

- [1] Sullivan Donald J. // IEEE Trans. on Nuclear Science. 1983. V. NS-30. N 4. P. 3426-3428.
- [2] Davis H.A., Bartsch R.R., Thode L.E., Sherwood E.G., Stringfield R.M. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 2293-2296.
- [3] Диденко А.Н., Григорьев В.П., Жерлицын А.Г. Генерация электромагнитных колебаний в системах с виртуальным катодом. - В кн.: Плазменная электроника. Киев: Наукова думка, 1989. С. 112-131.
- [4] Ковальчук Б.М., Месяц Г.А. Генератор мощных наносекундных импульсов и плазменным прерывателем. Препринт ИСЭ СО АН СССР № 23, Томск, 1985.
- [5] Исаков П.Я., Лопатин В.С., Ремнев Г.Е. // Физика плазмы. 1987. Т. 13. С. 1358-1363.
- [6] Kwan Thomas Y.T. // Phys. Fluids. 1984. V. 27. P. 228-232.

Научно-исследовательский институт  
ядерной физики при Томском поли-  
техническом институте имени  
С.М. Кирова

Поступило в Редакцию  
2 марта 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 11

12 июня 1990 г.

09

© 1990

## НЕТРИВИАЛЬНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПЛЕКСНЫМ ОКСИАНИОНОМ

В.Г. К р о н г а у з

В предыдущих письмах [1, 2] сообщалось о таких нетривиальных явлениях в люминесценции широкозонных кислородсодержащих кристаллических матриц, как нарастание фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) при частичном отжиге [1] и высокий выход активаторного свечения при межзонном возбуждении линией 8,4 эВ ксенонового разряда [2].

К настоящему времени выяснено, что оптическое высвечивание перед отжигом представляет собой необходимое условие для проявления эффекта нарастания ФСЛ. Относительно высокого выхода выяснено иное неординарное обстоятельство, суть которого сводится к постоянству спектральной области возбуждения с высоким

выходом для матриц с различными оксианионами и активаторами. На рис. 1 приведены спектры возбуждения различных люминофоров. Из сравнения спектров следует, что высокий выход соответствует возбуждению области полушириной около 1 эВ вокруг 9 эВ. Привлечение метода ЭПР показало, что рентгеновское облучение создает дырочные анион-радикалы (типа  $PO_4^{2-}$  в фосфате бария [3]). Пересадка дырок при отжиге с этих радикалов на активаторные центры является причиной эффекта нарастания ФСЛ. Рекомбинация электронов с дырочными анион-радикалами сопровождается широкополосным свечением [3], но его невысокий выход не позволяет считать такой процесс ответственным за существование высокоэффективного активаторного свечения при возбуждении в ксеоновом разряде. При изучении ЭПР выяснилось также, что, в противоположность дырочным, сигналы электронных радиационнонаведенных центров, как правило, не проявляются.

Еще один эффект, свойственный кристаллическим матрицам с комплексным оксианионом в отличие от стекол того же состава, состоит в том, что радиационновосстановленный активатор, например  $Eu^{2+}$  в активированной  $Eu^{3+}$  матрице, обладает идентичными люминесцентными свойствами с  $Eu^{2+}$ , введенным в матрицу в процессе синтеза. В результате после рентгенизации и оптической подсветки происходит рост термомлюминесцентной светосуммы в полосе  $Eu^{3+}$ . В полосе  $Eu^{2+}$  светосумма уменьшается, т.е. наблюдается „нормальное“ для воздействия оптической подсветки следствие (рис. 2).

На наш взгляд, основа для понимания всех описанных неординарных свойств заключается в характере связей в обсуждаемых соединениях, а именно, в жестком анионном каркасе, состоящем из ковалентносвязанных оксианионных групп тетраэдрической или иной конфигурации. При этом независимо от природы центрального иона суммарная энергия связи кислородных лигандов остается почти постоянной (около  $10\,000$  кДж·моль<sup>-1</sup>). Это значение хорошо согласуется с положением полосы спектра возбуждения (рис. 1), приходящейся на область межзонных переходов. Таким образом, люминесценция при возбуждении в этой полосе обусловлена созданием внутрианионного экситона и передачей его энергии активатору неионизационным путем. Для электронов ковалентной связи свойственно сильное электрон-фононное взаимодействие (СЭФВ). В наших системах оно проявляется, в частности, в большой разнице между значениями термической и оптической ионизации электронных центров захвата, а также в большой ширине полос оптической абсорбции [4]. СЭФВ и перекрывание волновых функций электронов ковалентной связи с „магнитными“ электронами может служить причиной ненаблюдаемости ЭПР электронных центров, по крайней мере, при умеренных температурах. В этом же заключается, на наш взгляд, необходимость оптической подсветки для наблюдения эффекта нарастания ФСЛ. Без нее суперпозиция полос оптической стимуляции глубоких и мелких электронных центров приводит к тому, что в процессе отжига за счет

