

TARTU RIIGLIK ÜLIKOOI
Eksperimentaalfüüsika kateeder

Helgi Ruttas

ZnS-Cu,Al JA ZnS-Cl STIMULATSIOONISPEKTRID

Diplomitöö

Juhendaja: dots. K.-S.Rebane
füüs.-mat. kandidaat

Tartu 1963

Sisukord

	lk.
Sissejuhatus	4
I. Uuritavad objektid, mõõtmiste aparatuur ja metoodika	6
§ 1. Uuritavad objektid	6
§ 2. Mõõtmiste aparatuur ja metoodika	6
II. Eksperimentaalsed tulemused	9
§ 1. Fosfoorid ZnS-NaCl	9
§ 2. Fosfoorid ZnS-Cu,Al	12
§ 3. ZnS-Bi ja (ZnCd)S-Cu	20
III. Tulemuste analüüs	22
IV. Kokkuvõte	30
Kasutatud kirjandus	32

SISSEJUHATUS.

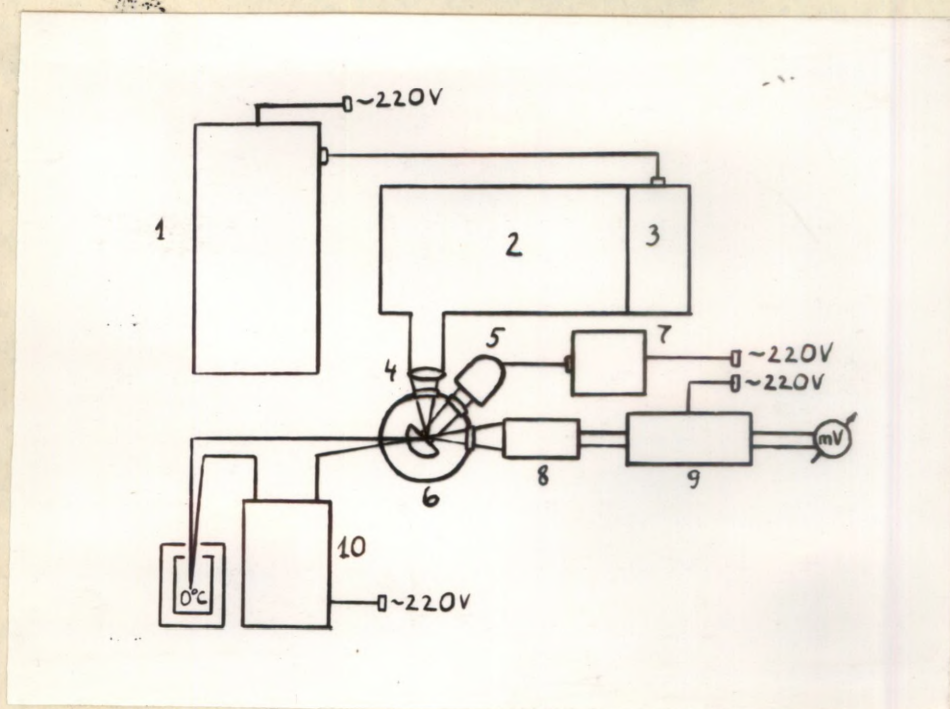
Infrapunasele (IP) kiirgusele tundlikud fosfoorid võivad omada suurt praktilist tähtsust. Sellepärast pööratakse nende uurimisele järjest suuremat tähelepanu.

IP kiirgus, mõjudes eelnevalt ergutatud fosfoorile, võib põhjustada fosfoori optiliste ja elektriliste karakteristikute mitmesuguseid muutusi, mis on seotud süsteemi sunnitud üleminekuga ergutamata olekusse. Infrapunastest efektidest üheks huvipakkuvamaks on optiline sähvatus - ergutamisel salvestatud valgussumma kiirendatud vabastamine IP valguse mõjul. Sähvatuse stimulatsioonispektrite mõõtmine koos fosfooride termilise väljakiirituse uurimisega aitab mõningal määral välja selgitada haardenivoode süsteemi ehitust fosfoorides. Samuti leiab optiline sähvatus kasutamist IP kiirguse detektorite loomisel. Sellepärast pööratakse just sellele efektile viimasel ajal eriti suurt tähelepanu /1 - 6/.

Enamik varasematest töödest fosfooride fotostimuleeritud luminesentsi kohta /3, 6/ on viidud läbi fosfooridega, mis omavad sügavaid haardenivoosid. Kuid nagu on näidanud paljude autorite uurimused, on sügavate haardenivoodega fosfoorid tundlikud ainult väikese lainepikkusega IP

kiirguse suhtes ($\lambda < 1,5\mu$). Stimulatsiooninähtusi pikalainelise IP kiirguse mõjul on uuritud juhuslikult ja ainult mõne üksiku autori poolt. Alles viimastel aastatel on sellele küsimusele hakatud pühendama rohkem tähelepanu /7, 8/.

