

Фотохромный эффект в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных молибденом

© Т.В. Панченко, К.Ю. Стрелец

Днепропетровский национальный университет,
Днепропетровск, Украина

E-mail: sksu83@mail.ru

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2008 г.)

Исследованы спектры стационарного и фотоиндуцированного поглощения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных молибденом. Показано, что примесное поглощение обусловлено ионами Mo^{6+} и Mo^{5+} , занимающими близкие к тетраэдрическим позиции Si^{4+} . Предлагается механизм фотохромного эффекта, включающий изменение зарядового состояния примесных ионов молибдена по схеме: $\text{Mo}_{\text{Si}}^{6+} + e^- \rightarrow \text{Mo}_{\text{Si}}^{5+}$.

PACS:78.20.Gi, 71.70.Ch

1. Введение

Фотохромные свойства и особенности оптического поглощения весьма существенны для функционирования фоторефрактивных кристаллов силленитов $\text{Bi}_{12}\text{MeO}_{20}$ (BMeO , где $\text{Me} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) в устройствах записи, обработки и хранения оптической информации. Актуальной является задача оптимизации свойств BMeO путем легирования. К настоящему времени известен характер влияния на поглощение, фотохромный эффект (ФХЭ) и фотопроводимость BMeO примесных ионов Al, Ga, Cr, Mn, V, Fe, тогда как роль ионов группы палладия, в частности Mo, изучена мало. В то же время во многих оксидных материалах ($\text{PbWO}_4:\text{Mo}$ [1], пленки MoO_3 [2], кластеры оксида Mo в растворах [3], кристаллы PbMoO_4 [4]) молибден обуславливает фотохромизм, модифицирует благодаря $4d$ -электронным переходам и переходам с переносом заряда спектры оптического поглощения и фотолюминесценции.

В кристаллах $\text{BSO}:\text{Mo}$ ($\text{BMeO}:\text{Mo}$, где $\text{Me} = \text{Si}$) ионы Mo ответственны за уменьшение оптического поглощения и фототока [5]. В кристаллах $\text{BGO}:\text{Mo}$ (BMeO , где $\text{Me} = \text{Ge}$) наблюдался ФХЭ, при этом широкая полоса фотоиндуцированного поглощения интерпретирована как постоянная, поскольку описывается соответственно модифицированной гауссовской кривой и имеет характерную температурную зависимость [6–8]. Однако данная полоса находится в видимой области спектра, в которой проявляют себя центры окраски BMeO в виде так называемых антиструктурных ионов висмута, занимающих позиции Me. Аналогичная ситуация отмечена и для других ионов группы палладия и платины (Ru, Rh, Os) [9]. Поэтому вопрос о природе центров окраски, связанных с Mo, и механизме ФХЭ остается открытым. Можно рассчитывать на получение новой информации о зарядовом состоянии, локализации ионов Mo в силленитах в ходе оптических исследований с варьированием условий экспериментов.

В настоящей работе приведены результаты дальнейшего изучения оптического поглощения и ФХЭ в кристаллах $\text{BSO}:\text{Mo}$.

2. Методика экспериментов

Кристаллы BSO и $\text{BSO}:\text{Mo}$ были выращены методом Чохральского вдоль кристаллографического направления [001]. Легирование достигалось введением оксида молибдена в шихту (3 mol.%). Кристаллы $\text{BSO}:\text{Mo}$ имели лимонно-желтый цвет в отличие от коричнево-желтых BSO. Образцы для исследования были приготовлены в виде полированных пластин с большими плоскостями (001) и толщиной $d = 0.03\text{--}5$ mm.

Спектры оптического пропускания $t(h\nu)$ регистрировались при $T = 90$ K на спектрофотометре Cary-5E в области энергии фотонов $h\nu = 0.4\text{--}3.3$ eV, перекрывающей область оптической прозрачности кристаллов BMeO . За равновесное принималось состояние образцов после прогрева на воздухе до 800 K и медленного (не менее суток) охлаждения до $T = 90$ K. ФХЭ возбуждался и стирался светом (с энергией квантов $h\nu_1 = 2\text{--}2.8$ eV, $h\nu_2 = 0.5\text{--}2.3$ eV соответственно) галогеновой лампы HPLA с интерференционными светофильтрами. Процедура состояла в следующем. На образцах, приведенных в равновесное состояние, измерялись спектры стационарного пропускания $t_0(h\nu)$. После фотоактивации (10 min) образцов светом с энергией фотонов $h\nu_1$, обуславливающей выведение электронной подсистемы из равновесия, измерялись спектры фотоиндуцированного пропускания $t^{pi}(h\nu)$. Затем образцы 10 min освещались светом с $h\nu_2 \leq h\nu_1$, обеспечивающим релаксацию электронной подсистемы к равновесию, после чего измерялись спектры пропускания $t^{pd}(h\nu)$, характеризующие оптическое стирание (ОС) фотоиндуцированного пропускания. Для исключения влияния фоновой подсветки все манипуляции (прогрев, размещение образцов в криостате) осуществлялись при слабой красной подсветке, которая не вызывает ФХЭ.

