

держание фуллеренов в породе гораздо выше, что связано с неполной экстракцией фуллеренов в результате проведенных в данной работе обработок, и, таким образом, может быть согласовано с результатами работы [2].

Исследования однозначно свидетельствуют в пользу наличия естественных фуллеренов C60 и C70 в шунгитовой породе. Для дальнейших исследований интерес представляют уточненная количественная оценка их содержания в шунгите (в том числе разных месторождений), а также обнаружение в них фуллеренов больших масс.

Работа проводилась в рамках программы Фонда интеллектуально-го сотрудничества «Фуллерены и атомные кластеры», поддержанной Министерством науки и технической политики Российской Федерации.

### Список литературы

- [1] Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R. // Science. 1992. V. 257. P. 215–217.
- [2] Холодkevич С.В., Бекренев А.В., Донченко В.К., Доморощенков В.И., Коньков О.И., Поборчий В.В., Теруков Е.И., Трапезникова И.Н. // ДАН РФ. 1993. Т. 330. № 3. С. 340–341.
- [3] Gugel A., Mullen K. // J. Chromatography. 1993. V. 628. P. 23–29.
- [4] Kroto H., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.

Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
1 апреля 1994 г.

УДК 537.311.322

© Физика твердого тела, том 36, № 10, 1994  
Solid State Physics, vol. 36, N 10, 1994

## ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_{2x}(\text{WO}_4)_{2(1-x)}$

*Ш.М. Эфендиев, Н.Г. Дарвишов, Е.Ю. Боброва*

В последние годы широкое распространение получили различные оптоэлектронные устройства, принцип действия которых основан на использовании акустооптических и люминесцентных свойств кристаллов типа шеелита [1–5]. Известно большое количество публикаций, посвященных исследованию люминесценции в шеелитах, причем наиболее детально изучены вольфраматы и молибдаты свинца и их твердые растворы [2–7].

В настоящей работе изучена фотолюминесценция (ФЛ) в новых кристаллах со структурой шеелита — натрий-висмутовых молибдатах и вольфраматах и их твердых растворах  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_{2x}(\text{WO}_4)_{2(1-x)}$ . Крайние составы  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  имеют кристаллическую структуру шеелита (симметрия  $C_{4h}^6$ ,  $Z = 4$ ). Смешанные кристаллы данных соединений образуются при любых  $x$ . Нами исследованы образцы с  $x = 0, 0.01, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ . Спектры ФЛ исследовались на экспериментальной установке с использованием модуляционной техники [7].

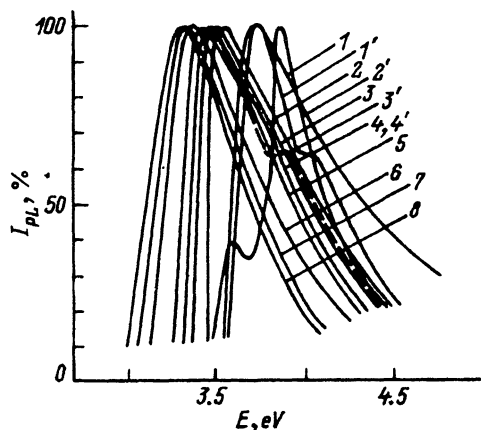


Рис. 1. Спектры возбуждения фотолюминесценции твердых растворов  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2x(\text{WO}_4)_{2(1-x)}$  в зависимости от состава при 80 К.

$x = 0(1')$ ,  $0.01(2')$ ,  $0.1(3')$ ,  $0.2(4')$  для  $\lambda_{\text{max}}^{\text{lum}} = 458 \text{ nm}$ ,  $x = 0(1)$ ,  $0.01(2)$ ,  $0.1(3)$ ,  $0.2(4)$ ,  $0.3(5)$ ,  $0.5(6)$ ,  $0.7(7)$ ,  $1.0(8)$  для  $\lambda_{\text{max}}^{\text{lum}} = 580 \text{ nm}$ .

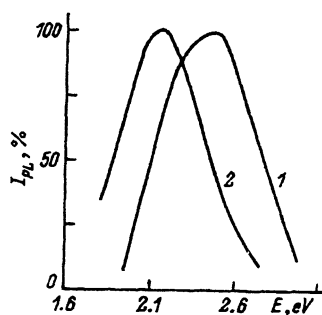


Рис. 2. Спектры голубой и зеленой люминесценции твердых растворов  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2x(\text{WO}_4)_{2(1-x)}$  в зависимости от их состава при 80 К.