Käesoleva töö eesmärgiks oli jätkata neid ZnS-fosfooride sähvatuslike omaduste uurimisi, mida alustati TRÜ eksperimentaalfüüsika kateedris paar aastat tagasi ja millest ka käesoleva töö autor kogu aeg on osa võtnud /7, 9, 10, 11/. Varemtehtud töö peamiseks eesmärgiks oli paremate sähvatuslike fosfooride väljaselgitamine ja mõõtmiste metoodika väljatöötamine. Töö tulemusena leiti tööpoolest rida fosfoore, mis on tundlikud IP kiirgusele seni väheuuritud piirkonnas lainepikkusega $\lambda > 1,5\mu$. Perspektiivikamateks fosfoorideks osutusid ZnS-NaCl ja ZnS-Cu,Al. Käesolevas töös on uuritud neid fosfoore detailsemalt, kusjuures on püütud välja selgitada optimaalne lisandite kontsentratsioon, mille puhul fosfooride tundlikkus IP kiirgusele on maksimaalne.



Joonis 1. Aparatuuri skeem

1 - toiteblokk; 2 - monokromaator MKC-12; 3 - monokromaa-
tori valgusallikas; 4 - LiF-st lääts; 5 - valgusti ON -18;
6 - krüostaat; 7 - O -18 drossel; 8 - fotokordistaja $\Phi\Delta\Delta$ -17;
9 - $\Phi\Delta\Delta$ toiteblokk; 10 - isekirjutaja H-373-1.

I. UURITAVAD OBJEKTID, MÕÖTMISTE APARATUUR JA METOODIKA

§ 1. Uuritavad objektid

Töös uuriti kahte fosfooride rida: ZnS-NaCl ja ZnS-CuAlS_2 , milliste valmistamisel on varieeritud lisandi kontsentratsiooni (vt. tabel I), fosfoori ZnS-Bi ja tehnilist fosfoori (ZnCd)S-Cu (mark $\phi K \Pi -01$), mis on võetud etaloniks antud töö tulemuste võrdlemisel meie eelmistes töödes esitatud mõõtmistulemustega.

Fosfooride ZnS-NaCl valmistamisel kasutati põhiaainena tsinksulfiidi "luminofooride jaoks", mida eelnevalt kuumutati lämmastikus 500°C juures. Lisandina kasutati keemiliselt puhast NaCl. Lisand viidi sisse vesilahusena. ZnS ja NaCl segu kuumutati õhu atmosfääris tund aega 1100°C juures.

Fosfoorid ZnS-CuAlS_2 valmistati TRÜ eksperimentaalfüüsika kateedri noorema teadusliku töötaja sm. K. Piiri poolt, kellele avaldan tänu võimaluse eest kasutada neid fosfoore meie mõõtmisteks. Nende fosfooride omadused on kirjeldatud töös /12/.

Fosfoori ZnS-Bi sünteesis ENSV TA Füüsika-Astronoomia Instituudi noorem teaduslik töötaja sm. I. Muuga.

§ 2. Mõõtmiste aparatuur ja metoodika

Käesolevas töös kasutati sama aparatuuri, millega teostati mõõtmisi töös /9/. Aparatuur koosnes monokromaatorist,

krüostaadist ja registreerivast seadest (joonis 1).

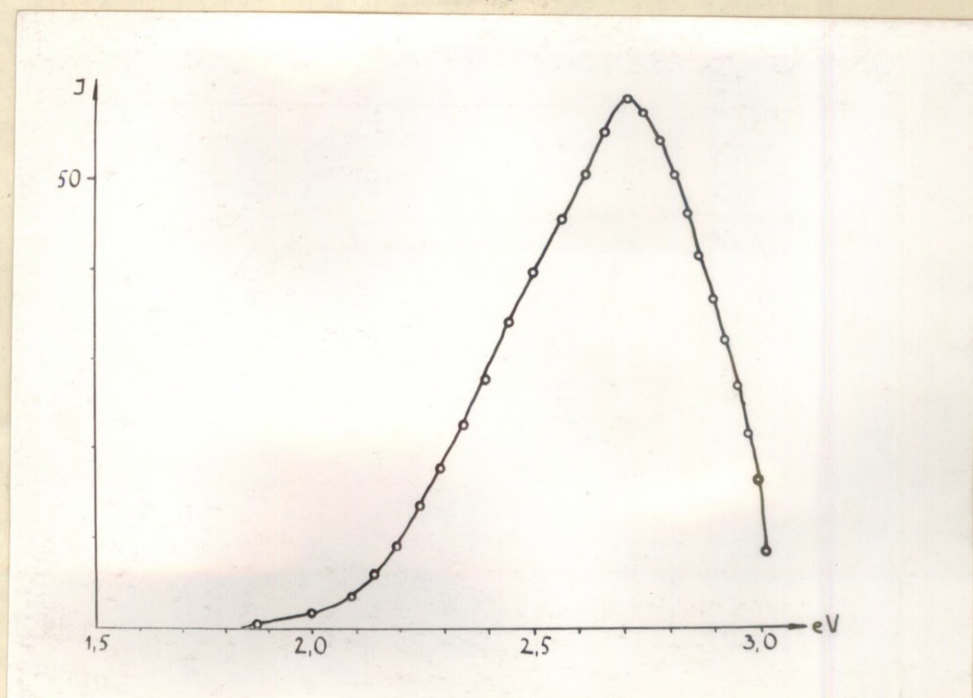
Mõõtmistel kasutati ainult liitiumfluoriidist optikat, mis omab läbipaistvust IP kiirgusele lainepikkuste vahemikus $0,6 - 5,0 \mu$. Monokromaatori kaliibrimiskõver LiF optika korral on leitud uuesti, tarvitades kaliibrimiseks kasutatavate ainete neeldumisspektrite registreerimiseks НКC-12 juurde kuuluvat fotoelektronoptilist võimendajat ФЭУ-18 ja isekirjutajat ЭПC -152. Peale eelmistel mõõtmistel kasutatud normaalide leiti veel vee aurude ja CO_2 neeldumismaksimumid, mis varem võeti НКC-12 passi andmetest. Saadud kaliibrimiskõver ei erine oluliselt peegelgalvanomeetri abil teostatud mõõtmistel saadud kõverast.

