

УДК 535.346;535.37

ФИЗИКА

Н. Р. Агамалян, Р. Б. Костанин, М. Е. Певзнер

Спектральные исследования края фундаментального
поглощения молибдата свинца

(Представлено академиком АН Армянской ССР М. Л. Тер-Микаеляном 13/X 1989)

Интерес к кристаллам молибдата свинца связан с большим разнообразием физических свойств и широким практическим применением их в акусто-оптических устройствах. В связи с этим подробно исследовались диэлектрические свойства, фотопроводимость и люминесценция этого материала, однако оптическое поглощение его изучено недостаточно. Слабо исследована спектроскопия края фундаментального поглощения молибдата свинца, который смещен в длинноволновую область, по сравнению с другими молибдатами и вольфраматами со структурой шеелита ⁽¹⁾. Во всей полосе фундаментального поглощения ($\lambda > 250$ нм) молибдата свинца возбуждается с различной эффективностью зеленая люминесценция ⁽¹⁻³⁾. В той же области поглощения молибдата свинца возбуждается фотопроводимость. Спектральная зависимость сигнала фотопроводимости пропорциональна ходу спектральной зависимости возбуждения люминесценции во всей полосе фундаментального поглощения ⁽³⁻⁵⁾. В связи с этим представляет интерес спектроскопия края фундаментального поглощения этого соединения, установление центров и связанных с ними переходов, ответственных за формирование длинноволнового края собственного поглощения.

В настоящей работе объектами исследования являлись таблетированные образцы молибдата свинца, изготовленные по «керамической» технологии. Предварительно осуществляли синтез молибдата свинца в три стадии с промежуточными перетираньями в агатовой ступке при следующих режимах: 450—500 °С, 7—10 ч; 550—600° С и 700—800°С, 10 ч. Прессование таблеток из синтезированного вещества выполняли с этиловым спиртом в качестве связующей среды. Затем спрессованные таблетированные образцы спекали при постепенном ступенчатом нагреве с температурными остановками при 400—450° С в течение 2—3 ч для выжигания спирта и при 700—800° С в течение 10 ч. Спекание проводили на воздухе. Для предохранения образцов от закалки охлаждение осуществляли медленно. При синтезе вещества в качестве примеси добавлялись ионы переходных металлов в виде окислов Cr_2O_3 , V_2O_5 и CoO с содержанием 0,5; 1 и 5 мол. %. Спектры люминесценции измеряли «на отражение» при 77 К на монохроматоре МДР—3 с ФЭУ—100. Возбуждение осуществляли азотным лазером

($\lambda = 337,1$ нм). Спектры диффузного отражения регистрировались на спектрофотометре «Spesord M-40» с фотометрическим шаром.

Спектры диффузного отражения таблетированных образцов молибдата свинца показаны на рис. 1. Из рисунка видно, что все образцы имеют характерную для молибдата свинца полосу дополнительно-

