

УДК 535.37

Н. Р. Агамалян, Э. С. Вартанян, Н. А. Гамбарян, Л. М. Казарян,
Р. Б. Костанян, Р. С. Микаелян, Р. К. Овсепян

Исследование условий образования центров рассеяния и
фотоактивных центров в кристаллах молибдата свинца

(Представлено академиком НАН Армении М. Л. Тер-Микаеляном 5/VII 1993)

Кристаллы молибдена свинца (PbMoO_4) нашли широкое применение в устройствах управления лазерным излучением. Несмотря на разработанность технологии его получения, наличие рассеивающих центров и подверженность фотохромизму ограничивают применение кристаллов PbMoO_4 . В настоящей работе рассматриваются причины, обуславливающие указанные недостатки и возможность их устранения.

Фотохромные свойства кристаллов молибдата свинца проявляются в увеличении поглощения кристалла под воздействием оптического излучения УФ диапазона. Наведенное изменение поглощения сохраняется около пяти лет и восстанавливается при нагревании кристалла выше 200°C . Дефекты, приводящие к возникновению центров рассеяния и фотоактивных центров, могут быть обусловлены нарушением стехиометрии кристаллов или неконтролируемыми примесями (¹⁻⁷). Поэтому во всех исследуемых образцах неконтролируемые примеси были сведены к минимуму очисткой исходных компонент до уровня обнаружения их атомно-абсорбционным анализом.

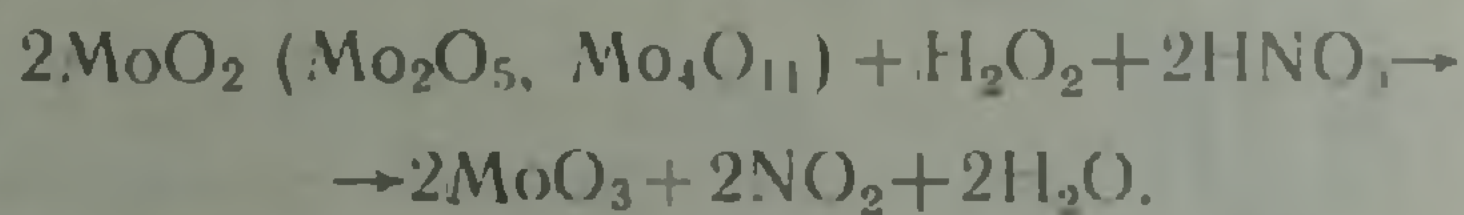
Образцы, выращенные из шихты, изготовленной керамическим или гидрометаллургическим способами (⁸), не проявили различий в спектральных и фотохромных свойствах. Кристаллы выращивались методом Чохральского. Скорости вытягивания кристалла из расплава и вращения составили 2 мм/ч и 30 об/мин, соответственно. Скорость охлаждения 50°C/ч . Ввиду чрезвычайной узости области гомогенности (⁹) в процессе синтеза или выращивания PbMoO_4 возможно включение в кристалл как фазы Pb_2MoO_5 , так и избытков Pb или Mo. Все включения приводят к рассеянию света в кристаллах из-за существенных различий в их коэффициентах преломления. Так, фаза Pb_2MoO_5 (пространственная группа $2/m-C_{2h}$) имеет показатели преломления $n_x = 2,183$, $n_y = 2,191$ и $n_z = 2,318$, а PbMoO_4 (пространственная группа $4/m-C_{4h}$) — $n_x = 2,481$ и $n_y = 2,33$ (¹⁰).

Для исключения такого рассеяния необходимо синтезирование шихты стехиометрического состава. Это достигалось избирательным растворением непрореагировавших окислов PbO и MoO₃ уксусной кислотой

(CH_3COOH), и аммиачной водой (NH_4OH), соответственно. Ни один из указанных растворителей не растворяет PbMoO_4 . На синтезированной таким образом шихты выращивались кристаллы с добавлением 1 мас. % MoO_3 , или 1 мас. % PbO .

Во всех выращенных по этой методике кристаллах наблюдались центры рассеяния. В кристаллах, выращенных с добавкой PbO , фотохромного эффекта не наблюдалось, а кристаллы, выращенные с добавкой MoO_3 и без добавок, обладали фотохромным эффектом. Наличие фотохромного эффекта в них, по-видимому, обусловлено избытком ионов Mo . Это возможно, если предположить наличие в шихте помимо MoO_3 других низковалентных окислов Mo (MoO_2 , Mo_2O_5 , Mo_4O_{11} и т. д.), которые не растворяются в NH_4OH и остаются в системе.

