

КОЙДУЛА ПИИР, К.-С. РЕБАНЕ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ С ДРУГИМИ ДЕФЕКТАМИ РЕШЕТКИ В ЛЮМИНОФОРАХ ZnS

Измерены спектры отражения возбужденных и невозбужденных фосфоров ZnS с различными примесями и получена зависимость спектров возбужденного поглощения от концентрации Fe, Co, Ni. Приведены также данные о релаксации возбужденного поглощения и данные о зависимости инфракрасного тушения этих фосфоров от концентрации тушителей.

Введение

F-центры в щелочногалогенидных фосфорах изучались уже давно разными авторами (см., например, [1, 2]). Гораздо меньше данных о центрах окраски в фосфорах типа ZnS. Имеется несколько работ, посвященных изучению возбужденного поглощения (ВП) ZnS в инфракрасной области спектра [3-7]. Иногда полосы ВП, наблюдаемые в области около 800 и 1200 нм, приписывались центрам окраски ZnS. В работе [4], а также в [8] были измерены спектры ВП ZnS-фосфоров в видимой области спектра и обнаружены полосы с максимумом 500—550 нм. Поведение фосфоров, запасующих световую сумму на уровнях, соответствующих этим полосам ВП, было изучено нами [9]. Показано, что в ZnS-Cu-фосфорах запасается световая сумма на глубоких уровнях захвата, с которых она освобождается при температуре около 470°K или при облучении светом с $\lambda < 600$ нм.

Дальнейшее развитие исследования центров окраски фосфоров ZnS получили в работах [10-13]. Было показано, что в облученных нейтронами монокристаллах ZnS появляется ВП с максимумом около 540 и 425 нм [10-11], которое исчезает при нагреве до 500°K или при облучении фосфоров в этих полосах ВП. В работах [12, 13] были изучены ЭПР, фотоэлектрические свойства и люминесценция центров, соответствующих указанным полосам при разных температурах. На основании этих данных сделан вывод, что полосы ВП являются полосами поглощения *F*-центров, т. е. они обусловлены или освобождением электрона с вакансии серы, или переходом электрона на возбужденный уровень в этом центре (полоса 540 нм).

Недавно нами были начаты исследования взаимодействия этих центров окраски с локальными центрами других типов в люминесцирующих ZnS-порошках [14, 15]. В настоящей работе более полно изложены и обсуждены результаты этих работ.

1. Образцы и методика исследования

Для проведения измерений была изготовлена серия порошкообразных фосфоров (см. табл. 1). Все примеси были введены в шихту в виде хлоридов. В качестве плавня во всех случаях использовался хлористый натрий в количестве 2,5 вес.%. Шихту перечисленных в таблице фосфоров прокаливали в воздухе при 1000°С в течение 30 мин и быстро охлаждали до комнатной температуры. В дальнейшем использовалась неокисленная часть порошка.

Таблица 1

Исследуемые образцы

№	Концентрация Cu, г/г	Концентрация тушителя (Co, Ni, Fe), г/г	№	Концентрация Cu, г/г	Концентрация тушителя (Co, Ni, Fe), г/г
102	0	0	109	10 ⁻⁴	Ni: 10 ⁻⁶
101	10 ⁻⁴	0	110	10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁶
114	10 ⁻⁴	CO: 3 · 10 ⁻⁷	111	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
85	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	112	10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁵
86	10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁶	113	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
87	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	116	0	Fe: 10 ⁻⁵
88	10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁵	117	10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁷
89	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	118	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶
105	0	10 ⁻⁵	119	10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁶
106	5 · 10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	120	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
107	0	Ni: 10 ⁻⁵	121	10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁵
108	10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁷	122	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴

Спектры отражения этих фосфоров были измерены на спектрофотометре СФ-10 до и после их возбуждения. Возбуждение осуществлялось с помощью ртутной лампы СВДШ-250 через фильтр УФС-2 в течение 2 мин на расстоянии 15 см от источника. В течение этого времени достигался стационарный режим работы люминофора. Каждый раз перед измерением невозбужденных образцов фосфоры приводились в начальное состояние облучением их желтым светом от лампы накаливания. Чтобы избежать почернения фосфоров во влажном воздухе при облучении, они помещались в специальную герметическую камеру над Р₂О₅. Измерение спектра отражения начиналось через 2 мин после окончания возбуждения, за исключением цикла измерения релаксации ВП. Мерой возбужденного поглощения служила разность между спектрами отражения возбужденных и невозбужденных образцов. Использование формул, полученных в работе [16], в данном случае неоправдано, так как величина диффузного отражения в наших фосфорах изменяется в больших пределах. Релаксацию и температурную зависимость ВП измеряли на том же СФ-10.

