

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В ЛЮМИНОФОРАХ CaS:Eu,Cl

С. О. Климонский, А. Э. Применко, В. Д. Кузнецов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125820, Москва, Россия

М. И. Данилкин, В. Семан

Университет г. Тарту
202400, Тарту, Эстония

Поступила в редакцию 19 мая 1997 г.

Проведены исследования магнитных свойств и спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) мелкокристаллических люминофоров CaS:Eu,Cl. Путем сопоставления данных ЭПР и магнитной восприимчивости установлено, что Eu входит в матрицу CaS преимущественно в трехвалентном состоянии Eu^{3+} . Обнаружено, что магнитная восприимчивость образца с наименьшим содержанием европия ($5 \cdot 10^{-3}$ ат.%) имеет острый максимум при $T \approx 5$ К. Предложена модель кластеров, в которые ассоциируются ионы европия в этих люминофорах. На основании этой модели дано объяснение как аномальной температурной зависимости магнитной восприимчивости, так и целому ряду других экспериментальных фактов (в том числе особенностям термолюминесценции).

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение люминесценции и связанного с ней переноса энергии является интенсивно развивающимся направлением исследований. Установление механизмов этих процессов представляет фундаментальный научный интерес для физики твердого тела. Одним из объектов такого исследования является активированный европием CaS, имеющий характерную полосу люминесценции, соответствующую $5d-4f$ -переходам в Eu^{2+} . Для выяснения механизма люминесценции в CaS:Eu необходимо выяснить природу излучающих центров и пути переноса к ним энергии. Задача усложняется тем, что механизм переноса энергии зависит от количества собственных дефектов, дополнительных примесей и комплексов, образованных из дефектов и примесных атомов. Так, для люминофора CaS:Eu,Sm предложен следующий механизм термолюминесценции [1]:

- высвобождение электронов с ионов самария (выступающих в качестве электронных ловушек) $\text{Sm}^{2+} = \text{Sm}^{3+} + e^-$,
- перезахват на Eu^{3+} : $\text{Eu}^{3+} + e^- = \text{Eu}^{2+}$,
- высвечивание возбужденных ионов Eu^{2+} .

В случае, когда дополнительной примесью является хлор (CaS:Eu,Cl), основной пик термолюминесценции оказывается связанным с освобождением дырок, а не электронов. При этом доля ионов европия, находящихся в состоянии Eu^{2+} , почти не зависит от засветки материала.

Для изолированного иона европия, замещающего Ca^{2+} , предпочтительным является зарядовое состояние Eu^{2+} . Однако при этом возникают сильные искажения кристаллической решетки, так как ион Eu^{2+} существенно больше, чем Ca^{2+} (ионные радиусы

соответственно 1.17 и 1.00 Å). Поэтому возможно и альтернативное состояние Eu^{3+} (ионный радиус 0.95 Å), если другие примеси и дефекты обеспечивают соблюдение принципа зарядовой компенсации. Распределение европия по двум зарядовым состояниям зависит от технологии синтеза люминофора. Знание этого распределения необходимо для понимания структуры образуемых европием центров. Весьма полезными здесь могут оказаться магнитные методы исследований, поскольку магнитные свойства ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} резко отличаются: Eu^{3+} находится при низких ($T < 200$ К) температурах в немагнитном состоянии 7F_0 и характеризуется очень слабым не зависящим от температуры парамагнетизмом Ван-Флека. Даже при комнатной температуре он практически не дает вклада в электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и магнитную восприимчивость. В то же время Eu^{2+} находится в состоянии ${}^8S_{7/2}$ с чисто спиновым магнитным моментом $S = 7/2$, имеет характерный спектр ЭПР и магнитную восприимчивость, следующую закону Кюри.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В настоящей работе проведены комплексные исследования магнитной восприимчивости и ЭПР порошкообразных мелкокристаллических образцов CaS:Eu,Cl с различным содержанием европия ($0.005 < x < 0.16$ ат.%) и хлора ($0 < y < 0.32$ ат.%). Для их изготовления сначала синтезировался CaS путем восстановления CaSO_4 в потоке водорода при 900°C , при этом исходный CaSO_4 изготавливался осаждением из растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, предварительно очищенных органическими растворителями от примесей переходных металлов [2]. Синтезированный высокочистый CaS смешивался далее с активирующими добавками Eu_2O_3 и CaCl_2 и подвергался обжигу в парах серы при температуре 1100°C . В результате получались образцы, содержащие около 0.5–1 ат.% O, $\approx 10^{-3} \div 10^{-2}$ ат.% остаточной примеси Cl, F, Na, Li и менее 10^{-6} ат.% Sr, Co, Fe, Pb и некоторых других элементов. Все образцы имели спектр термостимулированной люминесценции, подобный описанному ранее [2], основной пик которого (при температуре 210 К) связан с освобождением дырок.

