

- [4] Филиппов Б.Н. Поверхностные спиновые и магнитоупругие волны в ферромагнетике. Препринт ИФМ 80/1, Свердловск, 1980. 62 с.
- [5] Бугаев А.С., Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Филимонов Ю.А. // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 4, С. 2647-2652.

Донецкий
физико-технический
институт АН УССР

Поступило в Редакцию
2 апреля 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 12

26 июня 1989 г.

07; 12

ЭКСИТОНОПОДОБНЫЙ МЕХАНИЗМ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ
С КОМПЛЕКСНЫМ ОКСИАНИОНОМ

В.Г. Кронгауз, О.Я. Манаширов,
В.Б. Михитарьян

В газоразрядных индикаторах (ГРИ), работающих на принципе конверсии ВУФ-излучения разряда в инертных газах (в основном линии 8.4 эВ ксенона) в видимую люминесценцию, наиболее эффективными люминофорами-преобразователями оказались соединения, кристаллическая матрица которых состоит из комплексных оксианонов типа SiO_4^{4-} , BO_3^{3-} и металлов (Mg , Zn , Y , Sc и др.) [1]. Связь внутри оксианиона - молекулярная, связь между оксианионом и катионом - ионная [2]. Квантовый выход люминесценции $Zn_2SiO_4 : Mn$, $YBO_3 : Eu$ при возбуждении 8.4 эВ достигает 0.7-0.9 [1]. Энергия 8.4 эВ на 1-3 эВ превышает ширину запрещенной зоны обсуждаемых люминофоров, т.е. приходится на область фундаментальной абсорбции с очень высокими коэффициентами поглощения. Таким образом, здесь осуществляется механизм трансформации энергии возбуждения, характеризующийся как высокой эффективностью передачи от матрицы к активатору, так и малыми приповерхностными потерями. Известна попытка связать такой механизм с существованием собственного УФ-свечения матриц люминофоров для ГРИ, которое интерпретировано как эмиссия автолокализованных экситонов [3]. Это свечение возбуждается лишь в области собственного поглощения, выход его зависит от дефектности матрицы и для наиболее совершенных образцов Zn_2SiO_4 достигает 0.3-0.4. Настоящее сообщение посвящено анализу экспериментальных данных, позволяющему проверить наличие корреляции между собственным свечением матриц и эффективностью люминофоров на их основе в ГРИ и попытке осмысления механизма передачи энергии.

Квантовый выход УФ-свечения матриц (η_{μ}) и активаторного свечения люминофоров на их основе (η_a) при возбуждении $h\nu = 8.4$ эВ.

Состав матрицы	η_{μ}	Состав люминофора	η_a
Zn_2SiO_4	0.2-0.25	$Zn_2SiO_4:Mn$	0.85-0.9
$Zn_{1.95}Mg_{0.05}SiO_4$	0.25-0.3	$Zn_{1.95}Mg_{0.05}SiO_4:Mn$	0.9-0.94
Zn_2GeO_4	0.2-0.25	$Zn_2GeO_4:Mn$	0.7-0.75
$Zn_{1.95}Mg_{0.05}GeO_4$	0.25-0.3	$Zn_{1.95}Mg_{0.05}GeO_4:Mn$	0.75-0.8
$CdSiO_3$	0.3-0.35	$CdSiO_3:Mn$	0.6-0.65
Cd_2SiO_4	≤ 0.01	$Cd_2SiO_4:Mn$	≤ 0.01
Cd_3SiO_5	≤ 0.01	$Cd_3SiO_5:Mn$	≤ 0.01
YBO_3	0.10-0.15	$YBO_3:Eu$	0.7-0.75
$SeBO_3$	0.12-0.15	$SeBO_3:Eu$	0.6-0.65
$LaBO_3$	≤ 0.01	$LaBO_3:Eu$	0.12-0.15
$LuBO_3$	≤ 0.03	$LuBO_3:Eu$	0.45-0.5
$GdBO_3$	≤ 0.01	$GdBO_3:Eu$	0.55-0.6
$BaAl_{12}O_{19}$	0.1-0.15	$BaAl_{12}O_{19}:Mn$	0.7-0.75
$BaMg_2Al_{16}O_{27}$	0.05-0.1	$BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu$	0.7-0.8
$BaMgAl_{10}O_{17}$	0.05-0.1	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$	0.7-0.8

В таблице суммированы данные работ [3-6] и некоторые новые результаты по люминесценции матриц и люминофоров на их основе при возбуждении, соответствующем резонансной линии ксенона (8.4 эВ). Все соединения представляют собой мелкокристаллические порошки, полученные методами твердофазного синтеза. Из данных, приведенных в таблице, следует, что корреляция между эффективностью свечения матриц и люминофоров отсутствует не только в целом, но может нарушаться и в пределах частных совокупностей, объединяемых или по общему типу структуры, или по одинаковому элементному составу. Замеченная ранее [6] корреляция между выходом активаторной и собственной люминесценции для одной и той же матрицы в зависимости от технологических факторов, определяющих степень однофазности и дефектность целевого продукта, вовсе не обязательно свидетельствует о наличии причинно-следственной связи между этими видами свечения. На наш взгляд, имеется возможность объяснения высокой эффективности рассматриваемых люминофоров в ГРИ, привлекательная тем, что основана на специфике строения этих соединений. Эта возможность исходит из гипотезы о существовании в соединениях с комплексными оксианионами высокоэнергетичных электронных возбуждений, соответствующих внутрианионным электронным переходам [7].