2. Спектры отражения и возбужденного поглощения

2.1. Спектры отражения

Отражение ZnS-CI в области 400—750 нм практически неселективно. Введение меди обуславливает уменьшение отражения в области 400—500 нм. Максимум поглощения меди (минимум отражения) находится в ультрафиолетовой области. Однако уже при 420 нм отражение ZnS-Cu не превышает 50% при концентрации меди 10⁻⁴ г/г.

Действие Ni и Co на поглощение ZnS-Cu и ZnS-Ag исследовалось в [17]. Наши данные в основном согласуются с результатами этой работы. Co и Ni имеют две основные области поглощения [18]: область в красной и близкой к ней инфракрасной части спектра, где проявляется ряд линий, соответствующих переходам в двухвалентных ионах, и область в ультрафиолетовой и синей частях спектра, соответствующая переносу электрона с иона в зону проводимости (см., также, [19]). В спектре отражения наших фосфоров отчетливо проявилась группа линий Co²⁺ в области 640—750 нм, что можно считать доказательством нахождения в наших фосфорах Co в двухвалентном виде. Соответствующая группа

линий в ZnS-Cu, Ni находится вне области измерения, доступной для наших приборов, за исключением начала спектра поглощения в области 680—750 нм. В спектре фосфора ZnS-Cu, Ni отчетливо проявилась и полоса с максимумом около 420 нм, соответствующая ионизации Ni^{2+} . В случае ZnS-Cu, Co соответствующая полоса находится в более коротковолновой части спектра и при наших измерениях не проявилась. Введение Fe в фосфоры в количестве до 10^{-4} г Fe на 1 г ZnS не вызвало изменения в спектре отражения. По данным [20], линии поглощения Fe^{2+} в сфалерите расположены почти равномерно в видимой области спектра. Однако они были измерены при концентрации Fe, примерно на два порядка большей, чем концентрация Fe в наших фосфорах. Кроме того, не исключено, что Fe не вошел в наши фосфоры в виде двухвалентного иона и именно поэтому его действие не проявляется.

2.2. Спектры возбужденного поглощения

При возбуждении ВП появляется у всех изученных фосфоров во всей исследованной области спектра. Притом характер этого ВП существенно зависит от типа введенных примесей. Спектры ВП ZnS-Cl и ZnS-Cu, Cl приведены на рис. 1. На этом же рисунке показана кривая

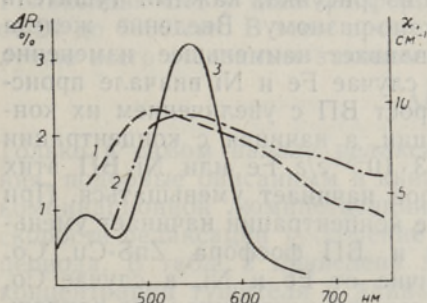
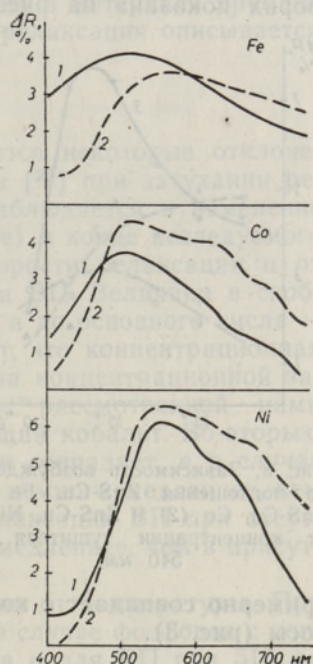


Рис. 1. Спектры возбужденного поглощения ZnS-Cl (1) и ZnS-Cu, Cl (2). Полосы поглощения F -центра [12] в монокристалле ZnS (3).