Исследовались спектры стационарного $\alpha_0(h\nu)$ и фотоиндуцированного $\alpha^{pi}(h\nu)$ поглощения, оптического стирания фотоиндуцированного поглощения $\alpha^{pd}(h\nu)$ и разностные спектры, характеризующие ФХЭ, $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu) = \alpha^{pi}(h\nu) - \alpha_0(h\nu)$, а также оптическое стирание ФХЭ, $\Delta\alpha^{\text{OD}}(h\nu) = \alpha^{pi}(h\nu) - \alpha^{pd}(h\nu)$. Спектры рассчитывались по методике [10].

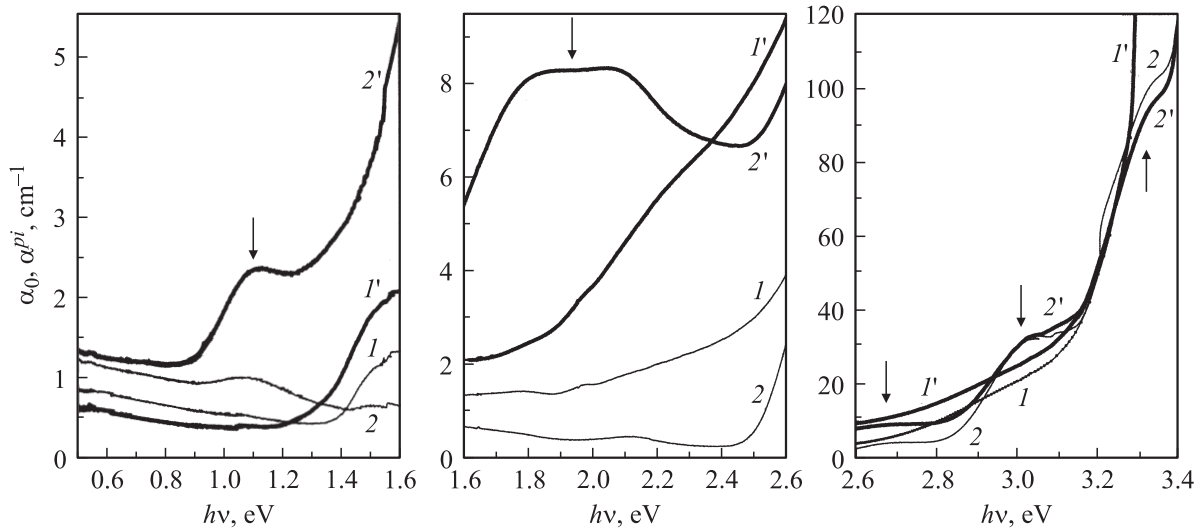


Рис. 1. Спектры стационарного $\alpha_0(h\nu)$ (1, 2) и фотоиндуцированного оптического поглощения $\alpha^{pi}(h\nu)$ (1', 2') кристаллов BSO (1, 1') и BSO:Mo (2, 2').

3. Результаты и обсуждение

3.1. Спектры поглощения. Ионы Мо заметно влияют на стационарное поглощение кристаллов BSO в диапазонах $h\nu = 0.5-1.6$ (A), $1.6-2.5$ (B) и $2.5-3.35$ eV (C). Монотонно спадающие (с уменьшением $h\nu$) зависимости $\alpha_0(h\nu)$ нелегированного BSO с плечом поглощения в интервале $h\nu = 2.7-3.1$ eV, примыкающим к краю фундаментального поглощения (C-диапазон), в кристаллах BSO:Mo приобретает четко выраженную структуру из двух интенсивных и одной слабой полосы, а край поглощения смещается в УФ-область. Поглощение в B-диапазоне падает (рис. 1). Этот эффект просветления кристаллов BMeO, легированных Мо, а также Pd и Os отмечался ранее [6-8,9,11], однако структура поглощения в [6-8,11] не наблюдалась, в то же время является характерной особенностью поглощения многих Мо-содержащих кристаллов [2,4,12], а также, согласно [11], кристаллов BSO:Os. В A-диапазоне наблюдается слабый подъем поглощения (относительно BSO), и полоса с $h\nu_{max} = 1.1$ eV (рис. 1).