Mõõtmised viidi läbi varem väljatöötatud metoodika kohaselt /9/. Teostati kaht liiki mõõtmisi: a) termilise väljakiiritamise kõverate mõõtmine ja b) stimulatsioonispektrite mõõtmine. Stimulatsioonispektrid mõõdeti ainult vedela hapniku temperatuuril, kuna meid huvitas just pikalainelise IP kiirguse stimuleeriva toime uurimine.

Erinevalt varem teostatud mõõtmistest kasutati fosfoori kiiritamisel lainepikkuste vahemikus $1 - 3 \mu$ võrdse energiaga IP kiirgust, mis saavutati globari voolu muutmise abil.

Tabel I.

Jrk. nr.	Fosfoor	Lisandite kontsent- ratsioon	Kuumu- tamise atmos- fäär	Kuumu- tamise t°C	Kuumut. aeg (min.)	Stats.helen- duse värvus a) toatemp. b) -180°C j
1.	ZnS-NaCl	1%	õhk	1100°	60	a) sinine b) sinine
2.	ZnS-NaCl	2%	õhk	1100°	60	a) sinine b) sinine
3.	ZnS-NaCl	5%	õhk	1100°	60	a) sinine b) sinine
4.	ZnS-NaCl	10%	õhk	1100°	60	a) sinine b) sinine
5.	ZnS-Cu, Al nr.190	1,57 m%	vaakuum	1100°	240	a) punane b) roheline
6.	ZnS-Cu, Al nr.189	1,26 m%	vaakuum	1100°	240	a) punane b) roheline
7.	ZnS-Cu, Al nr.183	0,79 m%	vaakuum	1100°	240	a) punane b) roheline
8.	ZnS-Cu, Al nr.184	0,16 m%	vaakuum	1100°	240	a) roheline b) roheline
9.	ZnS-Cu, Al nr.185	$8 \cdot 10^{-2}$ m%	vaakuum	1100°	240	a) sinine b) sinine
10.	ZnS-Cu, Al nr.181	$3 \cdot 10^{-2}$ m%	vaakuum	1100°	240	a) sinine b) sinine
11.	ZnS-Cu, Al nr.187	$8 \cdot 10^{-3}$ m%	vaakuum	1100°	240	a) sinine b) sinine (viol.)
12.	ZnS-Cu, Al nr.188	$8 \cdot 10^{-4}$ m%	vaakuum	1100°	240	a) sinine b) sinine (viol.)
13.	ZnS-Cu, Al nr.165 ^a	0,005% Cu 0,0114% Al	H ₂ S	600° -1130°	90	a) sinine b) sinine
14.	ZnS-Cu, Al nr.165°	0,005% Cu	H ₂ S	1000°	30	a) sinine b) sinine
15.	(ZnCd)S-Cu Φ KΠ-01	0,007g/gCu 8% CdS				a) kollakasroh. b) kollakasroh.
16.	ZnS-Bi	$3 \cdot 10^{-3}$ g/g	S au- rud	1100°	20	a) kollakasroh. b) kollakasroh.



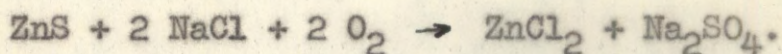
Joonis 2. ZnS-NaCl(5%) kiirgusspekter toatemperatuuril.