Рис. 2. Спектры возбужденного поглощения ZnS с примесью тушителя (1) и с примесью тушителя и активатора Cu (2). Концентрация Fe, Ni, Co — 10^{-5} г/г ZnS, концентрация Cu — 10^{-4} г/г ZnS.



ВП монокристалла ZnS [12], характеризующая полосы поглощения F -центра ZnS. ВП наших объектов в области 400—450 нм и около 550 нм можно сопоставить с поглощением F -центров, и оно, очевидно, является основным. Кроме того, в наших фосфорах проявляется еще отчетливое ВП в области 600—750 нм, что можно объяснить поглощением на ионизованных центрах свечения (см. также [8]). Число последних существенно увеличивается при введении меди в фосфор. Представляет еще интерес тот факт, что ВП в области 430 нм (Y -полоса поглощения F -центра) при введении меди в фосфор сильно уменьшается. На положение и интенсивность X -полосы поглощения F -центра (540 нм) медь существенного влияния не оказывает.

Результаты, полученные при введении тушителей Fe, Co, Ni в ZnS, показаны на рис. 2. Из рисунка видно, что под действием их ВП в общем увеличивается, но это увеличение неодинаково во всех областях спектра. ВП в области $У$ -полосы больше всего увеличивается при применении Fe, а в случае никеля оно даже уменьшается по сравнению с ВП ZnS-CI. Это связано, по-видимому, с наложением полосы поглощения Ni^{2+} и, возможно, длинноволновой части полосы поглощения Co^{2+} на $У$ -полосу поглощения. При одновременном введении меди и тушителя в фосфор $У$ -полоса практически не проявляется. Как показывает рис. 2, в области 600—750 нм под действием Cu увеличивается не только поглощение Co и Ni [17], но и ВП на ионах меди под действием Co и Ni. Резкое уменьшение ВП в области 650—750 нм в случае Co и Ni также связано с наложением спектра поглощения ионов Co^{2+} и Ni^{2+} на спектры ВП этих фосфоров.

3. Зависимость возбужденного поглощения, инфракрасного тушения люминесценции и релаксации возбужденного поглощения от концентрации Fe, Co, Ni

3.1. Зависимость возбужденного поглощения от концентрации тушителей

Зависимость ВП от концентрации Fe, Ni или Co в ZnS-Cu, Cl-фосфорах показана на рис. 3. Как видно из рисунка, каждый тушитель влияет по-разному. Введение железа обуславливает наименьшее изменение ВП. В случае Fe и Ni вначале происходит рост ВП с увеличением их концентрации, а начиная с концентрации 10^{-5} — $3 \cdot 10^{-5}$ г/г Fe или Ni ВП этих фосфоров начинает уменьшаться. При этой же концентрации начинает уменьшаться и ВП фосфора ZnS-Cu, Co. В отличие от Fe и Ni, в случае Co, при малых концентрациях его (вплоть до 10^{-5} г/г), ВП почти не изменяется.

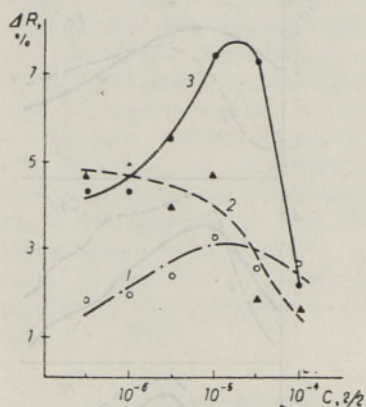


Рис. 3. Зависимость возбужденного поглощения ZnS-Cu, Fe (1), ZnS-Cu, Co (2) и ZnS-Cu, Ni (3) от концентрации тушителя при 540 нм.

Была также изучена концентрационная зависимость ВП в области $У$ -полосы и в красной области спектра. Детальный анализ показал, что в пределах ошибок, которые, особенно в области $У$ -полосы, достигают 30—40% измеренной величины, концентрационная зависимость ВП в этих областях

примерно совпадает с концентрационной зависимостью ВП около X -полосы (рис. 3).