Более существенно влияние Мо на спектры фотоиндуцированного поглощения $\alpha^{pi}(h\nu)$. Если в нелегированном BSO после фотоактивации поглощение усиливается почти во всей спектральной области (лишь на ИК- и УФ-границах A- и C-диапазонов наблюдается слабое обесцвечивание), то в кристаллах BSO:Mo поглощение на УФ-границе значительно уменьшается, а в A-, B-диапазонах — усиливается, при этом спектры $\alpha^{pi}(h\nu)$ приобретают ярко выраженную структуру (рис. 1).

В спектрах ФХЭ $\Delta\alpha^{PCE}$ нелегированного BSO доминируют полосы поглощения из C-диапазона, имеются слабая полоса поглощения с $h\nu_{max} = 1.49$ eV и полосы обесцвечивания на краях A- и C-диапазонов ($3.2 \leq h\nu \leq 1$ eV). Спектры $\Delta\alpha^{PCE}$ кристаллов BSO:Mo

смещены в длинноволновую область, доминирующие полосы поглощения более интенсивны и находятся в B-диапазоне, полоса ($h\nu_{max} = 1.1$ eV) в A-диапазоне усиливается, а в C-диапазоне прописывается интенсивная полоса обесцвечивания (рис. 2). Максимальный интегральный ФХЭ $\int_{0.45}^{3.35} \Delta\alpha^{PCE}(h\nu)d(h\nu)$ для BSO:Mo примерно в 1.5 раза выше, чем для BSO и наблюдается в условиях энергетически иной фотоактивации (светом с $h\nu_{1max} = 2.76$ eV в отличие от света $h\nu_{1max} = 2.61$ eV для BSO, рис. 2). Возбуждение ФХЭ имеет разные

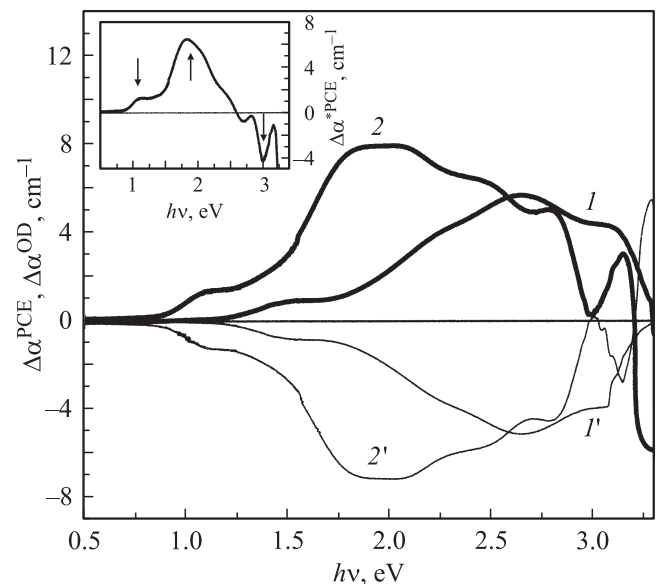


Рис. 2. Спектры ФХЭ $\Delta\alpha^{PCE}(h\nu)$ (1, 2) и оптического стирания ФХЭ $\Delta\alpha^{OD}(h\nu)$ (1', 2') кристаллов BSO (1, 1') и BSO:Mo (2, 2'). На вставке — спектр дополнительного ФХЭ $\Delta\alpha^{*PCE}(h\nu)$ кристалла BSO:Mo.

