

химии. 1935. 6, № 1. С. 1. [4] Аристов А. В., Викторова Е. Н. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1970. 34, № 3. С. 645. [5] Стальмахович С. И., Рыжиков Б. Д., Левшин Л. В., Кечек А. Г. // Журн. прикл. спект. 1983. 38, № 4. С. 642. [6] Левшин Л. В., Наумов А. В., Салецкий А. М., Южаков В. И. // Приб. и техн. эксперимента. 1982. № 2. С. 198. [7] Коробов В. Е., Чибисов А. К. // Опт. и спект. 1975. 38, № 6. С. 1221. [8] Брюханов В. В., Кецле Г. А., Левшин Л. В. // Опт. и спект. 1978. 44, № 2. С. 392. [9] Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М., 1972. С. 91. [10] Левшин Л. В., Рыжиков Б. Д., Сенаторова Н. Р. Препринт физ. фак. МГУ, № 10/1981. М., 1981. [11] Томин В. И., Рубинов А. Н. // Журн. прикл. спект. 1981. 35, № 2. С. 237. [12] Гулис И. М., Комяк А. И. // Там же. 1980. 32, № 5. С. 897. [13] Bowen E. J., Sahu J. // J. Phys. Chem. 1959. 63, N 1. P. 4. [14] Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.; Л., 1952. С. 424—431.

Поступила в редакцию
05.04.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1989. Т. 30, № 2

УДК 535.37

МЕХАНИЗМ ВОЗБУЖДЕНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ CaS—Eu

М.-Л. Ю. Аллсалу, М. И. Данилкин, В. Д. Кузнецов, И. Е. Кузнецов,
В. В. Михайлин, Э. Ю. Педак, В. О. Семан

(кафедра теоретической физики)

При сопоставлении изменений магнитной восприимчивости CaS—Eu и величины ЭПР-сигнала Eu^{2+} с пиками термостимулированной люминесценции определены знаки освобождаемых носителей. Показано, что при возбуждении в полосе Eu^{2+} заполняются как электронные, так и дырочные центры захвата.

В настоящее время возрос интерес к щелочноземельным сульфидам (ЩЗС), активированным церием и европием, как к катодолюминофорам [1]. Необходимость создания высокоэффективных люминофоров с заданными свойствами придает актуальность исследованиям механизмов передачи энергии и роли собственных и примесных дефектов в различных люминесцентных процессах.

Высокую эффективность CaS—Ce и CaS—Eu как катодолюминофоров отмечал Леман [2], оговаривая зависимость их эффективности от присутствия хлора либо других галогенов в шихте при прокаливании. Предположение о стабилизации хлором катионных вакансий в ЩЗС [3] позволяет объяснить роль хлора отчасти тем, что катионные вакансии, ассоциированные с хлором, облегчают диффузию активаторов и могут компенсировать заряд Ce^{3+} [3]. Однако опыты с последовательными прокаливаниями образцов [2] показывают, что дело, видимо, не только в растворении активаторов, но и в участии других дефектов в передаче энергии к ним. Например, в работе [3] предполагается участие катионных вакансий в переносе дырок к Ce^{3+} в CaS—Ce. Люминесценция Eu^{2+} эффективно сенсibilизируется в CaS при введении Ce^{3+} [2]. Возможна сенсibilизация люминесценции Eu^{2+} собственными дефектами и примесными ионами галогенов, поэтому в настоящей работе исследуется механизм возбуждения Eu^{2+} при освобождении захваченных этими дефектами носителей.

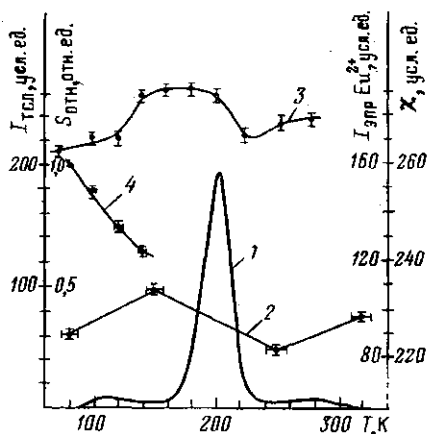
Одним из наиболее интенсивных пиков термостимулированной люминесценции (ТСЛ) у образцов CaS—Eu, активированных с хлорсодержащим плавлен в различных условиях, является пик 200—210 К [4]. Этот же пик в образцах CaS—Cl связывается автором [3] с освобождением дырок с катионных вакансий, ассоциированных с хлором. Подчеркнем, что у CaS—Eu пик 210 К регистрируется в полосе свечения Eu^{2+} после возбуждения образцов на высокоэнергетическом краю активаторной полосы (2,84 эВ) до насыщения при $T=77-80$ К. Если пик ТСЛ 210 К действительно дырочный, то возникает противоречие с представлениями о том, что Eu^{2+} в ЩЗС является «эталонным источником электронов» [5]. В этом случае для пика 210 К необходимо объяснить как механизм запасания светосуммы, так и механизм возбуждения ТСЛ в полосе свечения Eu^{2+} .