3.2. Зависимость инфракрасного тушения от концентрации тушителей

Ранее было установлено, что введение Fe, Ni, Co увеличивает инфракрасное тушение фосфоров ZnS [21]. Нами были измерены спектры инфракрасного тушения в области от 600 до 1000 нм при равной интенсивности инфракрасного света. Фосфоры возбуждались в полосе поглощения основного вещества. Эти спектры были сняты при различных концентрациях Co и Fe. Спектры инфракрасного тушения не изменяются существенно при изменении концентрации тушителей. Влияние концент-

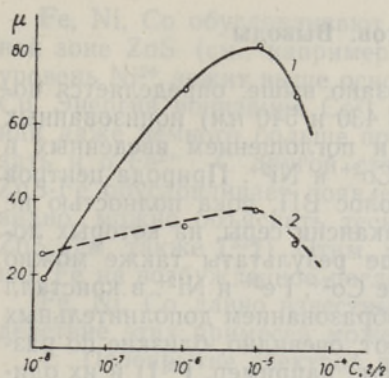


Рис. 4. Зависимость коэффициента инфракрасного тушения $\mu = I - I/I_0$ для ZnS-Cu, Co (1) и ZnS-Cu, Fe (2) от концентрации тушителя при 700 нм.

рации Co и Fe на величину инфракрасного тушения при 700 нм показано на рис. 4. Точка при концентрации около 10^{-8} г/г соответствует фосфору ZnS-Cu, Cl. Из рисунка видно, что инфракрасное тушение вначале растет с увеличением концентрации Fe и Co, а затем уменьшается так же, как и возбужденное поглощение, начиная с концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ г/г. При концентрации тушителей $10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5}$ г/г стационарная интенсивность люминесценции также существенно уменьшалась. При 10^{-4} г/г Co как интенсивность свечения, так и величина инфракрасного тушения были настолько малы, что измерить спектры инфракрасного тушения было невозможно.

3.3. Зависимость релаксации возбужденного поглощения от концентрации тушителей

Некоторые данные о релаксации ВП были приведены нами в [14, 15]. Релаксация ВП у всех фосфоров была измерена в интервале времени от 24 до 6000 сек. В этом промежутке времени релаксация описывается лучше всего степенным законом

$$\Delta R = kt^{-\alpha}.$$

Только в самом начале релаксации наблюдаются некоторые отклонения, подобные описанным в книге Э. Адировича [22] при затухании рекомбинационной люминесценции. Но иногда наблюдается и изменение скорости релаксации (ускорение или замедление) в конце исследуемого периода. В табл. 2 приведена зависимость скорости релаксации α от концентрации тушителя и длины волны спектра ВП. Величина в скобках после основного числа соответствует концу, а до основного числа — началу кривой релаксации. Из таблицы следует, что концентрационная зависимость α в случае Fe и Ni противоположна концентрационной зависимости самого возбужденного поглощения, рассмотренной нами выше. Исключением является фосфор, содержащий кобальт. Во-вторых, как правило, релаксация ВП при 510 и 620 нм совпадает, а в случае отсутствия совпадения происходит при 620 нм немного медленнее, чем при 510 нм. Далее из таблицы следует, что релаксация ВП при отсутствии у фосфоров меди происходит в 2—3 раза медленнее, чем в присутствии меди.

Была также изучена зависимость релаксации от температуры. При повышении температуры от комнатной до 70° С в случае фосфоров с концентрацией Co 10^{-6} г/г и Ni $3 \cdot 10^{-6}$ г/г величина α для ВП при 510 нм уменьшается. Это свидетельствует об уменьшении скорости релаксации с повышением температуры и может быть обусловлено термическим освобождением носителей тока, локализованных на мелких центрах захвата. Однако при 620 нм скорость релаксации ZnS-Cu, Ni при 70° С больше, чем при 17° С.

