными особенностями кристаллов различного состава, приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и, в свою очередь, сказывается на ходе кривой дисперсии показателя преломления, сдвиге края фундаментального поглощения и положения максимума фотопроводимости до 0.4 эВ.

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

5. Изучены условия синтеза монокристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных как отдельными элементами (Cu, Ca, Zn, Cd, B, Al, Ga, V, P, Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), так и их комбинациями в интервале концентраций 0.001-0.6 мас.%. Показано, что легирование силленитов в исследуемом концентрационном интервале происходит с образованием твердого раствора между двумя соответствующими индивидуальными фазами $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$. При этом атомы легирующего элемента занимают тетраэдрические М-позиции, а при гетеровалентном замещении М-позиции частично занимают атомы Bi в $[BiO_3]$-группах.

6. Изменяя величину соотношения $Bi_2O_3/TiO_2$ в исходной шихте или используя легирование, синтезированы монокристаллы $Bi_{12}TiO_{20}$, свойства которых (поглощение, фотопроводимость и фотоиндуцированное поглощение) в зависимости от состава и концентрации легирующего элемента изменяются в пределах до 5 порядков величины при неизменно высоком значении электрооптической эффективности (95 пм/В). Впервые установлено, что изменение спектроскопических характеристик легированных кристаллов связано с появлением оптических центров, обусловленных особенностями атомного строения фазы силленита, соответствующей ле-

гирующей примеси. Выявлены корреляционные зависимости изменения свойств $Bi_{12}TiO_{20}$ от состава шихты и концентрации легирующей примеси.

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

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

## Список цитируемой литературы


1. Сперанская Е.И., Скориков В.М., Терехова В.А., Роде Е.Я. // Изв. АН СССР. сер. Химическая. 1965. № 5. С.905-906.
2. Джалаладдинов Ф.Ф. Фазовые взаимодействия в тройных системах $Bi_2O_3$ - ZnO - $ЭO_2$ и $Bi_2O_3$ -$Ga_2O_3$ -$ЭO_2$, Э - Si, Ge. дисс. канд.хим.наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1984. 188 с.
3. Сафронов Г.А., Сперанская Е.И., Батог В.Н. и др. // Журн.Неорган.Химии. 1971. Т.16. № 2. С. 526-529.
4. Abrachams S.C., Jamieson P.B., Bernstein I.L. // J.Chem.Phys. 1967. V. 47. N 10. P. 4034-4041.
5. Радаев С.Ф., Симонов В.И. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 4. С. 914-941.
6. Чмырев В.И., Скориков В.М. // Неорганич. Материалы. 1983. Т.19.В.2. С.259-264.
7. Oberschmid R. // Phys.Stat.Sol. A. 1985. V.89. № 2. P.263-270.

**Основное содержание диссертации изложено в работах:**


1. Чмырев В.И., Егорышева А.В. Дисперсия показателя преломления и электрооптического коэффициента в монокристалле титаната висмута ($Bi_{12}TiO_{20}$) // Сб. тез. докладов III Всес. конф. по физ.-хим. основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. Звенигород, 1988. С.78.
2. Скориков В.М., Чмырев В.И., Егорышева А.В., Волков В.В. Оптические и электрооптические свойства высокосовершенных монокристаллов титаната висмута ($Bi_{12}TiO_{20}$) // Высокочистые вещества. 1989. № 2. С. 72-75.
3. Скориков В.М., Чмырев В.И., Егорышева А.В., Волков В.В. Влияние легирования Cu на фотоэлектрические свойства монокристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ // Высокочистые вещества. 1991. № 2. С.81-87.
4. Волков В.В., Егорышева А.В., Скориков В.М. Выращивание и некоторые физические свойства фаз типа силленита с ориентационной разупорядоченностью // Неорган. Материалы. 1993. Т.29. № 5. С. 652-655.
5. Волков В.В., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Фотохромные центры в монокристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$:Mn // Неорган. Материалы. 1993. Т.29. № 11. С.1525-1535.
6. Егорышева А.В., Волков В.В., Скориков В.М. Фотоиндуцированное поглощение в монокристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных Fe и Cu // Неорган. Материалы. 1994. Т.30. № 5. С.653-660.
7. Volkov V.V., Egorysheva A.V., Skorikov V.M. Modified CZ-growth and characterization of photorefractive $Bi_{12}TiO_{20}$ single crystals // Intern. Symp. on Ferro-, Piezoelectric Materials and their Applications (ISEFPMA-94), Russia 1994. P0-3-3.
8. Egorysheva A.V., Volkov V.V. Photoinduced Effects in Photo-Refractive $Bi_{12}TiO_{20}$ Single Crystals // Intern. Symp. on Ferro-, Piezo- electric Materials and their Applications (ISEFPMA-94), Russia 1994. P0-3-6.
9. Егорышева А.В., Волков В.В. Особенности поглощения и фотоотклика кристаллов со структурой типа силленита, легированных цинком и фосфором // Неорган. Материалы. 1994. Т. 30. № 9. С.1199-1200.
10. Егорышева А.В., Волков В.В., Скориков В.М. Воздействие пятивалентных добавок на оптические и фотопроводящие свойства $Bi_{12}TiO_{20}$ // Неорган. Материалы. 1995. Т.31. № 3. С.377-383.