Измерения ЭПР образцов CaS:Eu,Cl проводились при комнатной температуре с помощью ЭПР-спектрометра РЭ-1301 на частоте 9.1 ГГц. Измерения магнитной восприимчивости проводились на СКВИД-магнитометре [3] в постоянном магнитном поле $H = 777$ Э при температурах $2 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$. Для проведения измерений образцы вакуумировались и запаивались в кварцевых ампулах с тонкой перегородкой, дававшей пренебрежимо малый и практически не зависящий от температуры вклад в измеряемый отсчет. Путем диффузии гелия через стенки ампул в них создавалась необходимая для быстрого установления теплового равновесия газообразная среда. При массе навесок около 100 мг погрешность измерения магнитной восприимчивости χ составляла порядка $\pm 5 \cdot 10^{-9} \text{ г}^{-1}$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами были исследованы указанные в таблице образцы CaS:Eu , в которые Cl специально не вводился, образцы, дополнительно легированные хлором, а также контрольный образец без Eu и Cl. Последний имел довольно слабую температурную зависимость

№ образца	Концентрация по закладке		Константа Кюри C , 10^{-6} , К/г	Концентрация ионов Eu^{2+}	
	$x(\text{Eu})$, ат.%	$y(\text{Cl})$, ат.%		x^{2+} , ат.%	x^{2+}/x
1	0.005	—	2.6 ± 0.1	0.0024	0.47
2	0.010	—	3.1 ± 0.1	0.0029	0.29
3	0.020	—	6.5 ± 0.1	0.0060	0.30
4	0.040	—	13.4 ± 0.1	0.0123	0.31
5	0.080	—	22.5 ± 0.1	0.0206	0.26
5/16	0.080	0.16	25.4 ± 0.1	0.0232	0.29
5/24	0.080	0.24	39.7 ± 0.1	0.0363	0.45
5/32	0.080	0.32	41.9 ± 0.3	0.0384	0.48
6	0.160	—	39.1 ± 0.2	0.0358	0.22

восприимчивости, значения которой колебались вблизи величины $\chi_{\text{CaS}} \approx -3 \cdot 10^{-7}$.

Для большинства образцов, не содержащих Cl, (т.е. имевших Cl лишь на уровне остаточной примеси), кроме образцов № 1 и 2 с наименьшим содержанием Eu ($x = 0.01$ и 0.005 ат.%), экспериментальные данные по магнитной восприимчивости хорошо спрямлялись в координатах $\chi - T^{-1}$ (рис. 1), что соответствует зависимости $\chi(T) = \chi_0 + C/T$, где первый (не зависящий от температуры) член характеризует восприимчивость кристаллической матрицы ($\chi_0 \approx \chi_{\text{CaS}}$), а второй — близкий к закону Кюри вклад ионов Eu^{2+} . Соответствующие значения C , определявшиеся при $T > 7$ К, приведены в таблице. В этой же таблице, а также на рис. 2 приведены рассчитанные по величине C значения x^{2+} — концентрации европия в состоянии «2+». В образцах без Cl доля европия в таком состоянии убывает по мере роста его общей концентрации. Это может быть связано с возрастанием напряжений кристаллической решетки, возникающих из-за большого ионного радиуса Eu^{2+} . При больших x до 80% европия оказывается в состоянии Eu^{3+} и находится в кристалле предположительно в составе скомпенсированных по заряду комплексов $V_{\text{Ca}}^{-2}\text{Eu}^{3+}$ (где V — вакансии). Легирование хлором приводит к увеличению доли Eu^{2+} , что представляется вполне естественным, поскольку при замещении S^{2-} на Cl^- остается избыточный электрон. Интересно, что влияние малых концентраций Cl на содержание Eu^{2+} довольно слабо, однако уже при 0.24 ат.% Cl концентрация Eu^{2+} возрастает почти в два раза. Этот результат подтверждает сделанный в работе [4] вывод о том, что при малых концентрациях ($y < 0.2$ ат.%) Cl входит в CaS в основном в виде акцепторных $[\text{V}_{\text{Ca}}\text{Cl}_5]^{(-)}$ -центров, и лишь затем появляются изолированные ионы $[\text{Cl}_5]^{(+)}$.