4. Обсуждение результатов. Выводы

Структура спектра ВП, как было показано выше, определяется поглощением центров окраски (полосы около 430 и 540 нм) ионизованных центров свечения (область 600—750 нм) и поглощением введенных в фосфор примесей, в первую очередь Cu^+ , Co^{2+} и Ni^{2+} . Природа центров окраски, проявляющихся в виде X- и Y-полос ВП, пока полностью не ясна. Согласно [12, 13], им соответствуют вакансии серы, на которых локализованы электроны. Приведенные выше результаты также можно объяснить, исходя из этой модели. Введение Co^{2+} , Fe^{2+} и Ni^{2+} в кристалл может, хотя бы частично, сопровождаться образованием дополнительных вакансий серы. Этому процессу способствуют, очевидно, близкие по размерам ионные радиусы тушителей и Zn^{2+} (см., например, [23]) и их одинаковая валентность в халькогенидах. Этим, вероятно, объясняется увеличение ВП в области X-полосы при введении тушителей в фосфор и дальнейший его рост при увеличении концентрации тушителей.

ВП в области 600—750 нм объясняется поглощением на ионизованных центрах свечения. С этим согласуются и данные о релаксации ВП: освобождение дырок с ионизованных центров свечения должно вести к одновременному уменьшению числа электронов на уровнях центров окраски (540 нм) и к совпадению закона релаксации для обеих областей спектра ВП на данном этапе процесса, что хорошо демонстрирует табл. 2. Исходя из приведенных соображений, можно также понять, по-

Таблица 2

Зависимость степени релаксации ВП α от концентрации тушителей и длины волны спектра возбужденного поглощения

Концентрация тушителя, e/g ZnS	Длина волны спектра возбужденного поглощения, нм			
		Fe	Co	Ni
$3 \cdot 10^{-7}$	510	0,37		0,62
	620	0,19		(0,62) 0,15
10^{-6}	510	0,3 (0,96)	(0,26) 0,36	0,21
	620	0,23	(0,12) 0,36	0,17
$3 \cdot 10^{-6}$	510	0,16	(0,22) 0,35	0,15 (0,42)
	620	0,16	(0,22) 0,35	0,07 (0,23)
10^{-5}	510	0,27	0,3	0,19
	620	0,27	0,3	0,19
$3 \cdot 10^{-5}$	510	0,34	0,3	0,26
	620	0,25	0,3 (0,18)	0,26
10^{-4}	510	0,21 (0,54)	0,22	0,36 (0,70)
	620	0,19	0,16	0,36
10^{-5} $C_{Cu} = 0$	510	0,09	0,12	0,07
	620	0,10	0,1	0,04

чему в результате введения Cu в ZnS ВП увеличивается как в области X-полосы, так и в области полос ВП ионизованного активатора. Отметим еще, что в принципе в спектре ВП, обусловленном ионизованными активаторами, должна проявиться структура валентной зоны [24—26], а также индуцированные локальные и квазилокальные уровни [27—29]. Однако для обнаружения этих явлений требуются более точные измерения.

Fe, Ni, Co обуславливают появление глубоких уровней в запрещенной зоне ZnS (см., например, [30]). По данным поглощения, основной уровень Ni^{2+} лежит выше основного уровня неионизованного активатора Cu. Энергия ионизации Co^{2+} сравнима с энергией ионизации Cu в ZnS или даже немного больше последней. То же можно, по-видимому, сказать и о Fe^{2+} . С другой стороны, известно [31], что введение CuS в ZnS-Fe обуславливает появление в ZnS железа в виде Fe^{3+} . Это, очевидно, можно объяснить тесным взаимодействием Fe и Cu в решетке ZnS (см. также [32]). Этим, может быть, и обусловлено меньшее влияние Fe на возбужденное поглощение ZnS.

Fe, Ni, Co давно известны как тушители люминесценции. Тушащее действие этих примесей может проявляться различным образом:

1. Перекрытие спектров поглощения ионов тушителей со спектрами поглощения ионов активатора в ZnS может обуславливать существенное уменьшение доли поглощаемой возбуждающей энергии на активаторе и тем самым уменьшать выход.

2. Все тушители поглощают свет в видимой или в инфракрасной области спектра, что также может привести к уменьшению выхода люминесценции.

3. Выход люминесценции должен понизиться и вследствие увеличения ВП в области X- и Y-полосы под действием тушителей. Тушение обусловлено в этих случаях конкуренцией тушителей с активаторами в процессе поглощения энергии возбуждения или реабсорбцией энергии излучения тушителями и центрами окраски в ZnS.