Поэтому в разработанной нами методике выращивания кристаллов молибдата свинца было осуществлено доокисление низковалентных окислов Mo до состояния MoO_3 азотной кислотой (HNO_3), перекисью водорода (H_2O_2) или их смесью. В последнем случае соотношение кислоты и перекиси водорода брали согласно реакции



Доокисленный до MoO_3 избыток Mo можно вывести из шихты, как указывалось выше, растворением в NH_4OH . Возможный избыток PbO из шихты выводится в виде водорастворимого нитрата свинца.

В кристаллах молибдата свинца, выращенных из шихты, изготовленной по предложенной методике, исследовался фотохромный эффект. Образцы для спектральных исследований представляли собой плоско-параллельные пластинки с оптической осью C , лежащей в плоскости образца. Поляризованные спектры пропускания регистрировались спектрофотометром Spesord M-40. В качестве источника УФ-излучения для наведения фотохромного эффекта использовалась ртутная лампа ДРШ-100 с набором фильтров. Плотность мощности на поверхности кристалла составляла $1,2 \text{ мВт/см}^2$, максимальное время засветки составляло 50 ч.

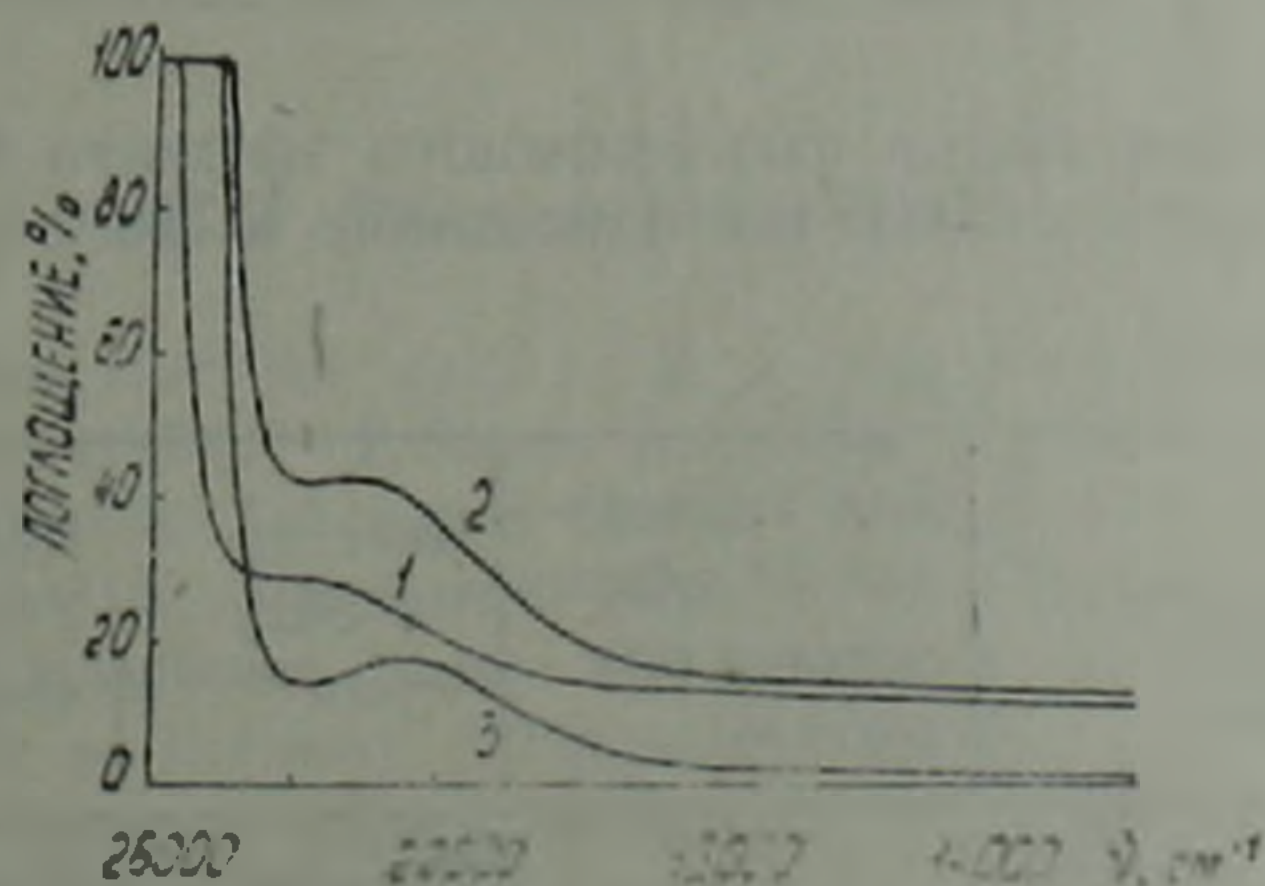


Рис. 1. Поляризационные π (1; $\lambda_{\text{max}}=426 \text{ нм}$) и σ (2; $\lambda_{\text{max}}=437 \text{ нм}$) спектры поглощения кристалла PbMoO_4 (кристалл № 1 в таблице). 3 — разностный между π и σ поляризационный спектр того же кристалла ($\lambda_{\text{max}}=450 \text{ нм}$)