II. EKSPERIMENTAALSED TULEMUSED

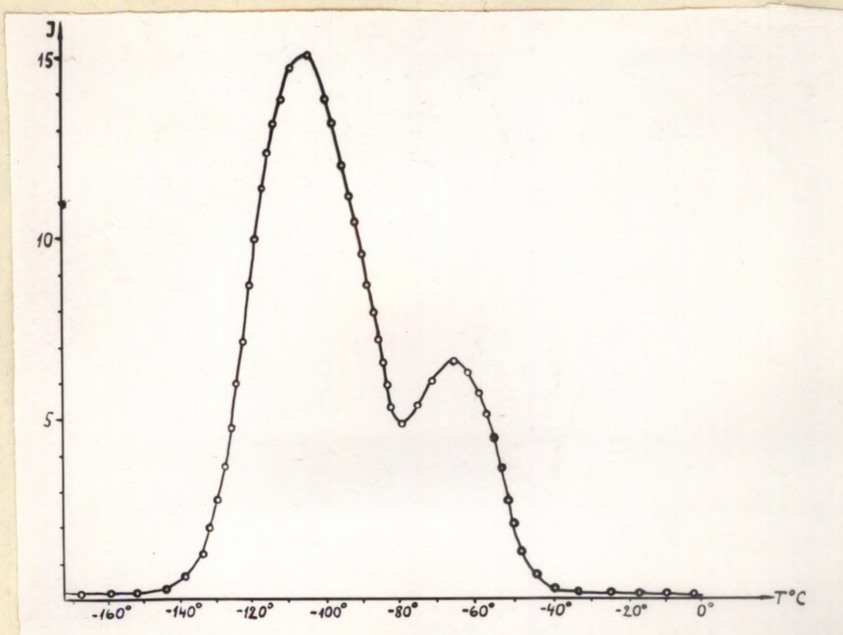
§ 1. Fosfoorid ZnS-NaCl

Kõik antud töös kasutatud fosfoorid ZnS-NaCl omavad intensiivset sinist helendust maksimumiga $\lambda_{\max} = 465 \text{ m}\mu$ juures (joonis 2). Kiirgusspektrid ei muutu oluliselt, kui minna üle vedela hapniku temperatuuri juurde. Fosfooride statsionaarse helenduse intensiivsused erinevate lisandi kontsentratsioonide korral on samuti vähe erinevad (mitte üle 15%).

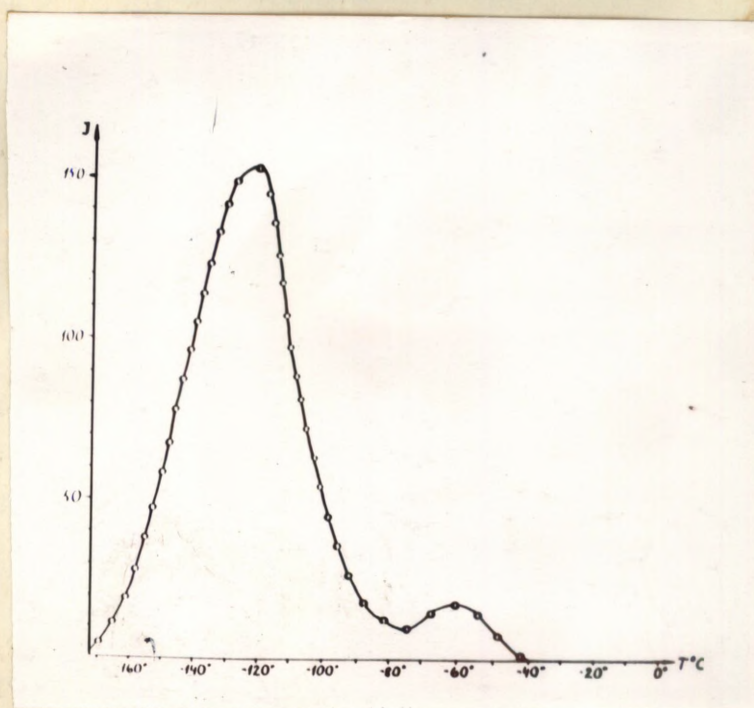
Riehli ja Ortmanni järgi /13/ on sinise helendusega fosfoori ZnS-NaCl moodustumise tunnuseks ühendi ZnCl_2 tekimine vastavalt reaktsioonile



Kuid fosfoori valmistamisel ZnCl_2 ülehulgas ei saadud parema helendusega fosfoori. Järelikult soodustab kloreerimise protsess ise kuidagi kiirgustsentrite moodustumist. Rangel hapniku kõrvaldamisel saadakse ilma sinise helenduseta preparaadid. Gurvitši järgi /14/ on hapnik vajalik luminestsentsi tekitamiseks sel juhul, kui ilma tema juuresolekuta ei teki suhteliselt kergesti ZnS sisseminevaid Zn, Cu ja Ag kloriide. Sellepärast ZnS-NaCl kuumutamisel hapniku puudumi-



Joonis 3. ZnS-NaCl(1%) termokõver.