Параметры и природа полос поглощения кристаллов BSO:Mo и BSO

Спектральный контур	Параметры полос				Основные поглощающие центры	Тип переходов
	Спектральная позиция $h\nu_{\max}$, eV	Интенсивность, α_{\max} , cm^{-1}	Полуширина $h\nu_{1/2}$, eV	Сила осциллятора, F_0		
BSO:Mo						
α_0	3.44	112.3	0.24	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$(\text{MoO}_4)^{2-}$	$L \leftrightarrow M$
	3.24	62.3	0.17	$2.2 \cdot 10^{-3}$		
	3.026	25	0.21	$1.1 \cdot 10^{-3}$		
$\Delta\alpha^{\text{PCE}}$	3.13	3.7	0.13	$9.79 \cdot 10^{-5}$	$\text{Bi}_{\text{Si}}^{3+}$, $\text{Bi}_{\text{Si}}^{5+}$	—
	2.82	3.13	0.2	$1.27 \cdot 10^{-4}$		
	2.59	4.63	0.404	$3.81 \cdot 10^{-4}$	$\text{Mo}_{\text{Si}}^{5+}$	$d-d$
	2.13	7.27	0.6	$8.88 \cdot 10^{-4}$		
	1.7	4.9	0.492	$4.9 \cdot 10^{-4}$	—	—
	1.15	1.85	0.49	$1.85 \cdot 10^{-4}$	—	—
0.58	0.725	0.29	$4.3 \cdot 10^{-5}$	—	—	
$\Delta^*\alpha^{\text{PCE}}$	2.297	2.1	0.41	$17.5 \cdot 10^{-4}$	$\text{Mo}_{\text{Si}}^{5+}$	$d-d$
	2.06	2.64	0.25	$13.5 \cdot 10^{-4}$		
	1.8	5.97	0.41	$49.9 \cdot 10^{-4}$	—	—
	1.42	1.01	0.272	$5.6 \cdot 10^{-5}$	—	—
	1.195	1.15	0.27	$6.3 \cdot 10^{-5}$	—	—
	1.036	0.69	0.179	$2.5 \cdot 10^{-5}$	—	—
BSO						
$\Delta\alpha^{\text{PCE}}$	3.1	1.986	0.28	$2.28 \cdot 10^{-3}$	$\text{Bi}_{\text{Si}}^{3+}$, $\text{Bi}_{\text{Si}}^{5+}$	—
	2.794	2.58	0.484	$5.2 \cdot 10^{-3}$		
	2.57	2.11	0.59	$5 \cdot 10^{-3}$	—	—
	2.23	2.33	0.65	$6.2 \cdot 10^{-3}$	—	—
	1.499	0.39	0.736	$1.17 \cdot 10^{-3}$	—	—

длинноволновые границы: $h\nu_{1b} \approx 2.25$ eV (зеленый свет, BSO), $h\nu_{1b} \approx 1.24$ eV (ИК-свет, BSO:Mo, рис. 3).

Используя методику [13], мы разложили спектры $\alpha_0(h\nu)$, $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$ кристаллов BSO ($\Delta\alpha_{\text{BSO}}^{\text{PCE}}$) и BSO:Mo ($\Delta\alpha_{\text{BSO:Mo}}^{\text{PCE}}$) на индивидуальные компоненты гауссовской формы (см. таблицу). Методика позволяет определить число компонент, их спектральные позиции и полуширины без априорного задания этих параметров. Было выявлено несколько полос поглощения, имеющих одно и то же спектральное положение ($h\nu_{\max} = 3.1$; 2.8; 2.57 eV), и, очевидно, связанных с собственными дефектами BSO. С целью выделения вклада ионов Mo был рассчитан спектр дополнительного фотохромного эффекта $\Delta\alpha^{*\text{PCE}}(h\nu) = \Delta\alpha_{\text{BSO:Mo}}^{\text{PCE}} - \Delta\alpha_{\text{BSO}}^{\text{PCE}}$ и найдены его компоненты (см. таблицу). Он содержит структурированную B-полосу поглощения с $h\nu_{\max} = 1.8$ eV, бесструктурную A-полосу поглощения с $h\nu_{\max} = 1.09$ eV и C-полосу обесцвечивания при $h\nu \leq 2.7$ eV (рис. 2, вставка).