Для образцов № 2 ($x = 0.01$ ат.%) и № 5/24 ($x = 0.08$ ат.%, $y = 0.24$ ат.%) при температурах ниже 5 К наблюдались отклонения (в сторону уменьшения) от закона Кюри. Это указывает на наличие аномальной составляющей, вклад которой, однако, мало заметен на фоне быстрорастущей с понижением температуры восприимчивости ионов Eu^{2+} . Наиболее ярко этот эффект наблюдается в образце № 1 ($x = 0.005$ ат.%). Для

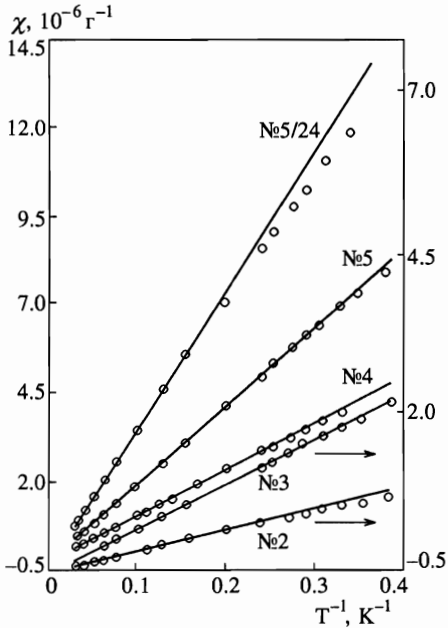


Рис. 1

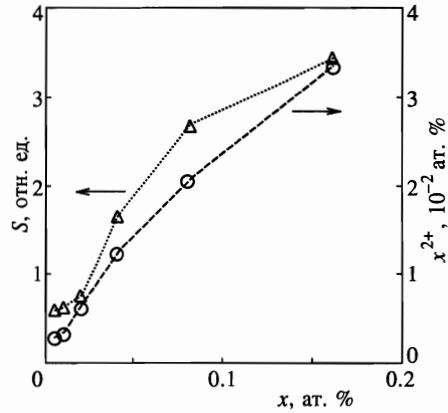


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости $\chi(T^{-1})$: № 2, 3 — масштаб справа, № 4, 5 и 5/24 — масштаб слева. Номера зависимостей соответствуют номерам образцов в таблице. Прямые линии аппроксимируют экспериментальные данные при $T > 7$ К

Рис. 2. Зависимости площади S под спектром ЭПР Eu^{2+} и концентрации ионов Eu^{2+} (расчитанной по константе Кюри C) от концентрации вложенного европия для образцов не легированных хлором

него зависимость $\chi(T)$ явно отклонялась от закона Кюри уже при $T < 15$ К, а при $T \approx 5$ К парамагнитная восприимчивость проходила через максимум, резко убывая при дальнейшем понижении температуры (рис. 3). Такая аномалия может иметь следующие объяснения:

1) исчезновение парамагнитной восприимчивости Eu^{2+} ниже 5 К является результатом антиферромагнитного взаимодействия (возможно, антиферромагнитного фазового перехода) в содержащих Eu кластерах или включениях;

2) практически весь европий находится в состоянии Eu^{3+} , а особенности кривой $\chi(T)$ обусловлены другими парамагнитными центрами, связанными с остаточными примесями и собственными дефектами;

3) при высоких температурах часть европия находится в состоянии Eu^{2+} , однако при температурах ниже 5 К он обменивается зарядом с каким-то соседним дефектом и переходит в немагнитное состояние Eu^{3+} .

