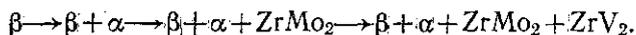


ление упорядоченной $\omega 2$ -фазы с отношением осей $c/a=1,24$ из упорядоченного β -твердого раствора.

Структурный механизм превращений в сплаве $Zr-Nb-Mo-V$ следующий:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Займовский А. С. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. — Атомная энергия, 1978, 45, с. 430—433. [2] Хатанова Н. А., Захарова М. И., Киров С. А. Расчет рефлексов ω -фазы на теоретических рентгенограммах неподвижных монокристаллов титановых и циркониевых сплавов. — Заводская лаборатория, 1977, 43, с. 1083—1089. [3] Sass S. L. The structure and decomposition of zirconium and titanium BCC solid solution. — J. Less Common Metals, 1972, 28, p. 157—159. [4] Захарова М. И., Киров С. А., Хунджуа А. Г. Формирование фаз, выделяющихся из β -твердого раствора в сплавах на основе циркония. — Физ. мет. и металловедение, 1978, 46, с. 346—353. [5] McQuillan M. Phase transformation in titanium and its alloys. — Met. Rev., 1963, 8, p. 42—46. [6] Свойства элементов. Под ред. Г. В. Самсонова. М., 1976, с. 1—33.

Поступила в редакцию
20.04.79

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1981, т. 22, № 2

УДК 535.373.132

ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИМЕСНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ в $BaS-Vi$ -ФОСФОРАХ

Е. П. Ефанова

(кафедра квантовой теории)

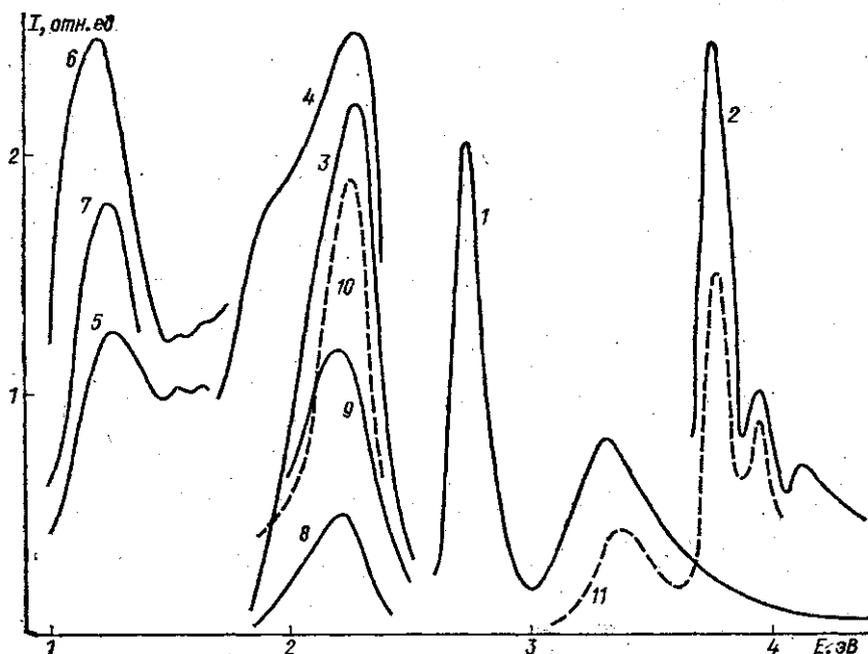
Процесс делокализации примесных возбуждений наиболее подробно изучен для щелочно-галогидных кристаллов, активированных ртутеподобными ионами. В работе [1] показано, что при возбуждении в S -полосе активаторного поглощения, соответствующей электронному переходу $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ в ртутеподобном ионе, осуществляется ионизация части центров свечения. Процесс ионизации локальных центров обнаружен также для A - и S -возбуждений в CaS , активированном ртутеподобными ионами [1, 2]. В [1] подчеркивается, что во всех упомянутых случаях не имеет места прямая оптическая ионизация центров, а осуществляется термоионизация или автоионизация системы, предварительно перешедшей в A - или S -возбужденное состояние.

