

По 28 экспериментальным точкам  $y_i(x_i)$  для грани (110) ниобия рассчитаем:  $\varphi_p = 4,66 \pm 0,04$  В,  $A_p = 4,1_{-0,9}^{+1} \cdot 10^6$  А/(м<sup>2</sup>·К<sup>2</sup>). В пределах ошибок измерений для грани ниобия (110) ричардсоновские параметры остаются постоянными во всем температурном интервале.

4. Если низкотемпературную прямую Ричардсона для грани (100) вольфрама экстраполировать (пунктирная прямая на рис. 2) в высокотемпературную область, то окажется, что экстремальные значения  $j_s$  в 2—3 раза превосходят расчетные. В соответствии с основной идеей работы [2] будем считать, что при  $T \geq \Theta_{тз}$  на ток термоэлектронной эмиссии накладывается ток рекомбинационной эмиссии, обусловленной рекомбинацией френкелевских пар. В каждом элементарном акте рекомбинации освобождается энергия, примерно равная по величине удвоенной теплоте образования вакансий ( $Q_v$ ). Для всех основных граней переходных металлов эта энергия достаточна для создания в электронной жидкости металлов элементарных возбуждений на уровни, превышающие уровень вакуума. Исключение составляет плотная грань (110) ниобия. По результатам [6]  $(Q_v)_{Nb} = 2,15$  В. Следовательно,  $(2Q_v)_{Nb} < \varphi_p$  и на грани (110) ниобия рекомбинационная эмиссия не должна наблюдаться. Экспериментальные результаты настоящей работы подтверждают этот вывод.

Ступеньки на ВАХ ниобия, по всей видимости, обусловлены флуктуационными процессами, следствием которых является образование небольшого количества медленных электронов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Маштакова В. А., Воронков С. Н., Шишкин Б. Б. Изв. АН СССР, сер. физ., 1979, 43, с. 1830. [2] Маштакова В. А., Шишкин Б. Б. Письма в ЖЭТФ, 1979, 30, с. 99. [3] Hensley E. B. J. Appl. Phys., 1961, 32, p. 301. [4] Abeu A. E. J. Appl. Phys., 1968, 39, p. 120. [5] Султанов В. М., Шуппе Г. Н. Изв. АН УзССР, сер. физ.-мат. наук, 1965, 5, с. 49. [6] Крафтмахер Я. А. ФТТ, 1964, 6, с. 503.

Поступила в редакцию  
29.12.82

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1984, т. 25, № 2

УДК 535.373.132

#### ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРА SrS, АКТИВИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ

М.-Л. Ю. Аллсалу, В. В. Михайлин, В. В. Нелипа, Э. Ю. Педак

(кафедра теоретической физики)

В работе исследованы спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции сульфида стронция, активированного церием. Концентрация церия в образцах изменялась от 0,01 до 2,0 мол. %. Церий вводился в сульфид стронция в виде  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ . Синтез кристаллофосфоров был проведен в атмосфере серы либо при ограниченном доступе воздуха. Фазовая чистота фосфоров  $\sim 98\%$ .

Люминесцентные свойства сульфидов, активированных церием, исследовались в работах [1, 4]. В  $MgS-Ce$ ,  $CaS-Ce$  и  $SrS-Ce$  обнаружены две полосы свечения [1, 2, 4], которые приписываются переходам с нижнего уровня  $5d$ -конфигурации на уровни  ${}^2F_{5/2}$  и  ${}^2F_{7/2}$

4f-конфигурации иона церия. Для CaS—Ce и MgS—Ce расстояние по энергии между максимумами этих полос равно 0,27 эВ, что соответствует энергетическому расстоянию между уровнями  ${}^2F_{5/2}$  и  ${}^2F_{7/2}$  4f-конфигурации иона церия, которое в случае слабого кристаллического поля равно 0,279 эВ. Однако в SrS—Ce [1] расстояние между максимумами этих сильно перекрывающихся полос (0,18 эВ) значительно меньше величины 0,279 эВ. Кроме этих полос в спектрах люминесценции CaS—Ce, Cl обнаружены [3] полосы, приписываемые переходу с верхнего уровня 5d-конфигурации на уровни 4f-конфигурации иона церия. В MgS—Ce и SrS—Ce такие полосы свечения не обнаружены.

Спектры возбуждения люминесценции CaS—Ce и MgS—Ce состоят из полос в области 4,8—4,9 эВ и в длинноволновой области около 2,6—2,8 эВ [2, 4]. Для SrS—Ce спектры возбуждения люминесценции еще не исследовались.

Как известно, при изменении катиона основания характер спектров сохраняется и наблюдается лишь смещение полос вследствие изменения постоянной решетки и кристаллического поля, действующего на ион активатора. Поэтому вызывает интерес исследование влияния матрицы сульфида стронция на ион церия.

В нашей работе спектры люминесценции и возбуждения люминесценции измерялись на установке, состоящей из двух скрещенных спектрометров СФ-4 и СДЛ-1. Спектрометр СФ-4 служил для монохроматизации возбуждающего света лампы ДКСШ-1000. Спектры регистрировались с помощью спектрометра СДЛ-1 и записывались самопишущим потенциометром КСП-4. Порошкообразные образцы наносились на подложку, которая помещалась в азотный криостат, откачиваемый форвакуумным насосом через азотную ловушку. Измерения проводились при температурах от комнатной до температуры жидкого азота.