11. Egorysheva A.V., Volkov V.V. Optical Absorption of Tetrahedral $Co^{2+}$ in BTO Single Crystal // Book of abstracts ICCG-XI Intern. Conf. on Crystal Growth. The Netherlands. 1995. P203A.37.

12. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. Оптические свойства монокристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ и $Bi_{12}SiO_{20}$, легированных кобальтом // Неорган. Материалы. 1995. Т.31. № 8. С.1087-1093.

13. Coya C., Zaldo C., Volkov V.V., Egorysheva A.V., Polgar K., Peter A. Gallium-induced inhibition of the photorefractive properties of sillenite crystals // J.Opt.Soc.Am. B. 1996. V.13. N 5. P. 908-915.

14. Riehemann S., Rickermann F., Van Bally G., Egorysheva A.V., Volkov V.V. The Influence of Different Dopents on the Photorefractive Properties of BTO crystals // Intern. Conf. CLEO-96. Germany 1996. Technical Digest of the CLEO/Europe '96 Conference. 1996. IEEE 96TH8161. P.107-109.

15. Бурков В.И., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. 4 .Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных марганцем // Неорган. Материалы. 1996. Т.32. № 7. С.860-865.

16. Egorysheva A.V., Volkov V.V. Recharging processes in transition metal doped $Bi_{12}TiO_{20}$ single crystal // XII Conf. on Solid State Crystals Materials Science and Applications. Poland 1996. B-20.

17. Бурков В.И., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. 5. Оптические и хироптические характеристики кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ и $Bi_{12}SiO_{20}$, легированных никелем // Неорган. материалы. 1997. Т.33. № 4. С.487-491.

18. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов.6. Влияние внешних воздействий на свойства кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ и $Bi_{12}SiO_{20}$, легированных Cr // Неорган. Материалы. 1997. Т.33. № 5. С.574-580.

19. Riehemann S., Richermann F., Volkov V.V., Egorysheva A.V., Van Bally G. Optical and Photorefractive Characterization of BTO Crystals Doped with Cd, Ca, Ga and V // J.Nonlin.Opt.Phys.Materials. 1997. V. 6. N 2. P. 235-249.

20. Воеводский В.Ю., Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В. Изучение взаимодействия $Bi_2O_3$ с оксидами переходных металлов // Сб. тез. докладов XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.

XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург. 1998. Т.1. С. 134.

21. Egorysheva A.V., Volkov V.V., Zaldo C., Coya C. Tetrahedral $Cr^{4+}$ and $Cr^{5+}$ in $Bi_{12}TiO_{20}$ Single Crystal // Phys.Stat.Solidi. B. 1998. V.207. P.283-288.

22. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Скориков В.М. Влияние типа М катиона на спектральные свойства кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ // Сб. тез. докладов XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург. 1998. Т.2. С. 294.

23. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В. Синтез и особенности строения $Bi_{24}B_2O_{39}$ со структурой силленита // Неорган. Материалы. 1998. Т.34. № 7. С. 859-863.

24. Бурков В.И., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф. Марьин А.А. Оптические и хироптические свойства кристаллов $Bi_{12}VO_{20+\delta}$ // Неорган. Материалы. 1998. Т.34. № 8. С. 962-965.

25. Egorysheva A.V., Burkov V.I., Kargin Yu.F., Skorikov V.M. The Growth and Spectral Properties of Single Crystalline Films of $Bi_{24}B_2O_{39}$ // Intern. Conf. on Solid State Crystals Materials Science and Applications (ICSSC'98). Poland 1998. B 41.

26. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. 7. Фотохромный эффект в кристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных медью // Неорган. Материалы. 1998. Т.34. № 10. С. 1199-1203.

27. Egorysheva A.V., Volkov V.V., Burkov V.I., Dudkina T.D., Kargin Yu.F. Growth and Characterization of Bismuth Borate Crystals // Optical Materials. 1999. V.13. N 3. P.361-365.

28. Dudkina T.D., Egorysheva A.V., Volkov V.V., Skorikov V.M. Nb-doped $Bi_{12}TiO_{20}$: Crystal Growth and Characterization // Proc.SPIE. 1999. V.3734. P.408-414.

29. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Марьин А.А. Оптические свойства монокристаллов $Bi_{25}TlO_{39}$ и $Bi_{25}GaO_{39}$ // Неорган. Материалы. 1999. Т.35. № 7. С.840-844.

30. Dudkina T.D., Egorysheva A.V., Nikitina L.T. Optical and Photoconductive Properties of $Bi_{12}TiO_{20}$ Crystals Doped with niobium, vanadium and phosphorus // Third Intern. Conf. on Optical Information Processing "OIP'99". Moscow. St.-Petersburg. Russia. 1999. P.136.

31. Burkov V.I., Egorysheva A.V., Kargin Yu.F. Chiroptical Properties of Photochromic Sillenite Crystals Doped with d-elements // 7th Intern. Conf. on Circular Dichroism. Mierki, Poland. 1999. D-32.

32. Егорышева А.В., Волков В.В., Дудкина Т.Б. Легирование бором кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ // Неорган. Материалы. 1999. Т.35. № 12. С.498-501.

33. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В., Кравченко Э.А., Воеводский В.Ю. Выращивание монокристаллов $\alpha$–$Bi_2O_3$ из раствора в расплаве // Труды IV Междунар. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". Александров. 1999. Т.1. С. 132-139.

34. Егорышева А.В., Бурков В.И., Волков В.В., Каргин Ю.Ф. Особенности структуры, рост и свойства монокристаллов $Bi_{24}B_2O_{39}$ // Труды IV Междунар. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". Александров. 1999. Т.1. С.488-498.

35. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф. Процессы перезарядки элементов с переменной валентностью в кристаллах силленитов // Труды IV Междунар. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". Александров. 1999. Т.1. С. 499-516.

36. Burkov V.I., Kargin Yu.F., Egorysheva A.V. Optical Activity and Circular Dichroism in the Sillenite Crystals // Intern. Scient. Conf. on Optics of Crystals. Mozyr. Belarus. 2000. C.27-28.

37. Egorysheva A.V., Kargin Yu.F. Crystal Growth from the Melt in Binary System $Bi_2O_3$-$B_2O_3$ // Intern. Conf. on Solid State Crystals Materials Science and Applications (ICSSC'2000). Poland. Zakopane. 2000. B 17.

38. Егорышева А.В., Бурков В.И., Скориков В.М. Взаимосвязь оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ с особенностями их атомного строения // Сб. тез. докладов XI конф. по химии высокочистых веществ, Н.-Новгород, 2000. С.276-278.

39. Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Егорышева А.В., Васильев А.Я., Скориков В.М. Выращивание монокристаллов оксидных соединений висмута со структурой силленита из расплава // Сб. тез. докладов IX Национальной конф. по росту кристаллов. НКРК 2000. Москва 2000. С. 174.

