

Центры окраски в кристаллах молибдата свинца

© Т.М. Бочкова, М.Д. Волнянский, Д.М. Волнянский, В.С. Щетинкин

Днепропетровский национальный университет,
49050 Днепропетровск, Украина

E-mail: mdvoln@ff.dsu.dp.ua

(Поступила в Редакцию 20 февраля 2002 г.
В окончательной редакции 6 июня 2002 г.)

Обсуждается формирование центров окраски в кристаллах PbMoO_4 , обусловленное нестехиометрическим соотношением компонентов в шихте, введением добавок BaO и V_2O_5 , высокотемпературным отжигом кристаллов и облучением ультрафиолетовым светом. Идентифицированы полосы дополнительного оптического поглощения. Показано, что фотохромизм кристаллов связан с перезарядкой центров $\text{Pb}^{2+} + \text{Mo}^{6+} \leftrightarrow \text{Pb}^{3+} + \text{Mo}^{5+}$.

Молибдат свинца (PbMoO_4) — широко известный акустооптический материал со структурой шеелита. Желтоватый цвет кристаллов, выращенных в атмосфере воздуха, и наличие фотохромного эффекта в кристаллах, обесцвеченных отжигом при низком парциальном давлении кислорода, препятствует использованию PbMoO_4 в оптическом приборостроении. Проблема устранения этих явлений связана как с усовершенствованием процедуры выращивания кристаллов [1–4], так и с выяснением природы дефектов, вызывающих основные полосы поглощения света в оптических спектрах PbMoO_4 . Ранее в литературе обсуждались оптические свойства и перенос носителей заряда в молибдате свинца [5–10], высказывались различные предположения о структуре центров окраски, однако до сих пор не существует однозначного мнения по этому вопросу.

Известно, что соединения шеелитоподобной структуры имеют вакансионное разупорядочение из-за нарушения стехиометрии и обмена с кислородом окружающей атмосферы. Существует предположение, что PbMoO_4 имеет дефицит ионов молибдена вследствие более высокой упругости паров MoO_3 , нежели PbO , и большей подвижности ионов молибдена [5,6]. В то же время некоторые свойства PbMoO_4 объясняются, напротив, недостатком свинца в кристаллической решетке [7].

В данной работе предпринята попытка проанализировать с единой точки зрения ряд экспериментов по изучению влияния легирующих примесей и отклонения основных компонентов от стехиометрии, облучения ультрафиолетовым светом и высокотемпературного отжига в атмосфере воздуха на формирование центров окраски в монокристаллах PbMoO_4 .

1. Эксперимент

Кристаллы PbMoO_4 выращивались по методу Чохральского в атмосфере воздуха в платиновых тиглях. В качестве исходных материалов использованы оксиды MoO_3 и PbO марки „осч“, взятые как в стехиометрическом соотношении, так и с отклонениями от стехиометрии в сторону избытка молибдена до 1.5 mol.%.

В качестве легирующих добавок использовались оксиды BaO и V_2O_5 в количествах до 1 wt.%. Отжиг кристаллов проводился в муфельной печи при температуре 1175 К в атмосфере воздуха. Для облучения образцов УФ-светом использовалась ртутная лампа мощностью 200 W с фильтром водного раствора CuSO_4 . Спектры оптического пропускания измерялись спектрофотометром „Specord M-40“ при комнатной температуре.

2. Результаты и обсуждение

Кристаллы PbMoO_4 , выращенные нами по методу Чохральского из шихты с различным соотношением компонентов от 50 mol.% $\text{MoO}_3 + 50$ mol.% PbO до 51.5 mol.% $\text{MoO}_3 + 48.5$ mol.% PbO , имели светло-желтый оттенок и окрашивались ультрафиолетовым светом при комнатной температуре (рис. 1). В оптических спектрах видимого диапазона после облучения появляются три широкие полосы поглощения с максимумами при 25 100, 23 000 и 17 300 cm^{-1} (390, 435 и 580 nm). Назовем их *A*, *B* и *C* соответственно. Фотохромный эффект является обратимым: отжиг при 625 К возвращает кристаллы в исходное состояние.

Заметного влияния избыточного количества молибдена на величину фотоиндуцированного поглощения не было обнаружено, однако сами исходные спектры для кристаллов с различным содержанием MoO_3 и PbO отличаются друг от друга. На рис. 1 приведены спектры оптического пропускания кристаллов, выращенных из шихты стехиометрического состава и из шихты с максимальным отклонением от стехиометрии. Как видно из кривых разности спектров, избыток молибдена приводит к появлению дополнительного поглощения света в области полос *B* и *C*.