Делокализация обнаруживается по появлению процессов, в которых принимает участие кристаллическая решетка, таких как: рекомбинационная люминесценция, электронная и дырочная проводимость, создание электронных и дырочных центров окраски и т. д.

В настоящей работе путем рассмотрения характеристик инфракрасной стимуляции вспышки были исследованы процессы делокализации электронных возбуждений кристаллофосфоров $BaS-Vi$, проявляющиеся в образовании центров окраски.

Исследование вспышечных свойств фосфора проводилось на установке, состоящей из трех монохроматоров. Через монохроматор ДМР4 велось возбуждение, через ИКС12 — ИК-стимуляция. Свечение регистрировалось ФЭУ-79 через монохроматор ЗМР3. В качестве источника возбуждающего света использовалась ксеноновая лампа ДКсШ-1000. В качестве источника стимулирующего ИК-излучения

применялась вольфрамовая ленточная лампа СИ8-200. Порошкообразные образцы помещались в криостат. Измерения проводились при температуре жидкого азота. Во всех приведенных спектрах учтено распределение числа фотонов по энергиям в излучении лампы СИ8-200, распределение интенсивности в спектре излучения лампы ДКсШ-1000, спектральная чувствительность ФЭУ и дисперсия монохроматоров.



Спектральные и люминесцентные характеристики активированных BaS-фосфоров. Температура возбуждения 80 К. 1 — возбуждение зеленой полосы стационарной люминесценции BaS—Bi, 2 — возбуждение голубой полосы стационарной люминесценции BaS—Bi, 3 — стационарное свечение BaS—Bi; $E_{возб} = 3,35$ эВ, 4 — стационарное свечение BaS—Bi, Na; $E_{возб} = 3,35$ эВ, 5 — ИК-стимуляция BaS—Bi, 6 — ИК-стимуляция BaS—Bi, Na, 7 — ИК-стимуляция BaS—Cu, 8 — свечение вспышки BaS—Bi при возбуждении в полосе 3,35 эВ, 9 — свечение вспышки BaS—Bi при возбуждении в экситонной полосе поглощения, 10 — свечение вспышки BaS—Bi, Na при возбуждении в полосе 3,35 эВ, 11 — возбуждение вспышки BaS—Bi. В приведенных спектрах не учтено соотношение интенсивностей между стационарной люминесценцией и вспышкой.

Для BaS-фосфоров, активированных висмутом, были получены спектры свечения и возбуждения стационарной люминесценции, спектр инфракрасной стимуляции вспышки, а также спектры свечения и возбуждения вспышки.

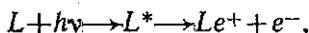
В спектре ИК-стимуляции BaS—Bi и BaS—Bi, Na обнаружена интенсивная полоса $\approx 1,25$ эВ (кривые 5, 6 на рисунке). Аналогичная полоса обнаружена для BaS—Cu-фосфоров (кривая 7), так что ее естественно связать с собственными дефектами основной решетки.

Исследование возбуждения и спектрального состава свечения было проведено в максимуме этой полосы стимуляции.

Активное возбуждение вспышки BaS—Bi-фосфора начинается при энергиях выше 3 эВ (кривая 11). В спектре отчетливо проявляется полоса $\approx 3,35$ эВ, совпадающая по энергетическому положению с поло-

сой возбуждения стационарной люминесценции (кривая 1). Вероятно, при возбуждении в этой полосе осуществляется освобождение электронов с центров свечения в зону проводимости и активное заполнение ловушек. После облучения ИК-радиацией происходит освобождение электронов с центров захвата и дальнейшая рекомбинация со «своими» центрами свечения, поскольку спектральный состав вспышки (кривая 8) совпадает с зеленой полосой стационарного активаторного свечения (кривая 3). В работе [3] полоса возбуждения 3,35 эВ связывается с электронным переходом $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ в ионе висмута Bi^{3+} . Обнаруженное возбуждение вспышки в этой полосе может свидетельствовать о том, что в BaS—Bi осуществляется делокализация C -возбуждений с запоминанием места ионизации при отрыве электрона. Эффект запоминания места ионизации подтверждается еще и тем, что в фосфорах BaS—Bi , Na , обладающих зеленым и красным стационарным свечением (кривая 4), спектральный состав вспышки, возбуждаемой в полосе 1,25 эВ, также совпадает с зеленой активаторной полосой (кривая 10). Красная полоса в спектре вспышки не проявляется. Возможность ассоциированной связи рассматриваемой ловушки именно с «висмутовым» центром свечения, очевидно, не имеет места, поскольку полоса стимуляции 1,25 эВ, как уже отмечалось, наблюдается и для фосфоров, активированных медью.