При освещении светом с $h\nu_2 \leq h\nu_{1b}$ наблюдается частичное оптическое стирание ФХЭ, т.е. свет с $h\nu_2 = h\nu_{1b}$ инициирует ФХЭ, если электронная подсистема кристал-

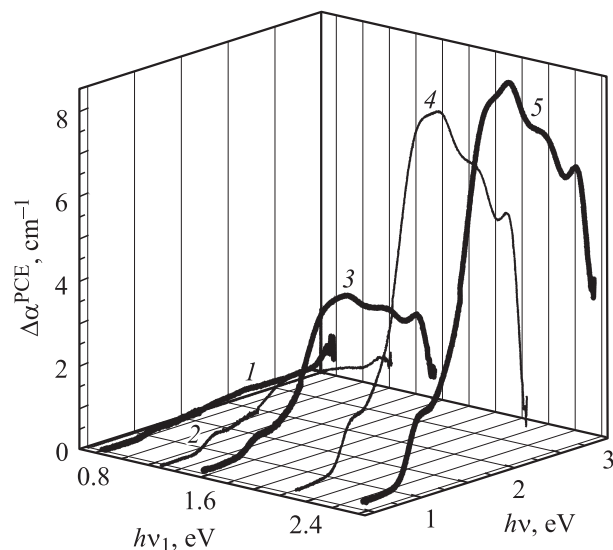


Рис. 3. Спектры ФХЭ $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$ кристалла BSO:Mo после фотоактивации светом с энергией квантов $h\nu_1 = 0.8$ (1), 1.24 (2), 1.559 (3), 2.25 (4), 2.76 eV (5).

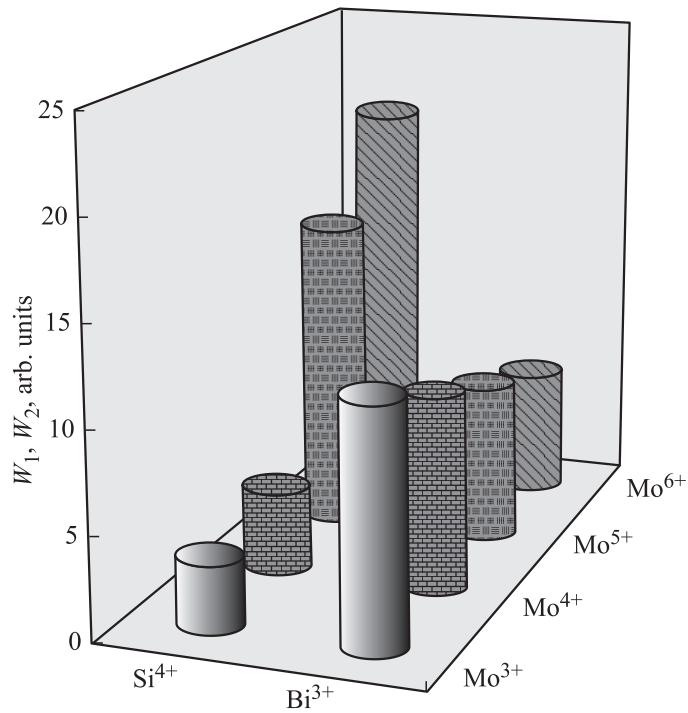


Рис. 4. Диаграммы распределения вероятностей замещения примесными ионами молибдена тетраэдрически координированных ионов Si^{4+} (W_1) и октаэдрически координированных ионов Bi^{3+} (W_2).

лов BSO, BSO:Mo находится в равновесном состоянии, или приводит к ОС ФХЭ, если она возбуждена. Полное стирание достигается длительным освещением из ИК-диапазона, при этом спектры $\Delta\alpha^{\text{OD}}(h\nu)$ и $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$ симметричны относительно оси $h\nu$ (рис. 2).

Описанные структурированные спектры стационарного, фотоиндуцированного поглощения и ФХЭ в силленитах, легированных молибденом, ранее не наблюдались. Выявление структуры обусловлено, скорее всего, большей концентрацией ионов Mo (кристаллы BSO:Mo были выращены из шихты, содержащей 3 mol.% MoO_3 , что в 6 раз выше, чем в шихте для кристаллов BGO:Mo, исследованных в [6–8]).

3.2. Оптические переходы и ФХЭ. Интерпретация особенностей спектров $\alpha_0(h\nu)$, $\alpha^{\text{pi}}(h\nu)$, $\Delta\alpha^{\text{PCI}}(h\nu)$ и $\Delta^*\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$, обусловленных легированием, осложняется тем, что ионы Mo в разных зарядовых состояниях (от +1 до +6) могут замещать как ионы Bi^{3+} , так и ионы Si^{4+} в узлах кристаллической решетки BSO. Однако оценка аналогично [14] вероятности замещений Bi^{3+} -узлов (W_1) в искаженных кислородных октаэдрах (симметрия близка к C_2 [15]) и Si^{4+} -узлов (W_2) в кислородных тетраэдрах в рамках модели, базирующейся на энергетической теории изоморфизма, показывает, что кристаллохимическая ситуация наиболее благоприятна для локализации ионов Mo^{6+} и Mo^{5+} вместо ионов Si^{4+} в тетраэдрах кристаллической решетки BSO (рис. 4). При такой локализации ионы Mo образуют тетраэдрические комплексы MoO_4 с высокой степенью ковалентности связей Mo–O [16]. Данная ситуация способствует

образованию молекулярных орбиталей и электронным переходам с переносом заряда типа $L \leftrightarrow M$ (лиганд L (кислород)–металл M (молибден)).