1 — голубая ФЛ при возбуждении с длиной волны излучения в интервале от 290 до 320 нм; 2 — зеленая ФЛ при возбуждении с длиной волны излучения в интервале от 332 до 380 нм.

Полученные спектры возбуждения и люминесценции для чистых натрий-висмутовых молибдатов и вольфраматов аналогичны спектрам, приведенным в [2-7]: в  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  наблюдаются две полосы люминесценции — голубая и зеленая, в то время как в  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$  наблюдается только одна зеленая полоса. В твердых растворах данных соединений  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2x(\text{WO}_4)_{2(1-x)}$  с увеличением компоненты  $x$  интенсивность возбуждения голубого излучения ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{lum}} = 458 \text{ nm}$ ) уменьшается и при  $x = 0.1$  полностью исчезает (рис. 1). Интенсивность же возбуждения зеленого излучения ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{lum}} = 580 \text{ nm}$ ) практически не зависит от состава, но поляризация его уменьшается, и при  $x = 0.1$  излучение становится неполяризованным. С изменением состава максимум спектра возбуждения, соответствующего зеленому излучению, смещается в сторону меньших энергий от 3.73 eV в  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  до 3.31 eV в  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$  (рис. 1).

Независимо от состава твердых растворов положение максимума и полуширина зеленой люминесценции на уровне 50% от максимума практически не меняются ( $E_m = 2.2$ ,  $\Delta E_{1/2} = 0.46 \text{ eV}$ ) (рис. 2). С изменением состава образца температура гашения зеленой люминесценции в твердом растворе плавно изменяется в интервале температур от 230 до 160 К, соответствующих температурам гашения чистых  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ . Уменьшение температуры лишь незначительно смещает максимум ФЛ в сторону коротких длин волн. Характер температурного гашения ФЛ существенно не зависит от спектрального состава возбуждающего света, а температурная зависимость интенсивности ФЛ подчиняется закону Мотта

$$\eta = 1/[1 + C \exp(-\Delta E/kT)],$$

где  $\eta$  — квантовый выход ФЛ. Энергия активации  $\Delta E$  процесса тушения ФЛ, оцененная по формуле Мотта, в зависимости от состава кристалла изменяется от 0.15 до 0.10 eV. Спад ФЛ со временем также представляет экспоненту, постоянная которой в зависимости от состава образца изменяется от 12 до 17  $\mu$ s. Увеличение температуры уменьшает наблюдаемые времена затухания.

Процессы поглощения и излучения в кристаллах типа шеелита объясняются в рамках теории молекулярных орбиталей ионных групп  $\text{MeO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$ ) [8,9]. Принятые в литературе четырехуровневые и другие энергетические схемы молекулярных орбиталей данных ионных групп применены в основном для объяснения явлений поглощения и излучения во многих кристаллах типа шеелита [3-6,8-11]. Результаты настоящей, а также других работ позволяют сделать заключение об автолокализации электронных возбуждений для зеленой ФЛ в шеелитоподобных кристаллах [5,8,12]. На это указывает также наличие экспоненциального «хвоста» поглощения в данных соединениях с характеристической постоянной  $\sigma \leq 1$ . Как известно, при теоретическом обосновании правила Урбаха [13] условие  $\sigma \leq 1$  принимается обычно в качестве критерия автолокализации экситонов. Для оксидов более вероятным представляется самозахват электронов, если состояние их зоны проводимости имеет смешанный  $s$ - и  $d$ -характер, что является справедливым также для кристаллов типа шеелита [3,9].

Быстрое затухание спектра возбуждения голубой ФЛ (рис. 1) указывает как на доминирующую роль молекулярных ионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  в процессах излучения исследуемых твердых растворов, так и на вероятность того, что не все ионы  $\text{WO}_4^{2-}$  принимают активное участие в процессах излучения. По-видимому, увеличение доли  $(\text{MoO}_4^{2-})_x$  в исследуемом твердом растворе приводит к увеличению скорости переноса энергии из голубого центра в зеленый центр излучения без температурной активации. Различие в поведении термического гашения зеленой ФЛ в зависимости от состава кристаллов может быть объяснено делокализацией электронов и увеличением в них степени фотопроводимости. И наконец, плавное смещение максимума спектра возбуждения зеленой люминесценции в зависимости от состава указывает на непрерывное изменение края оптического поглощения изучаемых твердых растворов, что говорит о непрерывном характере перестройки их решетки при замещении в ней Mo на W. Аналогичное явление наблюдается и при исследовании колебательных спектров твердых растворов шеелитов [9,14].