Таким образом, можно предположить, что делокализация C -возбуждений в BaS -фосфорах идет по схеме, предложенной в [1]:



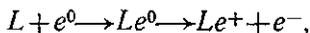
где L и L^* — примесные центры в основном в возбужденном состоянии, e^- и e^+ — электрон и дырка.

Полоса возбуждения 2,78 эВ в BaS—Bi в [3] связывается с электронным переходом $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ в ионе висмута Bi^{3+} , т. е. с A -полосой активаторного поглощения. В области A -полосы вспышка в BaS—Bi практически не возбуждается (кривая 11), что может свидетельствовать о том, что в BaS—Bi , в отличие от CaS—Bi [4], либо вообще не осуществляется делокализации A -возбуждений, либо осуществляется в очень малой степени.

В CaS—Bi -фосфорах делокализация C -возбуждений происходит вследствие автоионизации «висмутовых» центров свечения. Представляет интерес выяснить, следствием какого процесса, автоионизации или термоионизации, является делокализация C -возбуждений в BaS—Bi . Выяснить этот вопрос нам не удалось, так как для этого необходимо проводить измерения при температурах ниже 80 К, что невозможно на нашей установке.

ИК-вспышка в BaS—Bi активно возбуждается в области экситонной полосы поглощения (кривая 11). Структура полос возбуждения вспышки в этой области совпадает со спектром возбуждения голубой стационарной люминесценции (кривая 2) [5]. Вспышка, возбуждаемая в экситонной полосе, также совпадает по спектральному составу с зеленой активаторной полосой стационарного свечения (кривая 9).

Возможно, что в данном случае осуществляется одна из экситонных реакций, при которой экситон реагирует с локальным центром с освобождением электрона. Это может быть реакция [6] типа:



так как в результате этой реакции освобождается электрон и образуется центр типа Le^+ , который обеспечивает запоминание места иони-

зации, проявляющееся в совпадении спектрального состава вспышки и стационарного активаторного свечения.

Подтверждение такого предположения требует дальнейшего исследования.

В заключение приношу глубокую благодарность В. В. Михайлину за внимание к работе и ценные консультации, М.-Л. Ю. Аллсалу и Э. Ю. Педак за предоставление образцов и А. А. Плачеву за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Лушик Ч. Б., Кязмбрэ Х. Ф., Лушик Н. Е., Тийслер Э. С., Яэк И. В. Делокализация примесных возбуждений и квазилокальные электронные возбуждения в активированных ионных кристаллах. — Тр. ИФА АН ЭССР, 1969, 35, с. 5—38. [2] Лушик Н. Е., Мерилоо И. А. Спектроскопия ртутеподобных центров люминесценции в CaS. — Тр. ИФА АН ЭССР, 1969, 35, с. 56—75. [3] Козьменко М. В. Люминесценция кристаллофосфоров на основе щелочно-земельных сульфидов. — Канд. дис. М., 1974, 152 с. [4] Егорова Л. С., Кинк (Окк) М. Ф., Яэк И. В. Электронные возбуждения и рекомбинационная фотолюминесценция в CaS-фосфорах. — Тр. ИФА АН ЭССР, 1969, 35, с. 76—87. [5] Ефанова Е. П., Лебедева А. И., Михайлин В. В., Плачев А. А., Лебедева В. В., Аллсалу М.-Л. Ю., Педак Э. Ю. О природе люминесценции кристаллофосфоров на основе BaS. — В кн.: Тезисы докл. XXV Сов. по люминесценции (кристаллофосфоры). Львов, 1978, с. 137. [6] Кинк Р. А., Лийдья Г. Г., Лушик Ч. Б., Соовик Т. А. Экситонные процессы в щелочно-галогидных кристаллах. — Тр. ИФА АН ЭССР, 1969, 36, с. 3—56.

Поступила в редакцию
25.04.79