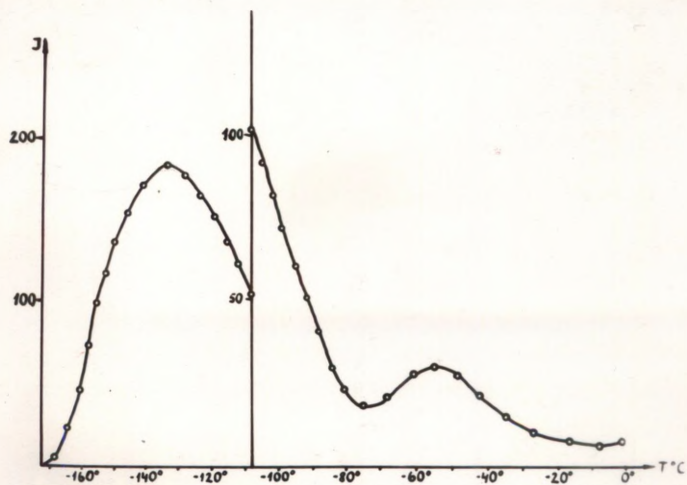


Joonis 4. ZnS-NaCl(2%) termokõver.

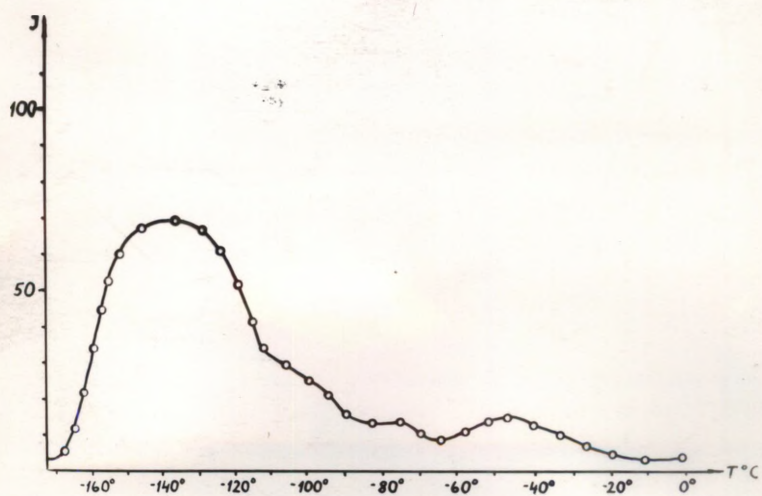
sel sinist luminestsentsi ei teki /15, 16/.

Fosfoori ZnS-NaCl haardenivoodel salvestatud valgussumma suurus sõltub NaCl kontsentratsioonist. Fosfooride rea termoväljakiiritamise kõverad (joonised 3 - 6) omavad kaht maksimumi, mis lisandi kontsentratsiooni tõusuga nihkuvad teineteisest eemale: $-105^{\circ}\text{C} \rightarrow -140^{\circ}\text{C}$ ja $-65^{\circ} \rightarrow -50^{\circ}\text{C}$. Vastavad graafikud (joonis 7), mis kirjeldavad termomaksimumide asukoha sõltuvust lisandi kontsentratsioonist, annavad kontsentratsiooni tõusu suunas kaks teineteise suhtes hajuvat sirget. Ka muutub termomaksimumide intensiivsuste suhe ja 10% NaCl kontsentratsiooni puhul võib selgesti eristada uusi termomaksimume -75°C ja -95°C juures. Et termoluminestsentsi intensiivsus lisandi kontsentratsiooni muutumisel võib muutuda nii fosfoori kvantsaagise kui ka fosfooris salvestunud valgussumma muutuse tõttu, siis ilma kasvõi orienteeruvate andmeteta saagise suhtes on raske teha järeldusi valgussumma muutumise kohta lisandi kontsentratsiooni muutumisel.

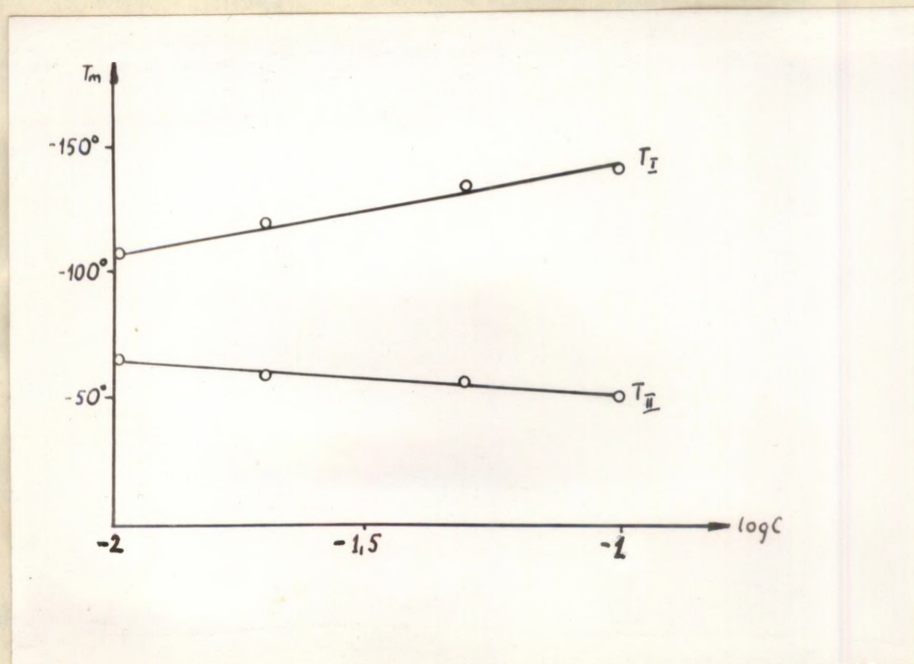
Termokõveratest nähtub, et suurem osa fosfoorides salvestatud valgussummast paikneb madalatel haardenivoodel, kuna termoväljakiiritamise kõverate maksimumid temperatuuride vahemikus $-105^{\circ} \rightarrow -140^{\circ}\text{C}$ on tunduvalt intensiivsemad kui need, mis asuvad temperatuuride vahemikus $-65^{\circ} \rightarrow -50^{\circ}\text{C}$. Eeldades, et kvantsaagis lisandi kontsentratsiooni muutumisel oluliselt ei muutu (seda kinnitavad ka statsionaarse helenduse intensiivsuse võrdlusandmed), näeme, et suurim val-