В спектрах люминесценции SrS—Ce, синтезированных в парах серы, обнаружены две перекрывающиеся полосы с максимумами 2,30 и 2,58 эВ (рис. 1). Форма и положение этих полос практически не меняются при возбуждении в области энергий 2,9 и 4,6 эВ при 80 К. В условиях комнатной температуры при возбуждении в области 4,5 эВ относительная интенсивность полосы 2,30 эВ несколько больше, чем при возбуждении в области 2,9 эВ. При температуре жидкого азота полосы свечения сужаются. Фоновая структура не наблюдалась.

Энергетическое расстояние между максимумами полос равно 0,28 эВ, следовательно, эти полосы соответствуют переходам с  $T_2$ -уровня 5d-конфигурации на уровни  ${}^2F_{5/2}$  и  ${}^2F_{7/2}$ .

Кроме этих полос в спектрах люминесценции замечена слабая полоса свечения в области 3,0—3,1 эВ, которая усиливается с повышением температуры, а также ультрафиолетовая полоса с максимумом около 3,45—3,50 эВ, которая имеет наибольшую интенсивность при температуре около 100 К и при температуре порядка 140 К исчезает. Отметим, что при температуре  $\sim 140$  К находится максимум интенсивности полосы 2,58 эВ. С понижением температуры интенсивность этой полосы падает, а интенсивность ультрафиолетовой полосы растет. Таким образом, можно предположить, что при температуре около 140 К происходит разрушение центра, ответственного за ультрафиолетовое свечение.

Спектр возбуждения ультрафиолетового свечения состоит из широкой полосы с максимумом около 4,6 эВ. Полоса свечения 3,45—3,50 эВ может быть интерпретирована как полоса собственного све-

чения SrS [5], так как она имеет характерную температурную зависимость и заметно ослабевает с увеличением концентрации активатора.

В спектрах возбуждения свечения 2,58 и 2,30 эВ наблюдаются две полосы (рис. 2). Длинноволновая полоса 2,85—2,90 эВ соответствует переходу с уровней  $4f$ -конфигурации на уровни  $5d$ -конфигурации иона  $\text{Ce}^{3+}$ . Интенсивность этой полосы возрастает с увеличением концентрации. Другая, более интенсивная широкая полоса в спектре возбуждения люминесценции расположена в области 4,2—5,0 эВ. Она обусловлена началом области фундаментального поглощения SrS (4,2 эВ

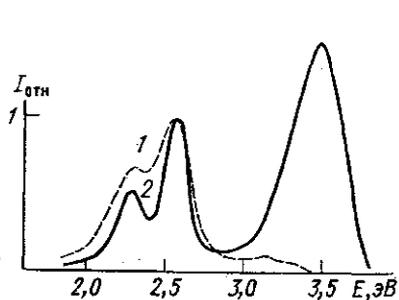


Рис. 1. Спектры люминесценции SrS—Ce (0,02 мол. %) при  $E_{\text{возб}} = 4,6$  эВ (1 — при 295 К, 2 — при 80 К)

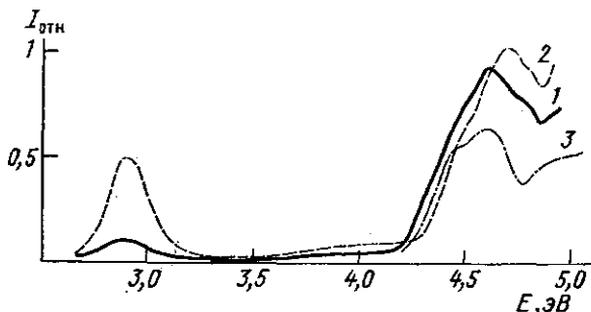


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции SrS—Ce (0,02 мол. %) для полос свечения 2,58 эВ (295 К) — 1; 2,58 эВ (80 К) — 2 и 3,45 эВ (80 К) — 3

для не прямых переходов). При возбуждении люминесценции в этой полосе наблюдается разгорание свечения в течение порядка 40 с, что свидетельствует о возбуждении с разделением зарядов. При понижении температуры от комнатной до температуры жидкого азота наблюдается сдвиг максимума этой полосы на 0,1 эВ в коротковолновую сторону, что обусловлено изменением ширины запрещенной зоны.

В спектрах люминесценции SrS, синтезированных при ограниченном доступе воздуха, появляется дополнительная полоса с максимумом 2,9 эВ, которая возбуждается при температуре жидкого азота в области 4,1—4,8 эВ. Интенсивность этой полосы свечения резко падает с увеличением концентрации церия. Кроме того, в спектре люминесценции появляется широкая полоса с максимумом около 2,52 эВ, которая возбуждается в области 4,0 эВ. Эффективность возбуждения полосы 2,52 эВ также падает с увеличением концентрации активатора. Очевидно, эти полосы свечения можно объяснить образованием кислородсодержащих центров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Keller S. P. J. Chem. Phys., 1958, 29, N 1, p. 180. [2] Yokoto S., Abe T., Hoshina T. J. Phys. Soc. Japan, 1979, 46, N 1, p. 351. [3] Бельский А. Н., Курманбаев Е. А., Михайлин В. В. Препринт № 07/1982 физ. фак. МГУ. М., 1982. [4] Asano S., Yamashita N., Ohnishi T. Phys. Stat. Sol. (b), 1980, 99, p. 661. [5] Терещенко И. В. и др. Деп. ВИНТИ, № 5847-81 Деп. от 15.12.1981.