На рис. 1 показаны поляризованные спектры поглощения кристаллов PbMoO_4 с 1 мас. % PbO . В кристаллах молибдата свинца, выращенных с добавкой PbO и имеющих характерный желтый цвет, в π (оптическая ось C параллельна вектору $\vec{E}$ световой волны) и σ (опти-

ская ось S перпендикулярна вектору E световой волны) поляризованных спектрах присутствует известная полоса поглощения, длина волны которой в максимуме составляет 437 нм в σ и 426 нм в π -спектрах. Под воздействием УФ-излучения эти кристаллы не изменяют своего цвета, оптической прозрачности и местоположения полосы поглощения.

Кристаллы молибдата свинца, выращенные с добавкой 1 мас. % MoO_3 , не имеют характерной полосы в области 430—450 нм и являются практически бесцветными, но после воздействия УФ-излучения ведут себя по-разному (таблица).

Кристаллы, которые выращены из компонент, подвергнутых обработке только азотной кислотой или только перекисью водорода, показывают равномерное уменьшение оптической прозрачности—в широкой спектральной области кристаллы чернеют (рис. 2). Те же кристаллы

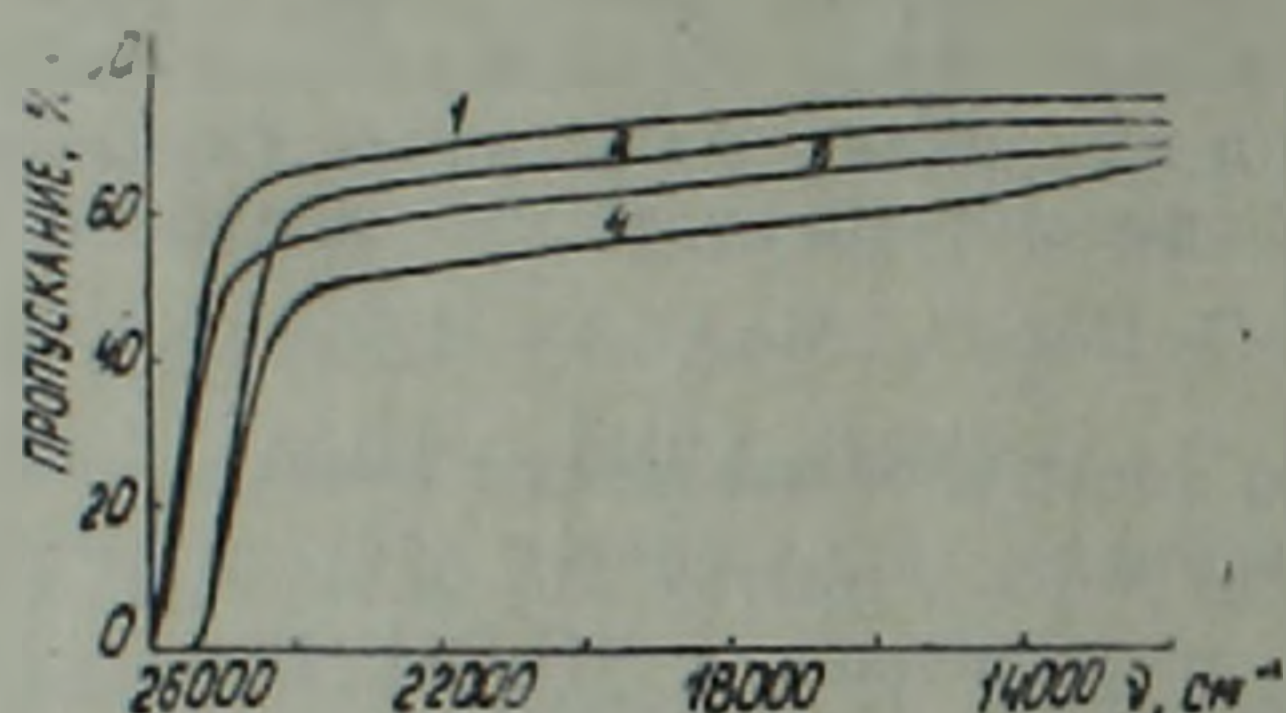


Рис. 2. Поляризационные π (1 и 3) и σ (2 и 4) спектры пропускания кристалла $PbMoO_4$ (кристалл № 2 в таблице) до (1 и 2) и после УФ облучения (50 ч).