Переходы $L \leftrightarrow M$ в молибдатах типа MeMoO_4 (где Me = Ca, Sr, Ba, Pb) с локализацией Mo в тетраэдрах обуславливают характерные спектроскопические особенности в виде двух интенсивных полос на краю фундаментального поглощения и/или в УФ-области ($\nu_{1,2} \sim 26\,000\text{--}27\,000$ и $36\,000\text{--}38\,000\text{ cm}^{-1}$); в других кристаллах эти полосы могут быть смещены в длинноволновую область в результате межзонного взаимодействия [12]. Спектр поглощения тетраэдрических комплексов MoO_4 интерпретируется методами теории молекулярных орбиталей. В теории групп 4σ - и 8π -орбитали преобразуются как неприводимые представления a_1 , e , t_1 и t_2 . В схеме энергетических уровней, где основное состояние имеет конфигурацию 1A_1 , а возбужденное — 1T_2 , возможны два электронных перехода $L \leftrightarrow M$: $t_1 \rightarrow e$ и $t_1 \rightarrow t_2$ ($^1A_1 \leftrightarrow ^1T_2$).

В спектрах $\alpha_0(h\nu)$ кристаллов BSO:Mo были выделены индивидуальные компоненты поглощения в С-диапазоне (см. таблицу). Оценка силы осциллятора этих полос краевого поглощения из соотношения [2]

$$F_0 = 0.87 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2 N} \alpha_{\text{max}} \Delta\nu_{1/2}, \quad (1)$$

где α_{max} и $\Delta\nu_{1/2}$ — поглощение в максимуме (cm^{-1}) и полуширина компонент (eV); n — показатель преломления, N — концентрация молибдена (cm^{-3}), дает $F_0 \sim 10^{-2}\text{--}10^{-3}$, что соответствует силе осциллятора

электрических дипольных переходов. Таким образом, представляется возможным связать две полосы краевого поглощения (см. таблицу) кристаллов BSO:Mo с переходами типа $L \leftrightarrow M$.

Для ионов Mo_{Si}^{5+} с электронной конфигурацией $4d^1$ возможны внутрицентровые $d-d$ -переходы. Конфигурации d^1 принадлежит один терм 2D , который в тетраэдрическом поле расщепляется на два: 2E и 2T_2 , при этом 2E — нижний. Переходам ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ соответствует одна широкая полоса, но в деформированном тетраэдре она может быть расщеплена. Поскольку сила кристаллического поля для $4d$ -ионов выше, чем для $3d$ -ионов, эта полоса может находиться в видимой области спектра. С использованием результатов разложения спектров $\Delta\alpha^{PCI}(h\nu)$, $\Delta^*\alpha^{PCE}(h\nu)$ и соотношения (1) была найдена сила осциллятора индивидуальных компонент поглощения кристаллов BSO:Mo (см. таблицу). Известно, что для $d-d$ -переходов $F_0 \sim 10^{-4} - 10^{-5}$. Учитывая спектральное положение и большую полуширину, несколько компонент с силой осциллятора $\sim 10^{-4}$ можно связать с $4d-d$ -переходами в тетраэдрически координированных ионах Mo_{Si}^{5+} (см. таблицу).

S -полосы стационарного, фотоиндуцированного поглощения и ФХЭ кристаллов BSO и BSO:Mo, имеющие общее спектральное положение и силу осциллятора $F_0 \sim 10^{-2}$ (см. таблицу), согласно [17], обусловлены собственными центрами окраски BSO в виде так называемых антиструктурных ионов Bi^{3+} , Bi_{Si}^{5+} , занимающих позиции Si^{4+} .