Joonis 5. ZnS-NaCl(5%) termokõver.



Joonis 6. ZnS-NaCl(10%) termokõver.



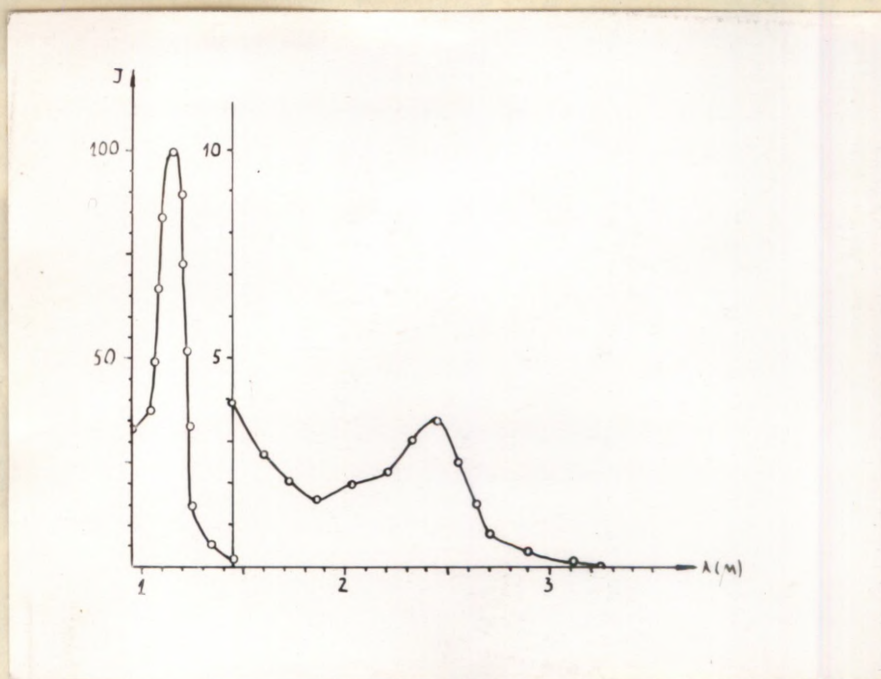
Joonis 7. ZnS-NaCl fosfooride termomaksimumide asukoha sõltuvus lisandi kontsentratsioonist.

T_I - temp. vahemikus $-105^{\circ} \div -140^{\circ}\text{C}$ olevad maksimumid;
 T_{II} - temp. vahemikus $-65^{\circ} \div -50^{\circ}\text{C}$ olevad maksimumid.