40. Бурков В.И., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф. Оптические и хироптические свойства кристаллов со структурой типа силленита // Кристаллография. 2001. Т.46. № 2. С. 356-380.

41. Burkov V.I., Gorelik V.S., Egorysheva A.V., Kargin Yu.F. Laser Raman Spectroscopy of Crystals with the Structure of Sillenite // J. of Russian Laser Research. 2001.V.22. № 3. P.243-267.

42. Егорышева А.В., Бурков В.И., Горелик В.С., Каргин Ю.Ф. Червяков А.В. Комбинационное рассеяние света в кристаллах со структурой силленита // Кристаллография. 2001. Т.46. № 3. С.511-518.

43. Бурков В.И., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Горелик В.С. Колебательные спектры кристаллов со структурой типа силленита // Труды V Междунар. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". Александров. 2001. Т.1. С. 100-132.

44. Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Кравченко Э.А., Скориков В.М. Синтез и свойства монокристаллов в системе $Bi_2O_3$-$B_2O_3$ // Труды V Междунар. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". Александров. 2001. Т.1. С. 87-99.

45. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф., Васильев А.Я., Волков В.В., Скориков В.М. Спектроскопические характеристики кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных <Mn>, <Mn,P>, <Cr,P>, <Cr,Ga> и <Cr,Cu> // Неорган.материалы. 2001. Т.37. № 8. С. 965-973.

46. Мартьянов А.Г., Шандаров С.М., Веретенников С.Ю., Агеев Е.Ю., Карташов В.А., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Шепелевич В.В. Двухпучковое взаимодействие на отражательной голографической решетке в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}$ // Известия Гомельского гос. ун-та им.Ф.Скорины. 2001. Т. 6. № 9. С.4-8.

47. Egorysheva A.V., Burkov V.I., Kargin Yu.F., Vasil'ev A.Ya., Skorikov V.M. Spectroscopic properties of $Bi_{12}SiO_{20}$ doped with (Mn,P) // Proc.SPIE. 2001. V.4358. P. 76-79.

48. Burkov V.I., Egorysheva A.V., Kargin Yu.F. Optical Activity and Circular Dichroism in the Sillenite Crystals // Proc.SPIE. 2001. V.4358. P.80-87.

49. Egorysheva A.V., Burkov V.I., Kargin Yu.F., Skorikov V.M. Stoichiometric dependence of optical and photoconductive properties of $Bi_{12}TiO_{20}$ single crystals // Proc.SPIE. 2001. V.4358. P.97-101.

50. Бурков В.И., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Мотчаный А.И., Шванский П.П. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов берлинита, легированных железом // Кристаллография. 2002. Т.47. № 5. С.896-900.

51. Егорышева А.В., Бурков В.И., Буслаева Е.Ю., Каргин Ю.Ф., Губин С.П., Скориков В.М. Изменение спектроскопических свойств кристаллов силленита при их взаимодействии с суперкритическими флюидами // Журн.Неорган.Химии. 2002. Т.47. № 6. С.992-998.

52. Kravchenko E.A., Kargin Yu.F., Egorysheva A.V. Unusual magnetic properties of Bi(III)-based dielectric materials // III Inter. Confer. on Inorganic Materials. Konstanz. Germany. 2002. A-64.

53. Mandel' A.E., Shandarov S.M., Egorysheva A.V., Kargin Yu.F., Volkov V.V., Shepelevich V.V., Mart'yanov A.G., Ageyev E.Yu., Plesovskikh A.M. Photorefractive properties of sillenite crystals doped by combinations of different impurities // Abstracts of the 9th Inter. Confer. "Nonlinear optics of liquid and photorefractive crystals". Alushta. Ukraine. 2002. P.48

54. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В., Буслаева Е.Ю., Кравчук К.Г., Губин С.П. Взаимодействие оксидов с суперкритическим изопропиловым спиртом // Тезисы VIII Всерос. совещания по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. С.-Петербург. 2002. С.25.

55. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В., Жереб В.П. Фазовая диаграмма метастабильных состояний системы $Bi_2O_3$-$B_2O_3$ // Журн.Неорган.Химии. 2002. Т.47. № 8. С.1362-1364.