Высокотемпературный отжиг на воздухе при 1175 К всех исследованных кристаллов с различным соотношением MoO_3 и PbO приводит к появлению значительного поглощения света в области полосы *B* и просветлению в области полосы *C* (рис. 2). Для кристаллов с небольшим избытком MoO_3 заметно также уменьшение поглощения в области полосы *A*.

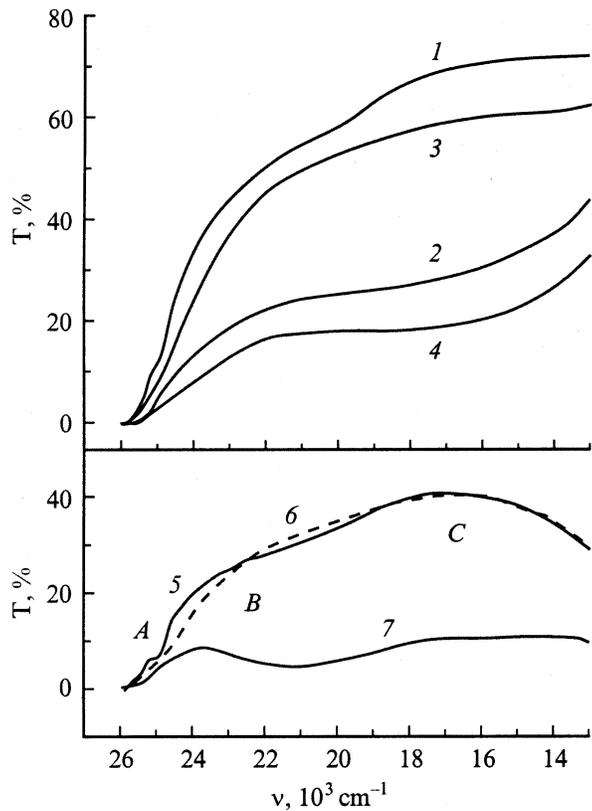


Рис. 1. Оптическое пропускание кристаллов PbMoO_4 , выращенных из шихты стехиометрического состава (1, 2) и состава 51.5 mol.% MoO_3 +48.5 mol.% PbO_3 (3, 4): 1, 3 — после отжига 950 К; 2, 4 — после УФ-облучения. 5–7 — кривые разности спектров: 5 = 1 – 2; 6 = 3 – 4; 7 = 1 – 3. Толщина образцов 10.2 mm.

Ранее в работах [5,8] сообщалось о термообработке кристаллов PbMoO_4 в различных средах с целью повлиять на термодинамическую активность ионов Mo и Pb и создать образцы с разными видами дефектов, обусловленными нестехиометрическим соотношением компонентов.

На основании изучения электропроводности отожженных образцов PbMoO_4 авторами [5] сделан вывод о том, что в исходных „стехиометрических“ кристаллах имеется разупорядочение типа Френкеля в Mo-подрешетке вследствие дефицита MoO_3 . Окраска кристаллов обусловлена ассоциатами дырок с вакансиями Mo (Pb) или акцепторными дефектами замещения ионов Mo^{6+} ионами Pb^{2+} (Pb^{4+}). Изучение электро- и массопереноса в работе [6] тех же авторов позволило подтвердить предположения о взаимодействии (ассоциации) дефектов в подрешетке Mo и дырок, например, образование комплексов, включающих две вакансии Mo и одну дырку, либо вакансии молибдена и вакансии кислорода.

Есть и другие гипотезы о природе центров, ответственных за окрашивание PbMoO_4 . Так, в [9] предполагалось, что поглощение в области 435 nm (полоса B) вызвано наличием ионов Mn^{3+} . Однако в работе

Боллмана [8] было показано, что полоса поглощения B не связана с ионами группы железа. Боллман считает, что ее существование обусловлено центрами Pb^{3+} . Рассматривая при температурах 30, 80 и 300 К оптическое поглощение кристаллов PbMoO_4 , отожженных при температуре 1025 К и давлении $\text{O}_2 \leq 1.3 \text{ Pa}$ и затем подвергнутых рентгеновскому облучению, Боллман выделил еще две характерные полосы поглощения в видимом диапазоне (390 и 575 nm), которые он приписывает ионам Mo^{5+} .

Изучение процессов люминесценции в кристаллах PbMoO_4 , предпринятое в работе [10], привело авторов к заключению, что центром свечения в кристаллах является комплекс $\text{Pb}^{3+}\text{-MoO}_4^{3-}$ [10].

Анализ результатов наших экспериментов по влиянию нестехиометрии состава, высокотемпературного отжига на воздухе и фотохромного эффекта позволяет согласиться с предположениями, выдвинутыми в [8,10], приняв их в качестве базовой модели локальных центров в PbMoO_4 .