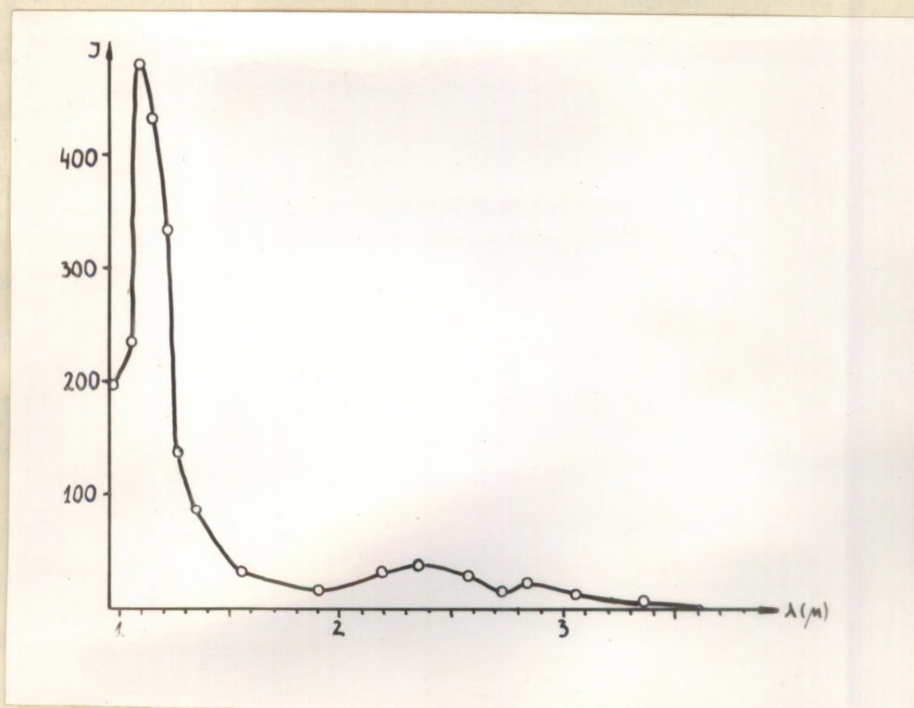
gussumma on salvestatud fosfoori ZnS-NaCl(5%) haardenivoo-
del. Võis arvata, et see fosfoor on antud rea fosfooridest
kõige paremate sähvatuslike omadustega. Seda oletust kinni-
tasid fosfooride rea stimulatsioonispektrite mõõtmised (joo-
nised 8 - 11). Fosfoori ZnS-NaCl(5%) stimulatsioonimaksimum
 $\lambda = 1,2\mu$ juures on suurusjärgu võrra suurem väiksema lisan-
di kontsentratsiooniga fosfooride omast.

Fosfoorid ZnS-NaCl omavad nelja stimulatsiooniriba
maksimumidega $1,2\mu$, $2,3\mu$, $2,9\mu$ ja $3,3\mu$ juures. Varase-
matel mõõtmistel /9/ on ZnS-NaCl fosfooril leitud ainult
 $1,2\mu$ juures asuv maksimum.

Sähvatuse intensiivsuse sõltuvus NaCl kontsentratsioo-
nist kolme esimese stimulatsioonimaksimumi jaoks on toodud
joonisel 12. Samakujuline on ka antud fosfooride IP tundlik-
kuse piiri sõltuvus lisandi kontsentratsioonist (joonis 13).
On näha, et stimuleeriva valguse lainepikkustel $2,3 - 2,9\mu$
on paremate sähvatuslike omadustega preparaadid NaCl kont-
sentratsiooniga vahemikus $2 \div 5\%$. $1,2\mu$ piirkonnas omavad
suurimat IP tundlikkust $5 \div 10\%$ -lise lisandi kontsentratsioo-
niga fosfoorid, mis on ühtlasi ka kõige pikalainelisema
tundlikkuse piiriga. Fosfooride ZnS-NaCl(5%) ja ZnS-NaCl(10%)
stimulatsioonispektrid on mõõdetavad kuni lainepikkusteni
vastavalt $3,75\mu$ ja $3,70\mu$, samal ajal kui fosfoori ZnS-
-NaCl(1%) tundlikkuse piir on juba $3,25\mu$ juures. See on
kooskõlas termokõverate mõõtmisel saadud tulemustega, mille
järgi suurema kontsentratsiooniga fosfooridel on salvesta-
tud suurem valgussumma ja põhiline osa sellest paikneb mada-



Joonis 8. ZnS-NaCl(1%) stimulatsioonispekter -180°C juures.



Joonis 9. ZnS-NaCl(2%) stimulatsioonispekter -180°C juures.

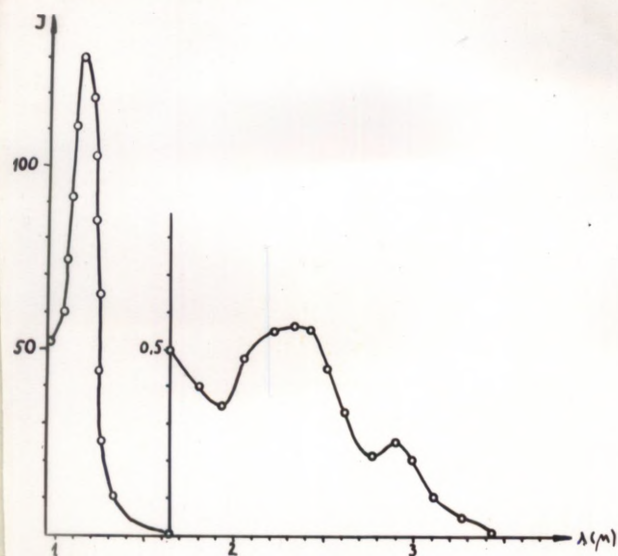
lamatel haardenivoodel kui väiksema kontsentratsiooniga fosfooridel.

Fosfooride ZnS-NaCl kiiritamisel IP kiirgusega $\lambda > 2,5\mu$, omab sähvatus märgatavat inertsi.