Рассмотрим последовательно все эти возможности.

В случае 1) наиболее подходящий кандидат — это фаза Eu_3O_4 , являющаяся [5] антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N \approx 5$ К. В пользу такого предположе-

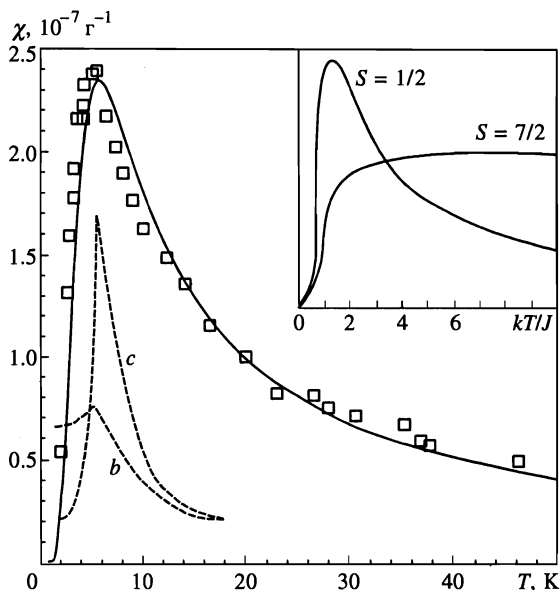


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для образца № 1. Сплошная линия — расчет с $\Delta E \approx 13$ К (см. текст): Для сравнения показана зависимость $\chi(T)$ для фазы Eu_3O_4 в направлении осей b и c [9]. На вставке: расчетные кривые для антиферромагнитно-связанных пар для спинов $S = 1/2$ и $S = 7/2$ (в произвольном масштабе)

ния говорит заметное содержание ($\approx 0.5\text{--}1\%$) остаточного кислорода в образцах (см. выше). Однако рентгенодифракционные исследования, выполненные нами для аналогичных образцов с несколько большей концентрацией европия ($x > 0.2$ ат.%), показали, что в них наблюдается выпадение немагнитной фазы $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, а не Eu_3O_4 . Кроме того, уменьшение восприимчивости этого соединения ниже температуры Нееля весьма незначительно при ориентации магнитного поля вдоль оси трудного намагничивания [6]. При усреднении же по всем кристаллографическим направлениям в порошкообразном образце глубина убывания $\chi(T)$ не должна превышать 50%. В диапазоне температур $4 < T < 6$ К, где как раз должен находиться острый пик $\chi(T)$ для Eu_3O_4 (рис. 3), мы в действительности наблюдаем пологий максимум, а при понижении температуры до 2 К восприимчивость уменьшается в ≈ 5 раз, т.е. значительно сильнее, чем даже в совершенных образцах фазы Eu_3O_4 .

Говоря об антиферромагнитных взаимодействиях, необходимо упомянуть еще о возможности существования антиферромагнитных кластеров Eu^{2+} . Среди них только антиферромагнитные пары могут дать отчетливый максимум на зависимости $\chi(T)$ [7]. Однако объяснить с их помощью аномальное поведение для образца № 1 оказывается также невозможным. Причины этого следующие. Во-первых, для того чтобы восприимчивость Eu^{2+} резко убывала при $T \approx 2$ К, параметр обменного взаимодействия в парах должен иметь величину $J/k_B \approx -4$ К, что на порядок больше величин, характерных для халькогенидов европия (в EuS $J/k_B = 0.2$ и -0.08 К соответственно для первой и второй координационных сфер [5]). Во-вторых, чем больше спин связанных в антиферромагнитные пары центров, тем более широким и пологим является макси-