Дырочный парамагнитный центр Pb^{3+} (основное состояние $^2S_{1/2}$) многократно наблюдался в различных соединениях методом ЭПР. Так, в KCl:Pb и $\text{CaWO}_4:\text{Pb}$ исследованы центры Pb^{3+} , образование которых происходило под действием рентгеновского облу-

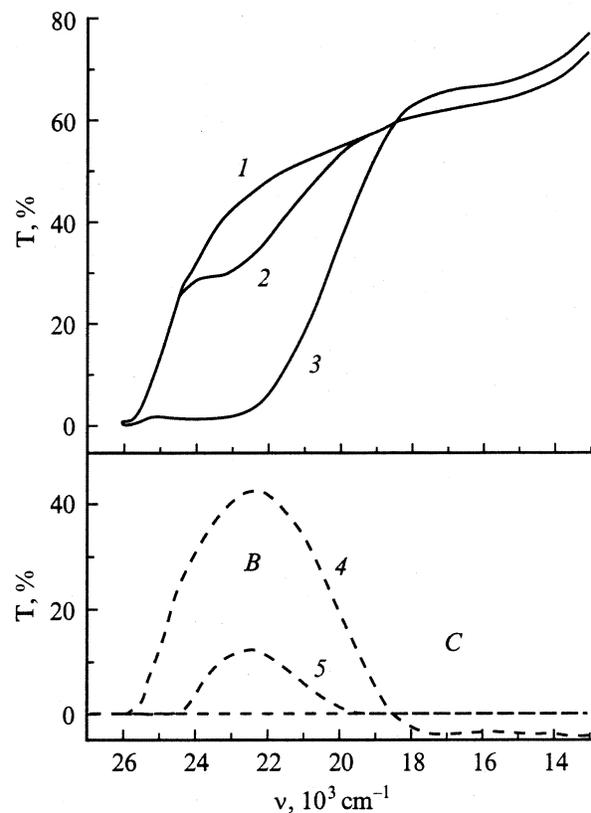


Рис. 2. Оптическое пропускание кристаллов PbMoO_4 , выращенных из шихты стехиометрического состава: 1 — исходный кристалл; 2 — после 7 часов отжига при 1200 К; 3 — после 87 часов отжига при 1200 К; 4, 5 — кривые разности спектров: 4 = 1 – 3; 5 = 1 – 2. Толщина образца 10.8 mm.

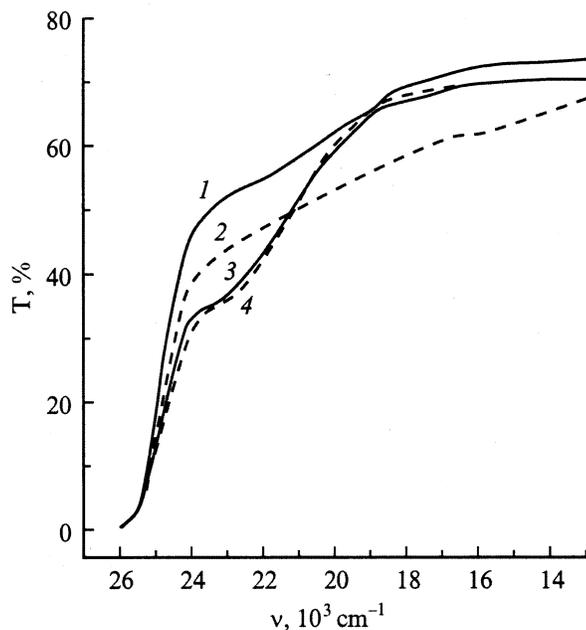
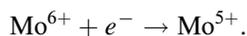


Рис. 3. Фотохромный эффект в кристаллах $\text{PbMoO}_4\text{-}1 \text{ wt.\%Ba}$ (1, 2) и $\text{PbMoO}_4\text{-}0.3 \text{ wt.\%Bi}$ (3, 4) до (1, 3) и после (2, 4) УФ-облучения. Толщина образцов 12.4 mm.

чения [11,12]. Идентификация центров подтверждается наличием сверхтонкого взаимодействия неспаренного $6s$ электрона иона Pb^{3+} с ядерным магнитным моментом изотопа ^{207}Pb (ядерный спин которого $I = 1/2$), а изучение суперсверхтонкого взаимодействия Pb^{3+} с лигандами свидетельствует о сильном влиянии ковалентных связей.