Принимая во внимание высокую вероятность замещения ионами Mo^{6+} и Mo^{5+} ионов Si^{4+} , фотоиндуцированное ослабление характерных для переходов типа $L \leftrightarrow M$ S -полос краевого поглощения, появление интенсивного дополнительного поглощения в B -области, которое может быть приписано внутрицентровым $4d$ -переходам, позволяет предположить, что ФХЭ обусловлен изменением соотношения концентраций разнорядных ионов Mo. Фотохимическая реакция, ответственная за изменение заряда Mo при переходе кристаллов BSO:Mo в метастабильное состояние, имеет вид: $Mo_{Si}^{6+} + e^- \rightarrow Mo_{Si}^{5+}$, где e^- — электрон, возбуждаемый с локальных уровней запрещенной зоны кристаллов BSO:Mo. Необходимая зарядовая компенсация Mo_{Si}^{6+} , Mo_{Si}^{5+} может осуществляться во второй координационной сфере, например, за счет вакансий в Bi -подрешетке.

4. Заключение

1) Получены структурированные спектры стационарного, фотоиндуцированного поглощения и ФХЭ кристаллов BSO:Mo в области их прозрачности (0.5–3.35 eV).

2) Показано, что легирование BSO ионами Mo обуславливает существенное усиление реверсивного ФХЭ и его смещение (относительно BSO) в длинноволновую область спектра.

3) В рамках модели микроизоморфизма определено как наиболее вероятное замещение ионами Mo^{6+} и Mo^{5+} ионов Si^{4+} в кислородных тетраэдрах.

4) Показано, что особенности оптического поглощения кристаллов BSO:Mo обусловлены переходами с переносом заряда типа лиганд–металл и внутрицентровыми $4d$ -переходами с участием ионов Mo_{Si}^{6+} и Mo_{Si}^{5+} . Предложена схема изменения зарядового состояния этих ионов, описывающая ФХЭ.

Список литературы

- [1] М.У. Білий, С.Г. Неділько, Ю.А. Хижний, О.В. Чукова, В.І. Шелудько. УФЖ **47**, 9, 846 (2002).
- [2] А.И. Гаврилюк, Н.А. Секушин. Электрохромизм и фотохромизм в оксидах вольфрама и молибдена. Наука, Л. (1990). 104 с.
- [3] В. Н. Андреев, С.Е. Никитин, В.А. Климов, Ф.А. Чудновский, С.В. Козырев, Д.В. Лешев. ФТТ **41**, 1323 (1999).
- [4] Т.М. Бочкова, М.Д. Волнянский, Д.М. Волнянский, В.С. Щетинкин. ФТТ **45**, 235 (2003).
- [5] В.И. Чмырев, В.М. Скориков, И.В. Цисарь, А.Я. Васильев, Ю.Ф. Каргин, Т.Д. Дудкина. Высококачественные вещества **2**, 88 (1991).
- [6] M.T. Borowiec. SPIE **1845**, 110 (1992).
- [7] M.T. Borowiec, B. Kozankiewicz, T. Lukasiewicz, J. Zmua. J. Phys. Chem. Solids **54**, 8, 955 (1993).
- [8] M.T. Borowiec. SPIE **3178**, 173 (1997).
- [9] H. Bou Rjeily, F. Ramaz, D. Petrova, M. Gospodinov, B. Briat. SPIE **3178**, 169 (1997).
- [10] T.V. Panchenko, S.Yu. Kopylova. Ferroelectrics **322**, 69 (2005).
- [11] V. Marinova, M. Veleva, D. Petrova, I.M. Kourmoulis, D.G. Papazoglou, A.G. Apostolidis, E.D. Vanidhhis, N.C. Deliolanis. J. Appl. Phys. **89**, 5, 2686 (2001).
- [12] А.Н. Платонов. Природа окраски минералов. Наук. думка. Киев (1976). 264 с.
- [13] Д.Н. Глебовский, А.А. Крашенинников, М.Е. Бедрина, П.И. Зеликман. ЖПС **35**, 3, 513 (1981).
- [14] T.V. Panchenko, N.A. Truseeva, K.Yu. Strelets. Funct. mat. **12**, 4, 707 (2005).
- [15] В.С. Урусов. Теория изоморфной смесимости. Наука, М. (1977). 251 с.
- [16] С.Ю. Давыдов, Е.И. Леонов. ФТТ **30**, 374 (1988).
- [17] T.V. Panchenko, N.A. Truseeva, Yu.G. Osetsky. Ferroelectrics **129**, 113 (1992).