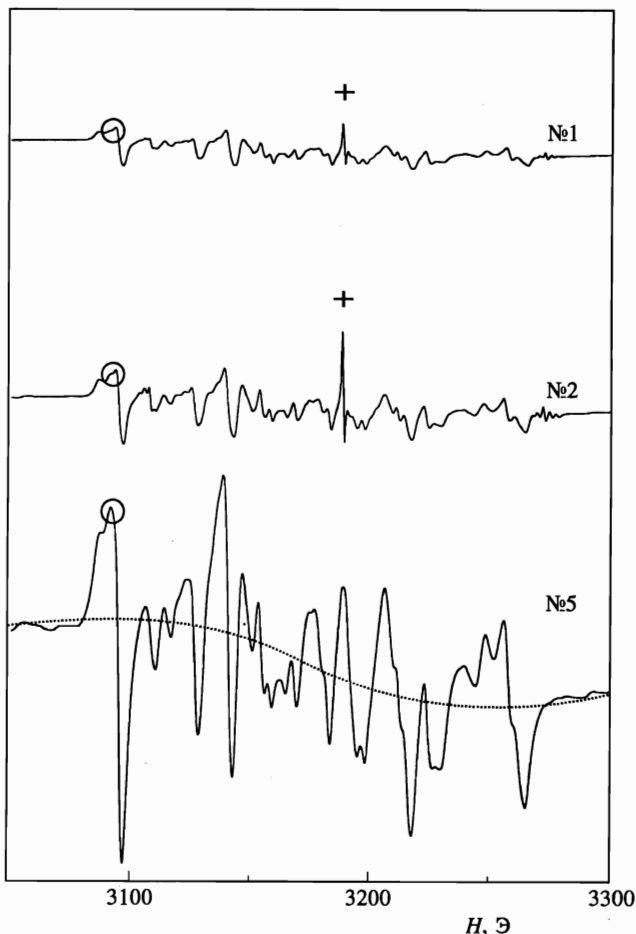


Рис. 4. Спектры ЭПР для образцов №1, 2, 5. Широкая линия, скрытая под узкими пиками, показана для образца №5 пунктиром

мум на зависимости $\chi(T)$ [7]. Реально наблюдавшаяся для образца №1 зависимость близка по форме к кривой, соответствующей парам частиц со спином $S = 1/2$, но плохо соответствует кривой для пар Eu^{2+} с $S = 7/2$ (см. вставку на рис. 3). Таким образом, anomalous dependence $\chi(T)$, если и может быть связана с антиферромагнитными парами, то только не парами Eu^{2+} .

Рассмотрим теперь случай 2), когда предполагается, что весь европий находится в состоянии Eu^{3+} . Для проверки такого предположения необходимо привлечь дополнительные экспериментальные данные, например спектры ЭПР.

Спектры ЭПР всех образцов, не содержащих хлор, очень похожи (см. рис. 4): все спектры содержат резкие узкие линии, соответствующие сверхтонкой структуре от двух изотопов $^{151}\text{Eu}^{2+}$, $^{153}\text{Eu}^{2+}$, находящихся в позициях с близкой к октаэдрической локальной симметрией, а также накладывающуюся на них широкую плавную линию. Эта линия предположительно возникает в результате уширения и взаимного перекрытия линий от ионов Eu^{2+} , находящихся в отличном от октаэдрического окружении, при усреднении сигнала по зернам с разной ориентацией [4].

Для сравнения концентрации Eu^{2+} в различных образцах мы подсчитали для каждого из них полную площадь S под всеми линиями ЭПР спектра. Результаты приведены на рис. 2. При больших x зависимость $S(x)$ является сублинейной, что согласуется с данными по магнитной восприимчивости и свидетельствует об уменьшении доли Eu^{2+} с ростом x . Отметим, что нелинейность $S(x)$ видна и при малых x . Такое поведение можно связать с влиянием остаточных примесей на зарядовое состояние европия. Таким образом, мы видим, что гипотеза об отсутствии Eu^{2+} в образце № 1 не подтверждается, более того, спектры ЭПР показывают, что доля Eu^{2+} в этом образце выше, чем в других. Дополнительным подтверждением присутствия Eu^{2+} является наличие термолюминесценции во всех образцах (см. выше).

Из сказанного следует, что аномальный ход магнитной восприимчивости для образца № 1 должен быть связан с ионами Eu^{2+} , ибо никакого другого парамагнитного вклада, который можно было бы связать с европием, в этом образце нет. Кроме того, если бы мы имели дело с парамагнетизмом каких-либо других центров, то их присутствие обнаружилось бы в образце без европия, чего не наблюдалось.