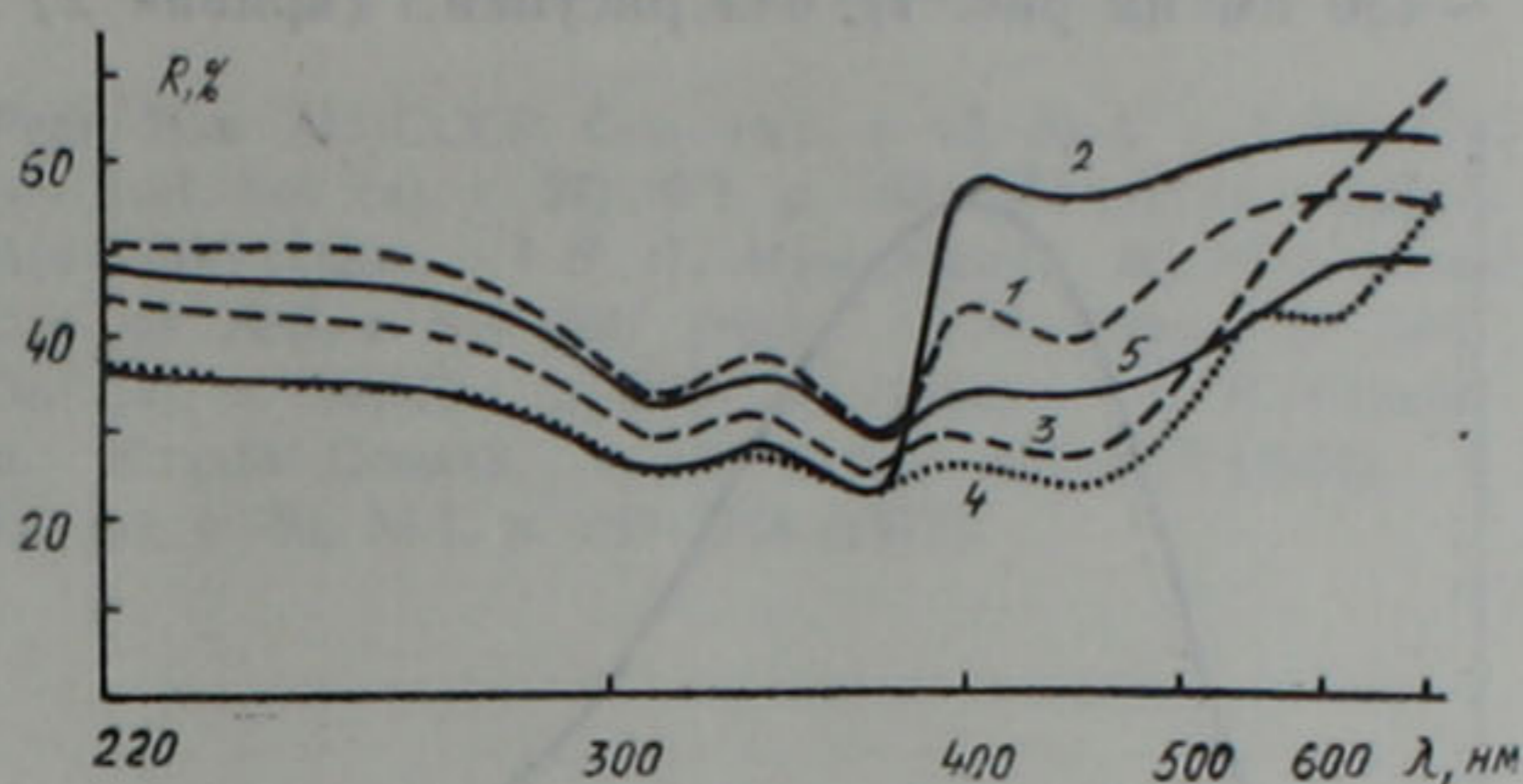


Рис. 2. Спектр зеленой люминесценции молибдата свинца с содержанием примеси 0,5 (1) и 1 мол. % CoO (2), 0,5 (3) и 5 мол. % Cr₂O₃ (4), 1 мол. % V₂O₅ (5)

го поглощения с максимумом вблизи 360 нм. Непосредственные измерения этой полосы из спектров пропускания кристаллов молибдата свинца невозможны из-за того, что она расположена в области фундаментального поглощения матрицы. Поэтому до сих пор экспериментальным свидетельством наличия дополнительного поглощения вблизи 360 нм в молибдате свинца служило резкое возрастание эффективности зеленого свечения при возбуждении люминесценции на этой длине волны, о чем свидетельствуют спектры возбуждения люминесценции в (1, 2), а также появление острого пика на этой же длине волны в спектральной зависимости сигнала фотопроводимости (4, 5). Помимо полосы дополнительного поглощения при ~ 360 нм в спектрах диффузного отражения наблюдается полоса вблизи 310 нм, также расположенная в области фундаментального поглощения молибдата свинца. Из рис. 1 видно, что на всех образцах молибдата свинца в видимой области спектра зарегистрировано известное поглощение с максимумом полосы ~ 430 нм. Эту полосу поглощения иногда связывают с наличием в молибдате свинца ионов Cr в качестве неконтролируемой примеси (6), а также с образованием дефектов (7). Специальное введение ионов хрома при синтезе молибдата свинца показало, что увеличение содержания ионов хрома в образце не приводит к существенному изменению интенсивности полосы поглощения при ~ 430 нм (рис. 1, кривые 3 и 4). В то же время увеличение содержания Cr₂O₃ от 0,5 до 5 мол. % приводит к возникновению полосы поглощения при ~ 590 нм, которую мы склонны приписать ионам Cr.

