

следнего, но не устраняет сомнения в том, что изовалентное замещение иона Al^{3+} на Fe^{3+} может привести к столь сильному искажению октаэдра молекул воды, окружающих ион металла.

Для объяснения поведения параметра начального расщепления D при воздействии на кристалл $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ осевого и всестороннего давления, по-видимому, недостаточно ограничиваться вкладом только лигандов первой координационной сферы. Вторая координационная сфера иона металла образована двенадцатью ионами Cl^- , которые представляют собой сильно искаженный кубооктаэдр. Возможно, второе окружение вносит определяющий вклад в анизотропию спектра ЭПР, которая в данном случае описывается параметром начального расщепления D .

Л и т е р а т у р а

- [1] Васюков В. Н., Лукин С. Н. ФТТ, 1983, т. 25, № 10, с. 3151—3153.
- [2] Васюков В. Н., Лукин С. Н. ФТТ, 1985, т. 27, № 7, с. 1947—1952.
- [3] Васюков В. Н., Лукин С. Н. ЖСХ, 1984, т. 25, № 6, с. 62—65.
- [4] Andress K. R., Carpenter C. Z. *Crist.*, 1934, vol. 87A, N 6, p. 446—463.
- [5] Гатаулин О. Ф., Зарипов М. М., Рыжманов Ю. М. ФТТ, 1979, т. 21, № 12, с. 3588—3592.
- [6] Нейло Г. Н., Прохоров А. Д., Цинцадзе Г. А. ЖЭТФ, 1977, т. 72, № 3, с. 1081—1086.
- [7] Ицкевич Е. С. ПТЭ, 1963, № 4, с. 148—151.
- [8] Wong E. Y. *J. Chem. Phys.*, 1960, vol. 32, p. 598—603.

Донецкий физико-технический
институт АН УССР
Донецк

Поступило в Редакцию
30 декабря 1987 г.
В окончательной редакции
8 февраля 1988 г.

УДК 535.317.1

Физика твердого тела, том 30, в. 6, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 6, 1988

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ И ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ $RbAg_4I_5$

С. И. Бредихин, Н. Н. Ковалева, Н. В. Личкова, И. Ш. Хасанов

В последнее время пристальное внимание широкого круга исследователей привлекли к себе суперионные проводники, обладающие аномально высокой ионной проводимостью при сравнительно низких температурах [1]. В последнее время в связи с появлением монокристаллических образцов начались исследования их оптических характеристик с целью изучения электронной подсистемы в этих кристаллах [2-4]. Целью настоящей работы явилось изучение влияния ионной имплантации на спектры фотолюминесценции и поглощения кристаллов $RbAg_4I_5$. Исследования проводились на поликристаллических образцах $RbAg_4I_5$, выращенных из расплава методом зонной плавки [5]. Имплантация образцов проводилась на ускорителе УПД-200 ИФТТ АН СССР положительно заряженными ионами благородных газов Kr^+ и Ne^+ при комнатной температуре. Доза облучения изменялась от 10^{14} до 10^{15} см⁻², энергия имплантирующих ионов равнялась 160—180 кэВ.

При имплантации поверхность образцов приобретала окраску красно-оранжевого цвета, похожую на окраску образцов $RbAg_4I_5$, аддитивно окрашенных в парах иода [4, 6, 7]. Существенным отличием этих окрасок было то, что процесс аддитивного окрашивания иодом обратим и образец при комнатной температуре обесцвечивается за время порядка

10 часов, в то время как окраска, возникающая при ионной имплантации, являлась устойчивой.

Для исследования параметров центров окраски были изучены спектры поглощения в интервале температур от 10 до 300 К. Толщина исследуемых кристаллов составляла 0.1—0.3 мм. Спектры поглощения, связанные с центрами окрасок, получались вычитанием спектров поглощения ионно-имплантированного и чистого образца RbAg_4I_5 . Оказалось, что при понижении температуры край фундаментального поглощения смещается в коротковолновую область, в то время как полуширина и положение максимума полосы поглощения, связанной с центрами окрасок, практически не зависят от температуры. Из рис. 1 видно, что при $T=10$ К полоса поглощения имеет полуширину $\Delta E \approx 0.88$ эВ и максимум при $E_0 \approx 2.5$ эВ. Проведенные измерения показали, что параметры полосы поглощения

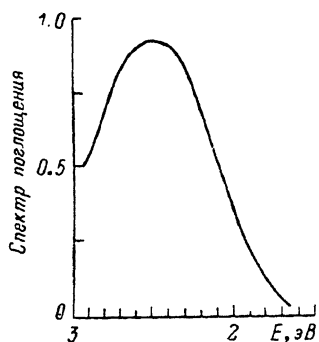


Рис. 1. Спектр поглощения имплантированного ионами K^+ кристалла RbAg_4I_5 .

$T=10$ К, $D \approx 10^{14}$ см $^{-2}$, $E=160$ кэВ.

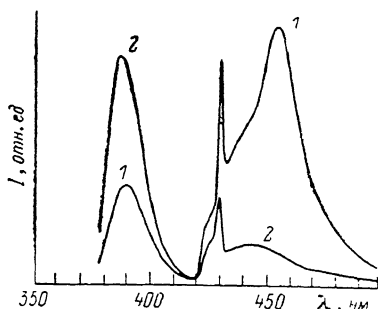


Рис. 2. Влияние ионной имплантации на фотолюминесценцию γ -фазы RbAg_4I_5 .