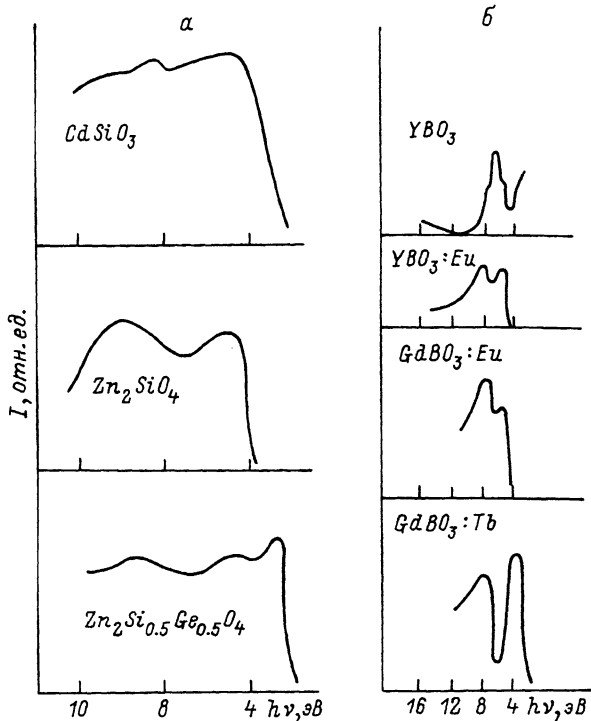


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции различных люминофоров: а – собственного свечения силиката кадмия, силиката цинка и силикат-германата цинка; б – собственного и активаторного свечения бората иттрия и активаторного свечения бората гадолиния.

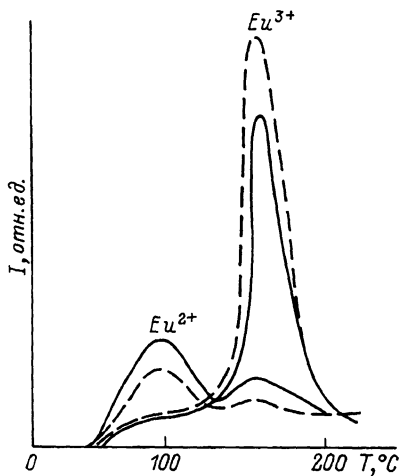


Рис. 2. Кривые термолюминесценции  $Sr_2P_2O_7:Eu$  после рентгенизации (сплошные линии) и последующей оптической подсветки (пунктир) в полосах  $Eu^{2+}$  и  $Eu^{3+}$ .

термоионизации мелких центров уменьшается поглощение стимулирующего света и концентрация ионизованного активатора. В итоге возрастание количества излучательных рекомбинаций при фотоионизации глубоких центров либо отсутствует, либо вуалируется меньшим поглощением стимулирующего света.

Таким образом, различные неординарные эффекты в соединениях с комплексным оксианионом возможно объяснить, исходя из особенностей электронных свойств этих анионов.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Кронгауз В.Г., Канская Л.М., Шавер И.Х. // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. В. 16. С. 1003-1005.
- [2] Кронгауз В.Г., Манаширов О.Я., Михитарьян В.Б. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 12. С. 79-81.
- [3] Tale I., Kulis P., Krongauz V.-J. // Luminescence. 1979. V. 20. P. 343-346.
- [4] Кронгауз В.Г., Мерзляков А.Т. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. В. 5. С. 291-293.

Поступило в Редакцию  
10 апреля 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 11

12 июня 1990 г.

05.3

© 1990

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО МЕТАЛЛОКСИДА  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + xHfO_2$

В.Н. В а р ю х и н, А.Т. К о з а к о в,  
С.Н. Л о б о д а, Б.А. П а н а с ю к

Одним из важных факторов, ограничивающих широкое использование высокотемпературных сверхпроводников в микроэлектронике и приборостроении, являются их низкие механические характеристики (низкие значения прочностных и пластических характеристик: повышенная хрупкость). В работах [1-3] показано, что путем введения в систему  $YBaCuO$  добавок  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  можно добиться улучшения упругих и прочностных свойств получаемых образцов, не нарушая при этом их сверхпроводящие свойства. Изучение температурных зависимостей диамагнитного отклика сверхпроводящего металлооксида  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + xHfO_2$  показало [3], что увеличение  $x$  от 0.1 до 20% вес. приводит к возрастанию магнитных полей, приводящих (при фиксированной температуре) к разрушению сверхпроводящего состояния межгранульных связей. Исследование