На всех исследуемых образцах молибдата свинца с различным содержанием примеси была возбуждена при 77 К зеленая люминесценция, характерный спектр которой представлен на рис. 2. Форма полосы люминесценции асимметричная, ширина ее на полувысоте составляет ~ 4300 см⁻¹, что близко к известным данным (2). Максимум по-

лосы для образцов молибдата свинца с различными примесями смещается в пределах от ~ 500 до ~ 540 нм. Возможно, такое смещение максимума полосы люминесценции связано с перепоглощением излучения на коротковолновом крыле полосы люминесценции, имеющем место в этой области спектра (широкие полосы поглощения с максимумом при ~ 430 нм на рис. 1). Из рисунка (кривая 2) видно, что

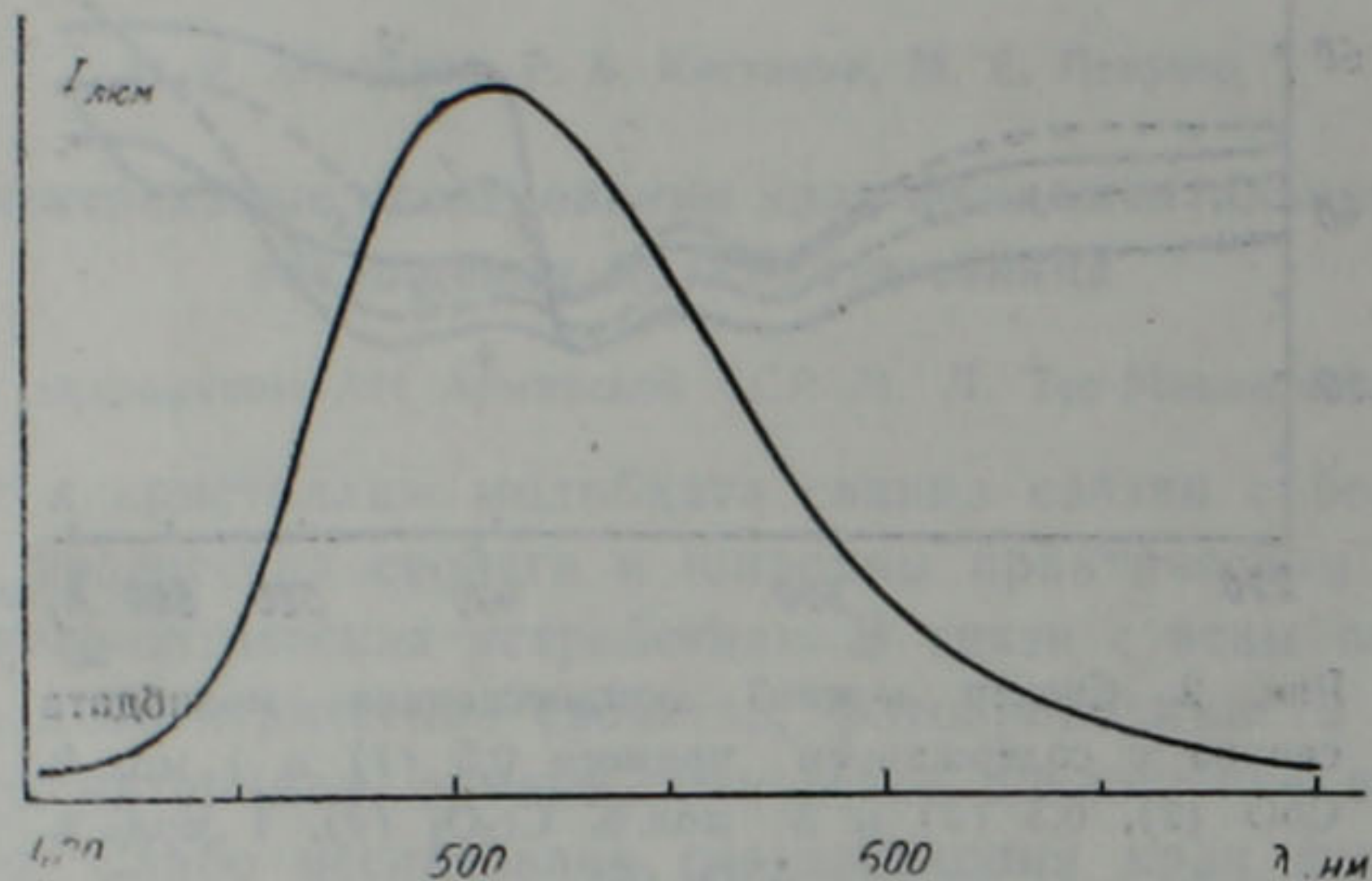


Рис. 2. Спектр зеленой люминесценции молибдата свинца с содержанием 1 мол. % CoO

наименьшее поглощение в этой области имеет образец молибдата свинца с содержанием 1 мол. % CoO . Именно этот образец имеет наиболее коротковолновой максимум полосы люминесценции (~ 500 нм). Наиболее длинноволновой максимум (~ 540 нм) имеет молибдат свинца с содержанием 0,5 мол. % Cr_2O_3 .

Таким образом, в результате проведенного спектроскопического изучения таблетированных образцов молибдата свинца зарегистрированы полосы дополнительного поглощения при ~ 310 и ~ 360 нм. Последняя считается ответственной за резкое возрастание эффективности возбуждения люминесценции и фотопроводимости. Показана возможность регистрации полос дополнительного поглощения молибдата свинца, лежащих в области фундаментального поглощения матрицы с помощью спектров диффузного отражения.