#### Список литературы

- [1] Pinnow D.A., Uitert L.G., Wanner A.W., Bonner W.A. // Appl. Phys. Lett. 1969. V. 15. P. 83-86.
- [2] Авакянц Л.П., Бондаренко В.С., Киселев Д.Ф., Молодцов В.В., Чкалов В.В., Фирсова М.М. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 2. С. 617.
- [3] Van Loo W. // Phys. Stat. Sol. (a). 1975. V. 27. P. 565-574; V. 28. P. 227-235.
- [4] Groenik J.A., Blasse G. // J. Sol. St. Chem. 1980. V. 32. P. 9-20.
- [5] Реут Е. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2514-2516; Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 6. С. 1186-1192.
- [6] Bollman W. // Kristall und Technik. 1980. Bd 15. S. 367-375.
- [7] Efendiev Sh., Darvishov N., Gabrielyan V. // Phys. Stat. Sol. (a). 1984. V. 86. N 2. P. K105-108.

- [8] Kebaocioglu R., Müller A. // Chem. Phys. Lett. 1971. V. 8. P. 59–62.  
 [9] Treedaway M.J., Powel R.C. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 4003–4011.  
 [10] Grasser R., Pitt E., Scharmann A., Zimmerer G. // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 69. P. 359–368.  
 [11] Bernhardt H.J. // Phys. Stat. Sol. (a). 1977. V. 40. P. 257.  
 [12] Born G., Hofstaetter A., Scharmann A., Schwarz G. // J. Luminescence. 1970. V. 54. P. 641.  
 [13] Kurik V.M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1971. V. 8. P. 9–45.  
 [14] Нагиев В.М., Эфендиев Ш.М., Дарвишов Н.Г., Мельник Н.Н. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 9. С. 2872–2874.

Бакинский государственный  
 университет им.М.Э.Расулзаде

Поступило в Редакцию  
 15 апреля 1994 г.

© Физика твердого тела, том 36, № 10, 1994  
 Solid State Physics, vol. 36, N 10, 1994

## УМЕНЬШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ЖЕСТКОСТИ МАЛОУГЛОВЫХ ГРАНИЦ ВБЛИЗИ ТОЧЕК ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

*Д.А.Лисаченко*

В ряде работ [1,2] была установлена неустойчивость конфигурации ряда простейших элементов дефектного ансамбля кристалла и выявлена возможность самопроизвольной перестройки дефектного ансамбля вследствие «одевания» дислокаций «шубами» новой фазы вблизи точек фазовых переходов. В частности, рассматривалась на полукачественном уровне возможность распада малоугловых границ на отдельные дислокации [2]. В настоящем сообщении приводятся результаты численного моделирования этого процесса.

Постановка задачи и описание модели были даны в [2], поэтому здесь мы лишь кратко их напомним. Малоугловая граница в кристалле моделируется стенкой краевых дислокаций. В случае стрикционной связи параметра порядка с упругой дилатацией при фазовом переходе первого рода форма зародышей новой фазы вдоль дислокаций будет повторять форму областей кристалла с соответствующими значениями локальной температуры фазового перехода, зависящей от локальной деформации. Уравнение межфазной границы вблизи невозмущенной малоугловой границы имеет вид

$$1 = k\rho(T) \sin(ky) / (\operatorname{ch}(kx) - \cos(ky)),$$

где

$$k = 2\pi/h, \quad \rho(T) = bf(T)/\varepsilon, \quad f(T) = q\varepsilon / (6\alpha(T - T_*)),$$

$\rho(T)$  — радиус шубы на изолированной дислокации,  $h$  — расстояние между дислокациями в малоугловых границах,  $f(T)$  — параметр перенормировки линейной энергии дислокации при фазовом переходе,  $\alpha$  — параметр в разложении Ландау,  $q$  — стрикционный модуль,  $\varepsilon$  — однородная дилатация фазового перехода,  $b$  — вектор Бюргерса.