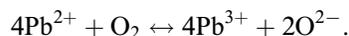
Центры Mo^{5+} в кристаллах PbMoO_4 также были зафиксированы методом ЭПР [13]. Полосы оптического поглощения, связанные с наличием ионов Mo^{5+} , могут носить как внутрицентровый характер, вызванный наличием незаполненной d -оболочки, так и быть обусловленными переносом заряда [14].

Итак, мы предполагаем, что отклонение от стехиометрии состава в сторону избытка MoO_3 приводит, во-первых, к уменьшению зарядового состояния части ионов Mo^{6+} согласно реакции, спонтанно происходящей в PbMoO_4 при выращивании кристаллов [13]



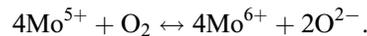
Это находит свое отражение в появлении полос поглощения света A и C . Во-вторых, избыток MoO_3 это одновременно дефицит PbO , который является причиной увеличения заряда части ионов свинца до Pb^{3+} и вызывает появление полосы B .

Высокотемпературный отжиг на воздухе может привести к образованию Pb^{3+} в соответствии с реакцией



В спектрах резко растет полоса поглощения B . В то же время интенсивность полос A и C падает. В работе [15] высказывалось предположение о том, что наличие кислородных вакансий в ближайшем окружении Mo^{6+} способ-

ствует захвату электрона и образованию центров Mo^{5+} в кристаллах шеелита. Вполне возможно, что при отжиге на воздухе концентрация кислородных вакансий, а следовательно, и ионов Mo^{5+} будет уменьшаться за счет взаимодействия с кислородом окружающей среды



Фотохромный эффект в рамках принятой модели может быть описан реакцией



что означает появление всех трех полос поглощения A , B и C после облучения образца УФ-светом.

Нами исследовано также оптическое пропускание кристаллов PbMoO_4 с добавками BaO и Bi_2O_3 . На основании близости значений ионных радиусов мы предполагаем, что ионы Ba^{2+} и Bi^{3+} будут изоморфно замещать Pb^{2+} в кристаллической решетке, причем Bi^{3+} будет играть роль центра Pb^{3+} . На рис. 3 приведены спектральные зависимости оптического пропускания кристаллов $\text{PbMoO}_4\text{-Ba}^{2+}$ и $\text{PbMoO}_4\text{-Bi}^{3+}$ до и после облучения УФ-светом.

Сравнивая фотохромный эффект в исходных и легированных барием кристаллах, можно видеть, что введение Ba^{2+} приводит к уменьшению фотоиндуцированного окрашивания. Очевидно, введение Ba^{2+} оказывает стабилизирующее действие на подрешетку свинца. В спектре легированных висмутом кристаллов имеется интенсивная полоса поглощения света в области $23\,000 \text{ cm}^{-1}$ (полоса B) и отсутствует фотохромизм. Это подтверждает справедливость выбранной модели центров окраски в кристаллах молибдата свинца.

Список литературы

- [1] N. Senguttuvan, S.M. Babu, R. Dhanasekaran. *Mat. Chem. Phys.* **49**, 2, 120 (1997).
- [2] H.C. Zeng, L.C. Lim, H. Kumagai, M. Hirano. *J. Cryst. Growth* **171**, 3, 493 (1997).
- [3] L.C. Lim, L.K. Tan, H.C. Zeng. *J. Cryst. Growth* **167**, 3, 686 (1996).
- [4] H.C. Zeng. *J. Cryst. Growth* **171**, 1, 136 (1997).
- [5] A.Ya. Neiman, A.A. Afanasiev, L.M. Feodorova, V.T. Gabrielian, Karagezian. *Phys. Stat. Sol. (a)* **83**, 153 (1984).
- [6] А.Я. Нейман, Л.М. Федорова, А.А. Афанасьев. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **23**, 5, 811 (1986).
- [7] W. van Loo. *J. Solid. State Chem.* **14**, 2, 359 (1975).
- [8] W. Ballmann. *Krist. techn.* **15**, 367 (1980).
- [9] H. Bernhardt. *Phys. Stat. Sol. (a)* **45**, 353 (1978).
- [10] W. van Loo. *Phys. Stat. Sol. (a)* **27**, 565 (1975); *Phys. Stat. Sol. (a)* **28**, 227 (1975).
- [11] D. Shoemaker, J.L. Kolopus. *Sol. State Commun.* **8**, 6, 435 (1970).
- [12] G. Born, A. Hofstaetter, A. Schermann. *Phys. Stat. Sol.* **87**, 1, 255 (1970).
- [13] Е.Г. Реут, А.И. Рыскин. *Оптика и спектроскопия* **35**, 5, 862 (1973).
- [14] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах.* Наука, М. (1976). 266 с.
- [15] G.H. Azerbayejani, A. Merlo. *Phys. Rev.* **137A**, 489 (1965).