Основным механизмом взаимодействия между центрами окраски и центрами свечения, как следует из вышеприведенного, является электронно-дырочный механизм. Однако выше был приведен ряд фактов (уменьшение ВП при высоких концентрациях тушителей, увеличение скорости релаксации при введении Cu в фосфоры с тушителями, увеличение скорости релаксации при больших концентрациях Ni в ZnS-Cu, Ni), позволяющих предполагать, что, кроме этого основного электронно-дырочного механизма взаимодействия между примесями, в фосфорах ZnS может проявиться и взаимодействие другого типа. Например, вполне возможно, что на некоторых этапах процесс релаксации определяется непосредственным обменом электронами и дырок между тушителем и активатором, аналогично механизму донорно-акцепторной люминесценции [33, 34].

Для более детального обсуждения вопроса о влиянии Fe, Ni, Co в фосфорах ZnS нужны более подробные данные (спектроскопические и релаксационные зависимости от концентрации), полученные на монокристаллических объектах.

В заключение выражаем благодарность П. Тагель и Т. Вээво, принимавшим участие в выполнении измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Центры окраски в щелочногалогидных кристаллах, Сб. статей, М., 1968.
2. International Symposium "Color Centers in Alkali Halides", Rome, September 23—27, 1968.
3. Hoch A., Ann. Phys., 38, 486 (1940).
4. Антонов-Романовский В. В., Щукин И. П., Докл. АН СССР, 71, 445 (1950).
5. Halperin A., Pinker R., J. Chem. Phys., 34, 2031 (1961).
6. Ребане К.-С., Диссертация, Тарту, 1955.
7. Cingolani A., Levialdi A., Phys. Rev. Letts, 18, N 11 p., A 12 (1967); Phys. Rev., 158, 732 (1967).

8. Винокуров Л. А., Опт. и спектр., **1**, 901 (1956).
9. Ребане К.-С., Опт. и спектр., **4**, 211 (1958); Изв. АН СССР, Сер. физ., **23**, 1296 (1959).
10. Yoshida T., Seiyama T., Shono Y., Kitagawa M., J. Appl. Phys. Letts, **9**, 26 (1966).
11. Seiyama T., J. Phys. Soc. Jap., **23**, 525 (1967).
12. Schneider I., Räuber A., Solid State Comm., **5**, 779 (1967).
13. Leutwein K., Räuber A., Schneider I., Solid State Comm., **5**, 783 (1967).
14. Пийр К. Ю., Ребане К.-С. К., Ж. прикл. спектр., **11**, 469 (1969).
15. Пийр К. Ю., Ребане К.-С. К., Тезисы докладов XVII совещания по люминесценции (кристаллофосфоры), Иркутск, 1968, с. 110; Изв. АН СССР, Сер. физ., **33**, 941 (1969).
16. Антонов-Романовский В. В., ЖЭТФ, **26**, 459 (1954); Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров, М., 1966.
17. Антонов-Романовский В. В., Букке Е. Е., Винокуров Л. А., ЖЭТФ, **25**, 745 (1953).
18. Weakliem H. A., J. Chem. Phys., **36**, 2117 (1962).
19. Holton W. C., Schneider I., Estle T. L., Phys. Rev., **133**, 1638 (1964).
20. Марфуни А. С., Платонов А. Н., Федоров В. Е., ФТТ, **9**, 3616 (1967).
21. Melamed N. T., J. Electrochem. Soc., **97**, 33 (1950).
22. Адирович Э. И., Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, М., 1951.
23. Уэллс А. Ф., Строение неорганических веществ, М., 1948.
24. Cardona M., Proc. 7th Int. Conf. on Phys. of Semiconductors, Paris, 1964, p. 181.
25. Cardona M., Harbeke G., Proc. 7th Int. Conf. on Phys. of Semiconductors, Paris, 1964, p. 217.
26. Маделунг О., Тройш И., IX Международная конференция по физике полупроводников. Аннотация докладов, М., 1968, с. 4.
27. Паэ А., Пийр К., Ребане К.-С., Ж. прикл. спектр., **4**, 529 (1966).
28. Кристофель Н. Н., Тр. ИФА АН ЭССР, № 32, 54 (1967).
29. Кристофель Н. Н., Завт Г. С., Тезисы докладов XVII совещания по люминесценции (кристаллофосфоры), Иркутск, 1968, с. 81.
30. Arriarian N., Curie D., Compt. Rend. **234**, 75 (1952).
31. Matossi F., Räuber A., Küpper F., Z. Naturforsch., **18a**, 818 (1963).
32. Мейзи Д. Е., Ребане К.-С. К., Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., **16**, 419 (1967).
33. Prener I. S., Williams F. E., Phys. Rev., **101**, 1427 (1956).
34. Gershenson M., Trumbore F. A., Mikulyak R. M., J. Appl. Phys., **36**, 1528 (1965); **37**, 483 (1966); **37**, 486 (1966).