56. Шандаров С.М. Мандель А.Е., Цуркан М.И., Плесовских А.М., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. Фотоиндуцированное поглощение света в кристаллах титаната висмута, наведенное узкополосным излучением // Труды Международ конф. по фундаментальным проблемам оптики. ФОП-2002. С.-Петербург. Россия. 2002. С.120-122.

57. Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. Выращивание фоторефрактивных монокристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ нестехиометрического состава // Сб. тез. докладов X Национальной конф. по росту кристаллов. НКРК 2002. Москва 2002. С.309.

58. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В., Фролова М.Н., Шандаров С.М. Получение эпитаксиальных слоев фоторефрактивных кристаллов $Bi_{12}MO_{20}$ // Сб. тез. докладов X Национальн. конф. по росту кристаллов. НКРК 2002. Москва 2002. С.537.

59. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В., Буслаева Е.Ю., Кравчук К.Г., Губин С.П. «Экстракция» кислорода из монокристаллов сложных оксидов СКФ изопропанолом // Сб. тез. докладов X Национальн. конф. по росту кристаллов. НКРК 2002. Москва 2002. С.235.

60. Бурков В.И., Егорышева А.В., Васильев А.Я., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов силиката висмута, легированных неодимом // Неорган. Материалы. 2002. Т.38. № 10. С.1228-1233.

61. Цуркан М.И.. Мандель А.Е., Бочанова Н.В., Иванова Н.В., Плинта К.С., Егорышева А.В., Волков В.В., Каргин Ю.Ф. Фотоиндуцированное поглощение в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}$<Cu,Fe> // Материалы Всерос.

науч.-практ. конф. «Проблемы современной радиоэлектроники и систем управления». Томск. Россия. 2002. Т.1. С. 147-149.

62. Шандаров С.М., Мандель А.Е., Казарин А.В., Плесовских А.М., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. Динамика фотоиндуцированного поглощения света в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}$:Ca // Известия ВУЗов. Физика. 2002. № 8. С.29-34.

63. Frolova M.N., Borodin M.V., Shandarov S.M., Shandarov V.M., Kargin Yu.F., Egorysheva A.V., Kip D. Self-action of light beams in planar waveguides on photorefractive crystal // Trends in Optics and Photonics. TOPS. 2003. V.87. P.418-424.

64. Веретенников С., Мандель А.Е., Шандаров С.М., Цуркан М.И., Казарин А.М., Плесовских А.М., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Бикеев О.Н., Шепелевич В.В. Влияние стехиометрии на фотоиндуцированное поглощение и двухпучковое взаимодействие света на отражательной решетке в кристаллах титаната висмута // Известия ВУЗов. Физика. 2003. № 2. С.39-45.

65. Мартьянов А.Г., Агеев Е.Ю., Шандаров С.М., Мандель А.Е., Бочанов Н.В., Иванова Н.В., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Шепелевич В.В. Встречное двухволновое взаимодействие в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}$ в условиях фотоиндуцированного поглощения света // Квантовая электроника. 2003. Т. 33. № 3. С.226-230.

66. Бурков В.И., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф. Электронное строение и оптические спектры тетраэдрических $[MO_4]^{n-}$ -комплексов d- элементов // Журн.Неорган.Химии. 2003. Т.48. № 4. С.620-638.

67. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В., Буслаева Е.Ю., Кравчук К.Г., Волков В.В., Губин С.П. Изменение кислородной стехиометрии оксидов суперкритическим изопропанолом // Материалы VI Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров. Россия. 2003. С.231-233.

68. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В., Волков В.В., Мартьянов А.Г., Мандель А.Е., Шандаров С.М. Запись отражательных решеток в кристаллах титаната висмута, легированных различными комбинациями примесей // Материалы VI Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров. Россия. 2003. С. 229-230.

69. Egorysheva A., Kargin Yu., Volkov V., Frolova M., Borodin M., Shandarov S., Shandarov V., Kip D. Photoinduced absorption in a planar BTO/BSO waveguide // Материалы VI Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров. Россия. 2003. С. 244-246.