Предположение 3), которое мы считаем наиболее правдоподобным, состоит в том, что в образце № 1 ниже 5 К один из электронов переходит с Eu^{2+} на соседний дефект, в результате чего магнитный Eu^{2+} превращается Eu^{3+} с нулевым магнитным моментом. В других образцах, имеющих аномалии на зависимости при $T < 5$ К, подобная трансформация наблюдается, очевидно, лишь для части ионов Eu^{2+} .

Естественно возникает вопрос, о каком дефекте рядом с Eu может идти речь. Отметим, во-первых, что образование включающих Eu комплексов с аномальной магнитной восприимчивостью усиливается в образцах, легированных хлором, следовательно, в их состав должен входить Cl. Как остаточные примеси Cl и F в количествах до 10^{-3} – 10^{-2} ат.% присутствуют также в специально не легированных образцах, и этого количества может оказаться достаточно, чтобы полностью связать Eu в образце № 1. Во-вторых, при малых концентрациях Cl входит в CaS в виде $V_{\text{Ca}}\text{Cl}_S^-$ -центров [4] и, следовательно, можно с уверенностью заключить, что Eu оказывается в комплексах с $V_{\text{Ca}}\text{Cl}_S^-$ - или $V_{\text{Ca}}\text{F}_S^-$ -центрами. Об этом свидетельствует и тот факт, что для образца № 5/24 ($x = 0.080$ ат.%, $y = 0.24$ ат.%) наблюдалось более заметное, чем для образца № 5/32 ($x = 0.080$ ат.%, $y = 0.32$ ат.%), отклонение от закона Кюри, поскольку как раз при $y = 0.2$ ат.% образуется наибольшее количество $V_{\text{Ca}}\text{Cl}_S^-$ -центров.

Критерием правильности построения комплексов с перезаряжающимся европием должно служить его соответствие свойствам образца № 1, поскольку в этом образце нет других парамагнитных центров (в остальных образцах присутствуют также, по-видимому, изолированные ионы Eu^{2+}). В качестве возможного комплекса можно предположить следующий кластер:



(мы указали здесь его основную, низкотемпературную зарядовую конфигурацию, не имеющую магнитного момента). От комплекса $\text{Eu}_{\text{Ca}}^{3+} - V_{\text{Ca}}^{(2-)} - \text{Eu}_{\text{Ca}}^{3+}$, в котором могут находиться ионы Eu^{3+} [8], он отличается тем, что внутри него в позицию серы встает ион Cl^- . При этом комплекс заряжается положительно относительно решетки и требует зарядовой компенсации, которую могут обеспечить остаточные примеси ионов $[\text{Na}_{\text{Ca}}^+]^-$, $[\text{Li}_{\text{Ca}}^+]^-$ и $V_{\text{Ca}}^{(2-)}\text{Cl}_S^-$ -центры и другие акцепторы.

Мы предполагаем, что выше 2 К данный комплекс может иметь еще одну зарядовую

конфигурацию:



Данная конфигурация имеет большой магнитный момент, связанный с ионом Eu^{2+} и дыркой на $V_{\text{Ca}}^{(-)}$. При высоких температурах комплекс должен легко переходить из одной конфигурации в другую, чему способствует положительно заряженный относительно решетки ион Cl^{-} , снижающий высоту барьера, который надо преодолевать электрону при переходе. Вероятность реализации каждой из конфигураций (1,2) должна определяться их статистическим весом и больцмановским фактором $\exp[-\Delta E/k_B T]$, где ΔE — разность энергий между конфигурациями. В случае, когда весь европий находится в составе комплексов (1,2), как это, по-видимому, имеет место для образца № 1, нетрудно рассчитать соответствующую зависимость магнитной восприимчивости от температуры:

$$\chi_p = \frac{C}{T} \left(1 + \frac{n_1}{n_2} \exp \left[-\frac{\Delta E}{k_B T} \right] \right)^{-1},$$

$$C = \frac{\mu_B N_A x}{k_B M_{\text{CaS}}} (g_{\text{Eu}}^2 S_{\text{Eu}}(S_{\text{Eu}} + 1) + g_h^2 S_h(S_h + 1)),$$