молибдата свинца с добавкой 1 мас. % MoO_3 , которые выращены из компонент, подвергнутых обработке смесью азотной кислоты и перекиси водорода под воздействием УФ-излучения, не изменяют своей оптической прозрачности. После нагревания потемневших кристаллов молибдата свинца на воздухе выше $200^\circ C$ их оптическая прозрачность восстанавливается.

Результаты исследования фотохромного эффекта в кристаллах молибдата свинца, выращенных по описанной в работе методике, сведены в таблице.

N	Кристалл	Тип химической обработки окислов при синтезе	Цвет до УФ-облучения	Цвет после УФ-облучения	Рассеяние
1	$PbMoO_4$ 1 мас. % PbO	—	Желтый	Желтый	Есть
2	$PbMoO_4$ 1 мас. % MoO_3	HNO_3	Бесцветный	Черный	Есть
3	$PbMoO_4$ 1 мас. % MoO_3	H_2O_2	Бесцветный	Черный	Есть
4	$PbMoO_4$ 1 мас. % MoO_3	$HNO_3 + H_2O_2$	Бесцветный	Бесцветный	Есть
5	$PbMoO_4$	$HNO_3 + H_2O_2$	Бесцветный	Бесцветный	Нет

Из таблицы видно, что наилучший результат (отсутствие фотохромного эффекта) достигается при доокислении шихты смесью азотной кислоты и перекиси водорода.

Таким образом, можно утверждать, что:

фотохромными центрами являются дефекты, обусловленные низко-
валентными ионами молибдена в шихте, из которой выращивался крис-
тал $PbMoO_4$;

доокислением окислов молибдена до состояния MoO_3 и избиратель-
ным растворением избытков MoO_3 и PbO можно получить шихту, из
которой можно выращивать кристаллы $PbMoO_4$, не подверженные фо-
тохронизму и не обладающие центрами рассеяния.

Институт физических исследований
Национальной академии наук Армении

Ն. Ռ. ԱՂԱՄԱԼՅԱՆ, Է. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ի. Ա. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ,
Լ. Մ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ռ. Ս. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ, Ռ. Բ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ռ. Կ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Ֆոտոակտիվ և ցրման կենտրոնների առաջացման պայմանների հետազոտությունը կապարի մոլիբդատի բյուրեղներում

Աշխատանքում ուսումնասիրված են կապարի մոլիբդատի բյուրեղների
կիրառմանը խոչընդոտող այնպիսի դեֆեկտների առաջացման և նրանց վե-
րացման պայմանները, ինչպիսիք են ֆոտոակտիվ ու ցրման կենտրոնները:

Ցույց է տրված, որ, մասնավորապես, ֆոտոակտիվ կենտրոններ են հան-
դիսանում այն դեֆեկտները, որոնք պայմանավորված են բովախառնուրդում
ցածր վալենտականություՆ ունեցող մոլիբդենի օքսիդների առկայությամբ:

Առաջարկված է ստեխիոմետրիկ բաղադրությամբ բովախառնուրդ ստանա-
լու եղանակ՝ մոլիբդենի ցածր վալենտականություՆ ունեցող օքսիդների թթվե-
ցում մինչև MoO_3 վիճակը, այնուհետև հիմնական կոմպոնենտների ավելցու-
կի MoO_3 և PbO անջատումը՝ ընտրողական լուծման եղանակով:

Այս եղանակով ստացված բովախառնուրդն ապահովում է կապարի
մոլիբդատի բյուրեղների աճեցում՝ առանց ցրման ու ֆոտոակտիվ կենտրոն-
ների:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ H. J. Bernhard, Phys. stat. sol. (a), v. 45, p. 353. (1978). ² W. Van Loo, J. Solid
stat. chem., v. 14, p. 359 (1975). ³ T. Satou, A. Ohhara, N. Fuyii, e. a., J. Crystal Growth,
v. 24—25, p. 437 (1975). ⁴ S. Takano, S. Esashi, K. Mori, e. a., J. Crystal Growth,
v. 24—25, p. 411 (1974). ⁵ K. Scedharen, Pillat, M. A. Jityachen, J. Crystal Growth
v. 37, p. 287 (1977). ⁶ Z. Vesselinov, Krist. und Tech., B 12, s. K 36. (1977). ⁷ K. Savage,
J. Crystal Growth v. 21, p. 1 (1974). ⁸ Гидрометаллургия, М., 1978. ⁹ М. В. Мосо-
хоев, Ж. Г. Базарова, Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I—
IV групп, М., Наука, 1990. ¹⁰ Акустические кристаллы, М., Наука, 1982.