Такой переход, соответствующий возбуждению связи между кислородными лигандами и анионообразующим элементом или, иными словами, переходами между различными молекулярными орбиталями комплекса, представляет собой внутрианионный экситон, аналогичный экситону в молекулярных кристаллах. Энергия его создания

зависит от природы анионообразующего элемента, числа лиганд и геометрии комплекса. Для тетраэдрических комплексов WO_4^{4-} и PO_4^{3-} она составляет около 6,0 и 8,4 эВ, соответственно [8].

Естественно предполагать, что вероятность резонансной миграции молекулярного экситона вполне конкурентноспособна по сравнению с его диссоциацией на электронно-дырочную пару, т.к. даже при отсутствии энергетического активационного барьера существует структурный барьер, обусловленный разными фоновыми спектрами такого экситона по сравнению с дырочным поляроном на кислороде и электронным поляроном на катионе. С другой стороны, не имеется каких-либо препятствий для взаимодействия такого экситона с собственными дефектами и примесными ионами, в том числе и такими, которые не обладают характеристической люминесценцией, но нарушают энергетическую эквивалентность ближайших к ним оксианионов по сравнению с регулярными. Встреча внутрианионного экситона с такой примесью может приводить к околопримесному собственному свечению. В этой связи обращает на себя внимание УФ-люминесценция фосфатов и боратов, активированных изоэлектронными примесями (например, $YBO_3 : Sc$, $YPO_4 : Sc$) [9]. Свойства этого излучения (возбуждение лишь в области фундаментального поглощения, отсутствие во всех видах рекомбинационного послесвечения) полностью совпадают со свойствами УФ-люминесценции в неактивированных силикатах и германатах цинка. Заметим также, что по данным, приведенным в таблице, замещение части цинка на магний в Zn_2SiO_4 и Zn_2GeO_4 приводит к повышению выхода УФ-свечения.

Таким образом, именно существование и подвижность внутрианионных возбуждений (квазимолекулярных экситонов) в области энергий вокруг 8,4 эВ может непротиворечиво объяснить как эффективность люминофоров с комплексными оксианионами в условиях, реализуемых в ГРИ, так и УФ-люминесценцию преднамеренно неактивированных или легированных „несветящимися” изоэлектронными примесями матриц этого класса кристаллов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Манаширов О.Я., Михитарьян В.Б., Шикина Н.П. Методы синтеза и свойства люминофоров для газоразрядных и светодиодных индикаторов. Обзор инф. Серия „Люминофоры и особо чистые вещества”. М.: НИИТЭХИМ, 1986. 35 с.
- [2] Кронгауз В.Г., Мерзляков А.Т. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. С. 291-294.
- [3] Кронгауз В.Г., Круг В.А., Манаширов О.Я. // Сб. тр. ИФАН ЭССР. 1985. В. 57. С. 199-208.
- [4] Манаширов О.Я., Михитарьян В.Б., Савихина Т.И. // Сб. тр. ВНИИЛюминофоров. 1983. В. 25. С. 49-59.

- [5] М а н а ш и р о в О.Я., М и х и т а р ь я н В.Б., С а -
в и х и н а Т.И. // Сб. тр. ВНИИЛюминофоров. 1981. В. 22.
С. 89-96.
- [6] М а н а ш и р о в О.Я., М и х и т а р ь я н В.Б., С а в и -
х и н а Т.И. // Сб. тр. ВНИИЛюминофоров. 1987. В. 33.
С. 96-108.
- [7] К р о н г а у з В.Г. // Сб. тр. ВНИИЛюминофоров. 1975.
В. 12. С. 5-11.
- [8] F u k u j a w a T., T a k i m i j u S. // J. Lu-
minescence. 1978. V. 16. P. 447-456.
- [9] Ж у р и х М.Ю., М и х а л ь ч е н к о Г.А., Т о л -
с т о й Д.Д. Радиолюминесценция ортофосфатов и ортоборатов
редкоземельных элементов с изоэлектронными примесями.
Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы, № 724-ХП-86.
10 с.

Поступило в Редакцию
26 апреля 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 12

26 июня 1989 г.

05; 10

ЯВЛЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДИФФУЗИИ И НОВАЛЕНТНОЙ ПРИМЕСИ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

А.М. П р и т у л о в, А.П. С у р ж и к о в,
Н.Ю. Ш у м и л о в, Ю.М. А н н е н к о в,
Л.Г. К о с и ц ы н

В настоящее время достоверно установлено и достаточно изучено явление низкотемпературной радиационно-стимулированной диффузии в полупроводниках [1], металлах [2] и диэлектриках [3]. Попытки обнаружить радиационно-ускоренный массоперенос в твердых телах при температурах, значительно превышающих комнатную, оказались безуспешными.

Основная причина сложившейся ситуации, на наш взгляд, состоит в использовании экспериментаторами низкоинтенсивных радиационных потоков.

Мы считаем, что интенсификация высокотемпературной диффузии в твердых телах должна эффективно проявляться в условиях высоких мощностей поглощенной энергии излучения.

С целью проверки выдвинутого предположения проведено изучение диффузионных профилей ионов алюминия в монокристаллах бромида калия после проникающего высокоинтенсивного электронного облучения.