70. Mandel A.E., Mart'yanov A.G., Plesovskikh A.M., Shandarov S.M., Egorysheva A.V., Kargin Yu.F., Volkov V.V., Shepelevich V.V., Navniko V.N. Contradirectional two-wave interaction in a sillenite crystals doped by different impurities // Proc. of 1th Inter. Conf. on Advanced Optoelectronics and Lasers. COAL 2003. Alushta. Crimea. Ukraine. V. 2. P. 135-137.

71. Shandarov S.M., Mart'yanov A.G., Antonova N.Yu., Mandel A.E., Kartashov V.A., Kargin Yu.F., Volkov V.V., Egorysheva A.V., Shepelevich V.V., Navnyko V.N. Effect of magnetic field on contradirectional two-beam interaction in sillenite crystals // ICO Topical Meeting on Polarization Optics. 2003. Polvijarvi. Finland. P. 218-219.

72. Martyanov A.G., Antonova N.Yu., Shandarov S.M., Kargin Yu.F., Volkov V.V., Egorysheva A.V., Prokofiev V.V. Polarization characteristics of two-beam coupling on reflection holographic grating in (100) cut of $Bi_{12}TiO_{20}$:Fe:Cu crystals // ICO Topical Meeting on Polarization Optics. 2003. Polvijarvi. Finland. P. 220-221.

73. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В., Буслаева Е.Ю., Кравчук К.Г., Губин С.П. Взаимодействие сложных оксидов с суперкритическим изопропанолом // Журн.Неорган.Химии. 2003. Т.48. № 11. С.1765-1768.

74. Frolova M., Borodin M., Shandarov S., Shandarov V., Egorysheva A., Kargin Yu., Kip D. Self-action of the light beams in photorefractive planar $Bi_{12}TiO_{20}/Bi_{12}SiO_{20}$ waveguide // Europhysics Conf. Abstracts. 2003. Vol. 27 E CF3-6-TUE.

75. Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Бурков В.И. Взаимосвязь оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ с особенностями их атомного строения // Материалы Всерос. науч.-практ. конф. «Проблемы современной радиоэлектроники и систем управления». Томск. Россия. 2003. С.159-161.

76. Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Егорышева А.В., Скориков В.М. Выращивание фоторефрактивных объемных монокристаллов и эпитаксиальных слоев соединений со структурой силленита // Материалы Всерос. науч.-практ. конф. «Проблемы современной радиоэлектроники и систем управления». Томск. Россия. 2003. С.162-163.

77. Мандель А.Е., Плесовских А.М., Шандаров С.М., Цуркан М.И., Плинта К.С., Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Егорышева А.В., Шепелевич В.В., Навныко В.Н. Фотоиндуцированное поглощение в кристаллах титаната висмута для узкополосного светового излучения // Известия ВУЗов. Физика. 2003. № 12. С.48-54.

78. Kargin Yu.F., Egorysheva A.V., Volkov V.V., Skorikov V.M. Sillenites Single Crystals of Different Composition: Crystal Growth from the Melt

and Characterization // Book of abstracts 14-th Inter. Conf. on Crystal Growth ICCG-14. Grenoble. France. 2004. P.448.

79. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф., Марьин А.А., Скориков В.М. Спектроскопические характеристики кристаллов $Bi_{25}GaO_{39}$, содержащих ОН-группы // Сб. тез. докладов XI Национальной конф. по росту кристаллов. НКРК 2004. С.307.

80. Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Егорышева А.В., Буримов Н.И., Мандель А.Е., Дубровин А.Н., Шандаров С.М., Колегов А.А., Лапоухов А.С. Влияние температуры на двухпучковое взаимодействие света на фоторефрактивных решетках отражательного типа в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}$:Ca // Сб. тез. докладов XI Национальной конф. по росту кристаллов. НКРК 2004. С.306.

81. Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. Фотохромные свойства кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных цинком // Материалы Всерос. науч.-практ. конф. «Проблемы современной радиоэлектроники и систем управления». Томск. Россия. 2004. С.208-212.