здесь n_1 и n_2 — статистические веса соответственно для комплексов (1) и (2), k_B — постоянная Больцмана, μ_B — магнетон Бора, N_A — число Авогадро, x — атомная доля европия, M_{CaS} — молярная масса CaS , g_{Eu} и g_h — g -фактор соответственно для Eu^{2+} и для дырки, $S_{\text{Eu}} = 7/2$ и $S_h = 1/2$ — спины соответственно иона Eu^{2+} и дырки. При расчете пренебрегали взаимодействием между ионом европия и дыркой, а величины g -факторов брали $g_{\text{Eu}} = g_h = 2$. Статистический вес для комплекса (1) $n_1 = 1$, для комплекса (2) $n_2 = 16$ (8-кратно вырожденный ион европия в комплексе с 2-кратно вырожденной дыркой). Величина ΔE использовалась как подгоночный параметр. В результате подгонки к экспериментальным данным получено значение $\Delta E \approx 13$ К (см. рис. 3). Из этого рисунка видно, что согласие между расчетной кривой и экспериментальными точками вполне удовлетворительное. В соответствии с расчетом при высоких температурах восприимчивость определяется конфигурацией (2). С учетом ее большого статистического веса оказывается, что при высоких температурах 47% ионов Eu должно находиться в состоянии Eu^{2+} . Эта цифра находится в хорошем согласии с экспериментальными данными (см. таблицу). При низких температурах комплексы, наоборот, переходят в основное состояние (1), и их восприимчивость практически обращается в нуль. В промежуточной области температур при $T > 10$ К зависимость можно формально аппроксимировать законом Кюри–Вейсса $\chi - \chi_{\text{CaS}} = C/(T - \theta)$ с отрицательной величиной $\theta \approx -6$ К, которая в рамках предложенной модели характеризует не антиферромагнитное взаимодействие, а уменьшение парамагнетизма при понижении температуры вследствие перехода в немагнитное состояние.

Как уже отмечалось, образец № 1 обладает термостимулированной люминесценцией. Поэтому рассмотрим, каким образом предложенные комплексы могут запасать световую энергию. Это может происходить в результате переброски одного электрона в конфигурации (1) с вакансии на Eu^{3+} :



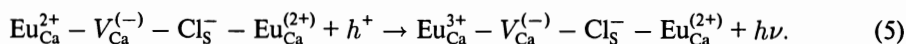
Получившуюся конфигурацию можно представить как конфигурацию (2), в которой поменяли местами ионы Eu^{2+} и Eu^{3+} . Очевидно, при этом ион Eu^{3+} занимает невыгодную позицию рядом с положительно заряженным (относительно решетки) центром

$[Cl_S^-]^{(+)}$, и, следовательно, данная конфигурация имеет большую энергию по сравнению с конфигурацией (2). Если все комплексы (1) перейдут в такую конфигурацию, то ровно 50% ионов Eu окажется в зарядовом состоянии Eu^{2+} . С другой стороны, при высоких температурах в конфигурациях (1) и (2) 47% европия находится в виде Eu^{2+} . Таким образом, из нашей модели следует, что если после засветки образца при низких температурах почти весь Eu находится в комплексах (3), то после термовывесчивания при высоких температурах количество Eu^{2+} практически не изменится. Такой эффект действительно наблюдался в работе [2].

Свободный переход электрона обратно с Eu^{2+} на $V_{Ca}^{(-)}$ не происходит, видимо, из-за существования значительного энергетического барьера (связанного, в том числе, с деформацией комплекса). Процесс освобождения запасенной энергии должен, по нашему мнению, начинаться с захвата электрона на Eu^{3+} :



В CaS:Eu,Cl электроны, имеющиеся при низких температурах в ловушках, начинают выходить из них при $T = 100-150$ К. Попадая на комплексы европия, они в соответствии с уравнением (4) вызывают увеличение количества ионов Eu^{2+} , что приводит к наблюдавшемуся в работе [2] росту магнитной восприимчивости и интенсивности линий ЭПР. При дальнейшем повышении температуры до 200–210 К освобождаются из ловушек дырки, вызывающие высвечивание комплексов в соответствии с уравнением



Высвечивание происходит на соседнем с Cl_S^- ионе Eu^{2+} , куда энергия должна резонансно передаваться с Eu^{3+} , который находится в возбужденном состоянии после захвата дырки. Возможность резонансной передачи энергии с Eu^{3+} на Eu^{2+} также имеет экспериментальное подтверждение [9]. В итоге комплексы переходят в конфигурацию (2), количество ионов Eu^{2+} и связанные с ними магнитная восприимчивость и интенсивность сигнала ЭПР уменьшаются в полном согласии с данными работы [2].