Характерная люминесценция европия в ЩЗС хорошо изучена [6] и представляет собой $4f^65d-4f^7$ -излучательный переход в ионе Eu^{2+} . Согласно традиционным представлениям, возбужденное состояние Eu^{2+} образуется либо при внутрицентровом возбуждении, либо после захвата электрона предварительно ионизированным до трехзарядного состояния европием (ионизация может быть результатом как ухода элект-

рона, так и захвата дырки). Соответственно предполагается, что при возбуждении на высокоэнергетическом краю активаторной полосы происходит только ионизация Eu^{2+} с уходом электронов в зону проводимости, а процесс излучения при ТСЛ или при возбуждении, разделяющем заряды, всегда происходит через стадию захвата электронов предварительно образовавшимися ионами Eu^{3+} [5].

Благодаря тому, что основное состояние Eu^{2+} ($8S_{7/2}$) парамагнитное с большим спином, а Eu^{3+} ($7F_0$) — немагнитное, можно оценивать изменения концентрации Eu^{2+} при процессах переноса заряда как с помощью ЭПР [7], так и по магнитной восприимчивости образцов [8].

Для определения знака носителей заряда, освобождаемых при ТСЛ, и особенностей запасаения светосуммы в пике ТСЛ 210 К мы исследовали образцы $\text{CaS—Eu}_{0,1\text{мол.}\%}$, изготовленные на основе CaS высокой фазовой чистоты [9] и активированные без доступа воздуха в атмосфере серы с плавнем NH_4Cl . На кривых ТСЛ у таких образцов доминирует пик 210 К, и кривые практически не различаются. На рисунке приведена кривая ТСЛ (1) для образца № 4'.

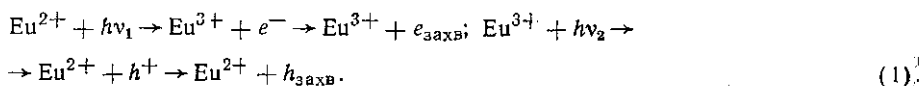


Кривая ТСЛ в полосе Eu^{2+} образца № 4' $\text{CaS—Eu}_{0,1\text{мол.}\%}$ после возбуждения светом с $h\nu=2,84$ эВ при $T=77\div 80$ К (1). Диаграмма изменения магнитной восприимчивости χ образца № 4' после прохождения пиков ТСЛ (2). Изменение величины первой высокополевого линии ЭПР-сигнала ионов Eu^{2+} в образце № 4' при ТСЛ (3). Температурная зависимость относительной эффективности запасаения светосуммы S в пике 210 К для образца № 3' (4).

Знак носителей заряда, участвующих в ТСЛ, определялся по изменению магнитной восприимчивости образца № 4' после возбуждения светом с $h\nu=2,84$ эВ при азотной температуре и после отогрева до температуры, соответствующих полному высвечиванию каждого пика ТСЛ (кривая 1). Измерения проводились при гелиевой температуре на квантовом магнитометре по методике [8]. Изменения магнитной восприимчивости χ в основных единицах схематически изображены на рисунке в виде ломаной (2). Предполагая, что магнитная восприимчивость нашего образца при гелиевой температуре определяется преимущественно концентрацией Eu^{2+} , можно сделать выводы о знаке пиков ТСЛ. В группе термомаксимумов 110—140 К преобладают электронные ловушки — концентрация Eu^{2+} растет. После прохождения пика 210 К концентрация Eu^{2+} уменьшается — следовательно, пик действительно дырочный. После прохождения электронного пика 285 К снова увеличивается магнитная восприимчивость (и концентрация Eu^{2+}). Мы проверили эти выводы, отслеживая интенсивность сигнала ЭПР от Eu^{2+} (методику и установку см. в [10]). Образец возбуждался светом с $h\nu=2,84$ эВ при $T=77,2$ К непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Далее проводился ступенчатый нагрев с выдержкой в каждой температурной точке в течение 2 мин и последующим охлаждением до температуры регистрации ЭПР-спектра (77,2 К). Соответствующая кривая (3) изменения величины ЭПР-сигнала Eu^{2+} показана на рисунке. Данные ЭПР согласуются с результатами измерения магнитной восприимчивости, подтверждая преобладание электронных ловушек в максимумах ТСЛ 110—140 К и дырочный характер пика 210 К.