Институт физических исследований
Академии наук Армянской ССР

Ն. Ռ. ԱՂԱՄԱԼՏԱՆ, Ռ. Բ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Մ. Ե. ՊԵՎԶԵՆԲ

Կապարի մոլիբդատի հիմնադրար կլանման եզրի
սպեկտրալ ուսումնասիրությունները

Աշխատանքում բացահայտված է կապարի մոլիբդատի հիմնավոր կլանման տիրույթում ընկած երկու կլանման շերտ 360 և 310 նանոմետր ալիքների երկարության մոտակայքում: Յուրյց է տրված հիմնարար կլանման տիրույթում գտնվող լրացուցիչ շերտերի գրանցման հնարավորությունը դիֆու-

դիոն անդրադարձման սպեկտրների ուսումնասիրման միջոցով: 77 *K* ջերմաստիճանում, հաբանման նմուշների վրա դիտված է այդ միացութիանը յուրահատուկ կանաչ գույնի լյումինեսցենցիա:

ЛИТЕРАТУРА—ՆՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ *E. G. Peut*, Изв. АН СССР. Сер. физ., т. 43, № 6, с. 1186—1193 (1979). ² *W. Van Loo*, Phys. Stat. Sol. (a), v. 27, № 2, p. 565—574 (1975). ³ *E. G. Peut*, ФТТ, т. 23, № 8, с. 2514—2516 (1981). ⁴ *В. П. Мушинский, М. И. Караман, А. П. Макаренко*, ЖПС. т. 48, № 5, с. 839—841 (1988). ⁵ *M. Böhm, O. Erb, A. Scharmann*, Phys. Stat. Sol. (a), v. 84, № 1, p. 291—299 (1984). ⁶ *I. P. Parant, G. Villela, D. Gourler, et al.* Crystal Growth., v. 52, № 2, p. 576—579 (1981). ⁷ *Nj. Bernhardt*, Phys. Stat. Sol. (a), v. 40, № 1, p. 257—264 (1977).