4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

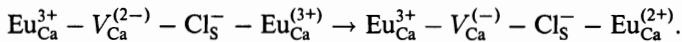
Проведены комплексные измерения магнитной восприимчивости и спектров ЭПР мелкокристаллических люминофоров CaS:Eu,Cl. Обнаружено, что:

— Eu входит в матрицу CaS преимущественно в трехвалентном состоянии Eu^{3+} , доля ионов в этом состоянии составляет в образцах без хлора 70–80% и увеличивается с ростом общей концентрации европия. Легирование Cl приводит к увеличению доли Eu^{2+} до 50%.

— Образец с малым количеством Eu ($x = 0.005$ ат.%), сопоставимым с концентрацией остаточного Cl, обладает аномальной температурной зависимостью $\chi(T)$, которая проходит через максимум при 5 К. Слабовыраженные аномалии (усиливающиеся при легировании Cl) наблюдаются также и в других образцах.

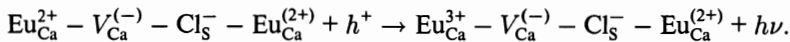
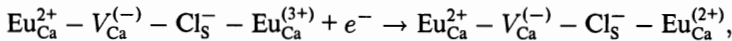
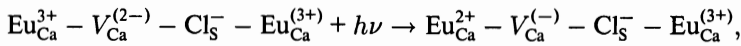
Указано предположение, что аномальная зависимость $\chi(T)$ связана с перезарядкой Eu^{2+} в Eu^{3+} . Предложена структура комплексов, в которые входят ионы европия $Eu_{Ca}^{3+} - V_{Ca}^{(2-)} - Cl_S^- - Eu_{Ca}^{(3+)}$ (1) и $Eu_{Ca}^{3+} - V_{Ca}^{(-)} - Cl_S^- - Eu_{Ca}^{(2+)}$ (2), при этом комплекс (1) обладает нулевым магнитным моментом и не дает вклада в магнитную восприимчивость и в сигнал ЭПР.

Аномальная зависимость $\chi(T)$ объяснена перезарядкой европия в этих комплексах:



На основании предложенной модели путем подгонки к экспериментальным данным оценена разность энергий комплексов (1) и (2) $\Delta E \approx 13$ К.

Показано, что предложенная модель комплексов позволяет объяснить механизм запасаания и высвечивания светосуммы:



Для выяснения, в какой мере данный механизм определяет термолюминесценцию для образцов с различным содержанием Eu и Cl, необходимы дополнительные исследования.

Литература

1. R. S. Title, Phys. Rev. Lett. 3, 273 (1959).
2. М.-Л. Ю. Аллсалу, М. И. Данилкин, В. Д. Кузнецов и др., Вестник МГУ, сер. Физика 44, 97 (1989).
3. В. Д. Кузнецов, ПТЭ № 4, 196 (1985).
4. М. I. Danilkin, M. Must, E. U. Pedak et al., Radiation Measurements 24, 351 (1985).
5. Э. Л. Нагаев, Физика магнитных полупроводников, Наука, Москва (1979).
6. А. А. Самохвалов, Н. В. Волькенштейн, Т. Д. Зотов и др., ЖЭТФ 54, 1341 (1968).
7. В. Т. Калинин, Ю. В. Ракитин, Введение в магнитохимию, Наука, Москва (1980).
8. Т. М. Pham, N. Ruelle, E. Tronc et al., J. Appl. Phys. 33, 1876 (1994).
9. Sh. Fukumoto, Y. Hayashi, S. Ibuki, J. Appl. Jap. Part 2 32, L791 (1993).