Тартуский государственный университет

Поступила в редакцию
23/I 1969

KOIDULA PIIR, K.-S. REBANE

ZnS-LUMINOFOORIDE VÄRVITSENTRITE INTERAKTSIOON KRISTALLVÖRE TEISTE DEFJEKTIDEGA

Uuriti ZnS-fosfooride (tab. 1) ergastatud neelamist. Nende fosfooride ergastatud neelamise ΔR spektris (joon. 1) esineb maksimum 540 nm juures, mis on tingitud tõenäoliselt väävlil vakantsidest. Ergastatud neelamine, mis esineb piirkonnas 600–750 nm, toimub valentselektronide ülemineku tõttu ergastatud aktivaatoritele. Kustutatavate lisandite Fe, Ni ja Co mõjul suureneb ZnS-fosfooride ergastatud neelamine (joon. 2). Ergastatud neelamise spektrite struktuur seletub peamiselt kristalli viidud lisandite iseneeldumisega. Lisandite Fe, Ni, Co kontsentratsiooni muutudes muutub ka ergastatud neelamise suurus (joon. 3) ja relaksatsiooni kiirus (tab. 2). Ergastatud neelamine relakseerub seaduse $\Delta R \sim t^{-\alpha}$ kohaselt, kus t on aeg, $0,8 > \alpha > 0,04$. Relaksatsioon 510 nm ja 620 nm juures toimub üldiselt ühesuguse kiirusega. Esitatakse uusi andmeid luminesentsi infrapunase kustutamise sõltuvusest kustutatavate lisandite kontsentratsioonist (joon. 4). Tulemused lubavad oletada, et ZnS värvitsentrite interaktsioon toimub põhiliselt elektron- auk- protsesside abil valentsi- ja juhtivustsoonide kaudu. Mõningad tulemused aga viitavad ka elektron- auk- tunnelüleminekute võimalusele neis luminofoorides.

KOIDULA PIIR, K.-S. REBANE

THE INTERACTION OF THE COLOUR CENTRES WITH OTHER LATTICE DEFECTS IN PHOSPHORS ZnS

This paper deals with the excited absorption (EA) of ZnS phosphors (Table 1). In the spectrum of the EA $\Delta R(\lambda)$ of these phosphors the maximum, probably connected with sulphur vacancies in ZnS, appears at 540 nm. The EA in the spectral region of 600—750 nm increases with the incorporation of activator Cu in ZnS (Fig. 1). This EA is connected with electron transition from the valency band to the level of ionized activator. The incorporation of the killers Fe, Ni, Co in phosphors ZnS contributes to the increase of the EA (Fig. 2). The spectra of the EA have a structure that depends on the intensity and spectral position of the absorption of foreign ions, such as Cu, Fe, Ni, Co in ZnS. Upon increase, the concentration of Fe, Ni, Co, and furthermore, the amount of the EA and the relaxation velocity of the EA change (Fig. 3 and Table 3). The EA relaxes in accordance with the law $\Delta R \sim t^{-a}$ where $0.8 > a > 0.04$. Relaxation at 510 nm has the same velocity as at 620 nm. In the paper some data about infrared quenching of luminescence and its dependence on the concentration of killers are also presented (Fig. 4). On the basis of the described results, the assumption is made that the interaction of the colour centres of ZnS has mainly an electron-hole nature. Some facts indicate that the tunnelling mechanism is also possible.