82. Шандаров С.М., Мандель А.Е., Буримов Н.И., Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В., Шепелевич В.В., Прокофьев В.В., Яаскелайпен Т. Отражательные фоторефрактивные решетки в кристаллах титаната висмута в лабораторном физическом эксперименте // Труды VIII Международной учебно-методич. конф. «Современный физический практикум». Москва, 2004. С.183.

83. Дубровин А.Н., Мандель А.Е., Шандаров С.М., Жныкина М.А., Суховерхов Ю.М., Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Егорышева А.В., Шепелевич В.В. Температурные зависимости оптического поглощения и его фотоиндуцированных изменений в фоторефрактивном кристалле $Bi_{12}TiO_{20}$<Ca> // Неорган. Материалы. 2004.Т. 40. № 12. С.1459-1462.

84. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А., Егорышева А.В. Кристаллы $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: Азбука, 2005. 316 с.

85. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф., Плотниченко В.Г., Колташев В.В. Колебательные спектры кристаллов боратов висмута // Кристаллография. 2005. Т.50. № 1. С.165-174.

86. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф., Плотниченко В.Г., Колташев В.В., Образцова Е.Д., Терехов С.В. Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для анализа особенностей атомного строения кристаллов силленитов // Журн.Неорган.Химии. 2005. Т.50. № 2. С.278-286.

87. Миленов Т.И., Велева М.Н., Дошкова Д.П., Господинов М.М., Скориков В.М., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Васильев А.Я. Электропроводность монокристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$, легированных Os, Re, Ru и Rh // Неорган. Материалы. 2005.Т. 41. № 2. С. 197-200.

88. Плесовских А.М., Шандаров С.М., Мартьянов А.Г., Мандель А.Е., Буримов Н.И., Шаганова Е.А., Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Егорышева А.В. Векторное двухволновое взаимодействие на отражательных голографических решетках в кубических гиротропных фоторефрактивных кристаллах // Квантовая электроника. 2005. Т.35. № 2. С.163-168.

89. Егорышева А.В. Край поглощения кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$, (M=Zn, B, Ga, P, V, [Al,P], [Ga,P], [Fe,P], [Zn,V]) со структурой силленита // Журн. Неорган. Химии. 2005. Т.50. № 3. С.461-466.

90. Бурков В.И., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Марьин А.А., Федотов Е.В. Спектры кругового дихроизма синтетических кристаллов аметиста // Кристаллография. 2005. Т.50. № 3. С.525-528.

91. Kargin Yu.F., Egorysheva A.V., Volkov V.V., Burkov V.I., Shandarov S.M., Mandel' A.E., Skorikov V.M. Growth and Characterization of Doped $Bi_{12}TiO_{20}$ Single Crystals // J.Cryst. Growth. 2005. V.275. N.1-2. P.e779-e784.

92. Kargin Yu.F., Egorysheva A.V., Volkov V.V., Frolova M., Borodin M., Shandarov S., Shandarov V., Kip D. The Growth of Photorefractive Planar BTO/BSO and BTO/BGO Waveguide // J.Cryst. Growth. 2005. V.275. N.1-2. P.e2403-e2407.

93. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф., Махов В.Н. Спектры отражения кристаллов $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$, (M=Zn, Ga, Fe, [Ga,P], [Fe,P], [Zn,V]) со структурой силленита // Журн. Неорган. Химии. 2005. Т.50. № 7. С.1132-1137.

94. Skorikov V.M., Kargin Yu.F., Egorysheva A.V., Volkov V.V., Gospodinov M.M. Growth of Crystal with Sillenite Structure // Inorg. Materials. 2005. V. 41. (Supplement 4) N 1. P.32-59.

95. Mandel A.E., Shandarov S.M., Plinta K.S., Polyakova L.E., Egorysheva A.V., Kargin Y.F. Dynamics of light-induced absorption in bismuth titanium oxide crystals with different stoichiometry at two wavelengths // OSA TOPS. 2005. V.99. P.20-25.

Принято к исполнению 18/10/2005
Исполнено 19/10/2005

Заказ № 1142
Тираж: 120 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(095) 975-78-56
(095) 747-64-70
www.autoreferat.ru

№ 20767

РНБ Русский фонд

2006-4
19305