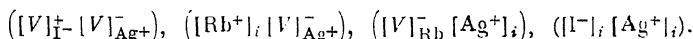
1 — спектр ФЛ исходного кристалла, 2 — имплантированного ионами K^+ , $D \approx 10^{14}$ см $^{-2}$. $T \approx 5$ К.

практически не меняются при фазовых переходах кристаллов RbAg_4I_5 . Таким образом, центры окрасок, ответственные за эту полосу поглощения, не чувствительны к степени разупорядочения катионной подрешетки. Следовательно, в состав этих центров окраски входят дефекты «жесткой» подрешетки кристалла RbAg_4I_5 .

Исследования фотолюминесценции низкотемпературной γ -фазы ионно-имплантированных кристаллов RbAg_4I_5 показали неоднозначность влияния облучения на форму спектров. Оказалось, что отношение интенсивностей двух основных полос ($\lambda_{\text{ФЛ1}}=390$ нм и $\lambda_{\text{ФЛ2}}=455$ нм) в спектре фотолюминесценции $I_{\text{ФЛ1}}/I_{\text{ФЛ2}}$ в одних случаях увеличивалось, а в других уменьшалось. На рис. 2 в качестве иллюстрации случая первого типа приводятся спектры фотолюминесценции исходного образца (кривая 1) и ионно-имплантированного (кривая 2). В соответствии с проведенными исследованиями по влиянию аддитивного окрашивания иодом на фотолюминесценцию кристаллов RbAg_4I_5 [4] можно заключить, что в первых случаях имплантация приводит к относительному увеличению концентрации центров, содержащих вакансии катионов серебра, а в других случаях происходит увеличение относительной концентрации центров, в состав которых входят межузельные катионы серебра.

Рассмотрим некоторые из возможных механизмов образования оптически активных центров при ионной имплантации суперионных кристаллов RbAg_4I_5 . Поскольку дефекты образуются в узком приповерхностном слое ~ 1000 Å, локальные изменения стехиометрии катионов серебра должны быстро релаксировать вследствие мобильности серебряной подрешетки в α -фазе кристалла RbAg_4I_5 . В то же время в «жесткой» подрешетке кристалла RbAg_4I_5 при ионной имплантации возникают вакансии и межузлия ионов Rb^+ и I^- . Из-за малой концентрации свободных носителей в исследуемых кристаллах ($\sigma_s \approx 10^{-8}$ (Ом·см) $^{-1}$), электроны и дырки

не могут скомпенсировать локальные заряды, связанные с вакансиями и межузельными ионами. Поэтому это экранирование осуществляется благодаря высокой ионной проводимости этих кристаллов ($\sigma \sim 0.3$ (Ом·см)⁻¹). Происходит миграция катионов серебра к вакансиям рубидия $[V]_{\text{Rb}^+}^-$ и межузельным ионам иода $[I^-]_i^-$ и возникновение вакансий катионов серебра вблизи межузельных ионов рубидия $[\text{Rb}^+]_i$ и вакансий иода $[V]_i^-$. При этом в кристалле возникают комплексы типа



Изменение концентрации центров люминесценции в результате ионной имплантации образцов RbAg_4I_5 , по-видимому, свидетельствует в пользу того, что часть этих комплексов как раз и может являться центрами, ответственными за люминесценцию низкотемпературной γ -фазы кристалла RbAg_4I_5 .

Л и т е р а т у р а

- [1] *Boyce J. B., Huberman B. A.* Phys. Lett. C, 1979, vol. 51, N 4, p. 189—265.
- [2] *Bauer R. S., Huberman B. A.* Phys. Rev. B, 1976, vol. 13, N 8, p. 3344—3349.
- [3] *Афанасьев М. М., Гоффман В. Г., Компан М. Е.* ЖЭТФ, 1983, т. 84, № 4, с. 1310—1318.
- [4] *Бредилин С. И., Ковалева И. И., Личкова И. В.* ФТТ, 1986, т. 28, № 9, с. 2813—2818.
- [5] *Загороднев В. Н., Корнеев Ю. В., Личкова И. В.* Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1981, т. 17, № 9, с. 1699—1701.
- [6] *Гоффман В. Г., Укше Е. А.* Электрохимия, 1981, т. 17, № 9, с. 1402—1404.
- [7] *Андреев В. Н., Гоффман В. Г.* ФТТ, 1983, т. 25, № 11, с. 3480—3482.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
24 ноября 1986 г.
В окончательной редакции
11 февраля 1988 г.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ЦЕПОЧЕЧНЫХ МОЛЕКУЛ

Л. А. Фишбейн

1. Вопрос о пространственном упорядочении любой молекулярной структуры является одним из важнейших при исследовании ее физических свойств. Чаще всего данные об упорядочении берутся из эксперимента и являются исходным пунктом теоретического анализа. С другой стороны, в ряде теоретических работ [1-5] на основании различных молекулярно-статистических подходов численным образом были рассчитаны пространственные зависимости упорядочения некоторых модельных систем. В статье на основании модифицированного выражения для свободной энергии, предложенного в [1], ищется аналитический вид пространственной зависимости параметра порядка S_i^n , i -сегмента углеводородной цепочки длиной n , образующей бислойную структуру.

2. Запишем выражение для свободной энергии F , добавляя член $-P \sum_{i=1}^n S_i^n$, соответствующий межбислойному взаимодействию молекул. Тогда

$$F = (A/2 - (B/3)Q + (C/4)Q^2)Q^2 - \omega QS_1^n - \omega \sum_{i=1}^{n-1} S_i^n S_{i+1}^n + (W/2) \sum_{i=1}^n (S_i^n)^2 - P \sum_{i=1}^n S_i^n, \quad (1)$$