На рисунке приведена кривая (4) относительной эффективности запасаения светосуммы под пиком 210 К в зависимости от температуры возбуждения. Для получения этой кривой площади под пиком 210 К после возбуждения при различных температурах ($E_{\text{возб}}=2,84$ эВ) нормировались на площадь после возбуждения при 77—80 К. Крутой спад кривой температурной зависимости относительной эффективности запасаения светосуммы под пиком 210 К совпадает по положению с группой электронных пиков ТСЛ (см. рисунок). Это позволяет предположить, что при воз-

буждении европия на высокоэнергетическом краю активаторной полосы происходят последовательные процессы ухода и захвата электронов и затем дырок:



Перехода к обсуждению, заметим, что процессы разделения зарядов и эффективного заполнения дырочных ловушек могут происходить только при захвате электронов, иначе электроны возвращаются к ионизированному европию, и вторая часть процесса (1) невозможна. Так можно объяснить уменьшение светосуммы под пиком 210 К при температуре возбуждения, достаточно высокой для опустошения электронных ловушек. Переход дырок с Eu^{3+} в валентную зону, вероятно, происходит под действием возбуждающего света. В итоге концентрация Eu^{3+} почти не увеличивается, поэтому наблюдаются относительно небольшая интенсивность электронных пиков и небольшие относительные изменения концентрации Eu^{2+} при ТСЛ. Электроны, освобождаемые при ТСЛ в области температур 110—140 К, видимо, большей частью перезахватываются более глубокими центрами и затем рекомбинируют с дырками, освобождаемыми при прохождении пика 210 К. Энергия при рекомбинации эффективно передается Eu^{2+} , вызывая его сенсibilизированную люминесценцию. Возможен и другой механизм люминесценции Eu^{2+} в пике ТСЛ 210 К: при захвате дырок на Eu^{2+} энергия передается к электронным центрам захвата и происходит освобождение электронов с последующим их перезахватом образовавшимися ионами Eu^{3+} , что приводит к люминесценции в полосе Eu^{2+} . Для уточнения предложенных механизмов необходимо привлечение дополнительных данных, например, по ТСЛ CaS с другими активаторами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Аллсалу М.-Л. Ю., Зорина Л. Н., Сошин Н. П. // XXX совещ. по люминесценции (неорган. кристаллы). Тез. докл. Ровно, 1984. С. 181. [2] Lehmann W. J., Ryan F. M. // J. Electrochem. Soc. 1971. 118, N 3. P. 477. [3] Бельский А. Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук (МГУ, физ. фак.). М., 1986. [4] Агапов М. Н. и др. Деп. ВИНТИ № 6120-B87. М., 1987. [5] Яэк И. В., Хютт Г. И. // Тр. ИФА АН ЭССР. 1970. 38. С. 103. [6] Keller S. P. // J. Chem. Phys. 1958. 29, N 1. P. 180. [7] Порышкина Л. В. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1977. 47. С. 121. [8] Агапов М. Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. 14, № 2. С. 114. [9] Педак Э. Ю., Аллсалу М.-Л. Ю., Кантер М. Я. // Журн. прикл. химии. 1972. 45, № 12. С. 2619. [10] Семан В. О., Лехто Т. П., Эллервез А. Ф. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1982. 53. С. 57.

Поступила в редакцию
17.06.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1989. Т. 30, № 2

УДК 539.143.43

ПРИМЕНЕНИЕ ФАЗОВОЙ АУТОПОДСТРОЙКИ ЧАСТОТЫ ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ СИГНАЛОВ МНОГОЧАСТОТНОЙ СПИНОВОЙ ГЕНЕРАЦИИ

Н. В. Анисимов, Ю. С. Константинов

(кафедра радиофизики СВЧ)

Описаны эксперименты по использованию схем фазовой автоподстройки частоты для фильтрации двух отдельных частот из спектра колебаний многочастотной спиновой генерации с последующим измерением их разностной частоты с высокой точностью.

В регенеративной ЯМР-спектроскопии, где в качестве датчика сигналов ЯМР используется спиновый генератор, удается с высокой точностью (10^{-4} — 10^{-5} Гц) измерять спектральные интервалы, характеризующие спиновую систему [1, 2]. Идея измерения спектральных интервалов в регенеративной ЯМР-спектроскопии основана на том, что при определенных условиях разности между частотами спиновой генерации близки к разностям между соответствующими ларморовыми частотами [3]. Хотя величину отдельного спектрального интервала можно определить путем фурье-