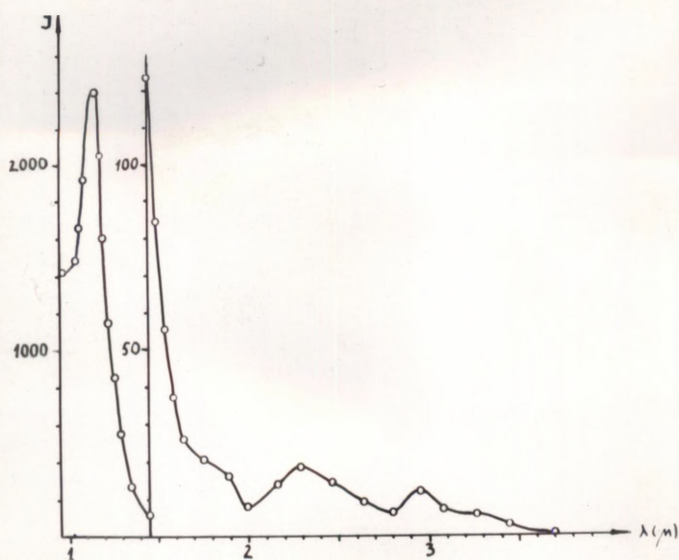
§ 2. Fosfoorid ZnS-Cu,Al.

Kirjanduse andmetel /17/ omab fosfoor ZnS-Cu,Al IP tundlikkust kuni 2,6 mikronini, omades kolme stimulatsiooni-maksimumi: $1,2\mu$, $2,2\mu$ ja $2,4\mu$ juures. V. Ruttase poolt /9/ on aga leitud, et fosfoor ZnS-Cu,Al on tundlik IP kiirguse suhtes kuni 4,6 - 4,7 mikronini.

On teada, et fosfoorid ZnS-Cu,Al omavad kaht põhilist kiirgusriba: sinist, maksimumiga $450\text{ m}\mu$ juures ja rohelist, maksimumiga $520\text{ m}\mu$ juures. Burlakov /18/ on mõõtnud luminofooride ZnS-Cu,Al kiirgusspektrid erinevate ergastusviiside juures. Tema poolt mõõdetud fosfoorid omavad ergastamisel väikese intensiivsusega ultravioletse kiirgusega $\lambda = 365\text{ m}\mu$ intensiivset rohelist riba ja nõrka sinist riba. Vase kontsentratsioon muudab kiirgusspektreid vähe. Suurema intensiivsusega ultravioletse kiirguse kasutamisel aga muutub sinine kiirgusriba seda intensiivsemaks, mida väiksem on vase kontsentratsioon. Seda seletatakse Foki hüpoteesiga /19/ siniste ja roheliste kiirgustsentrite vastastikuse mõju kohta. Vastavalt sellele hüpoteesile toimub soojuse poolt kiirgustsentritelt vabastatud aukude migratsioon täidetud tsooni. Sealjuures augud lähevad kergesti üle sinise kiirgusega tsentri-



Joonis 10. ZnS-NaCl(5%) stimulatsioonispekter -180°C juures.

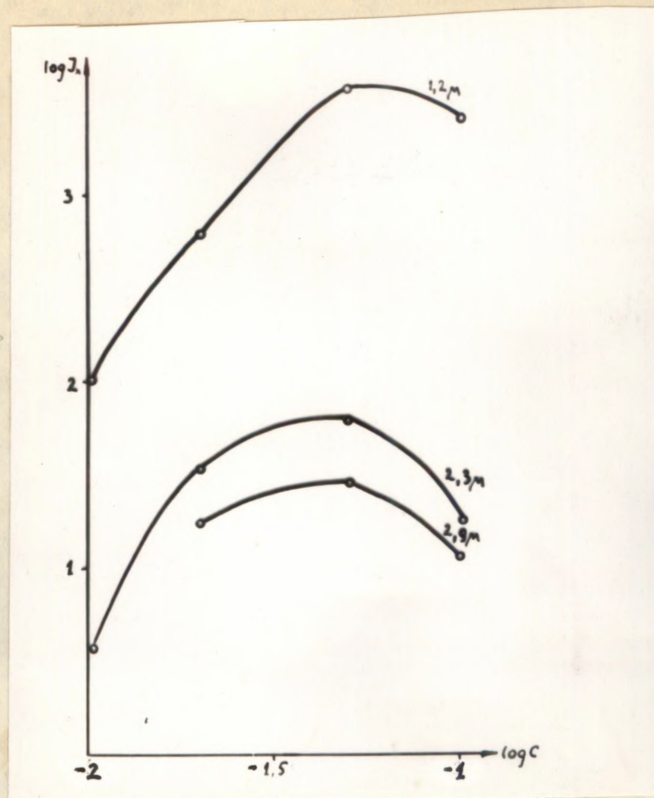


Joonis 11. ZnS-NaCl(10%) stimulatsioonispekter -180°C juures.

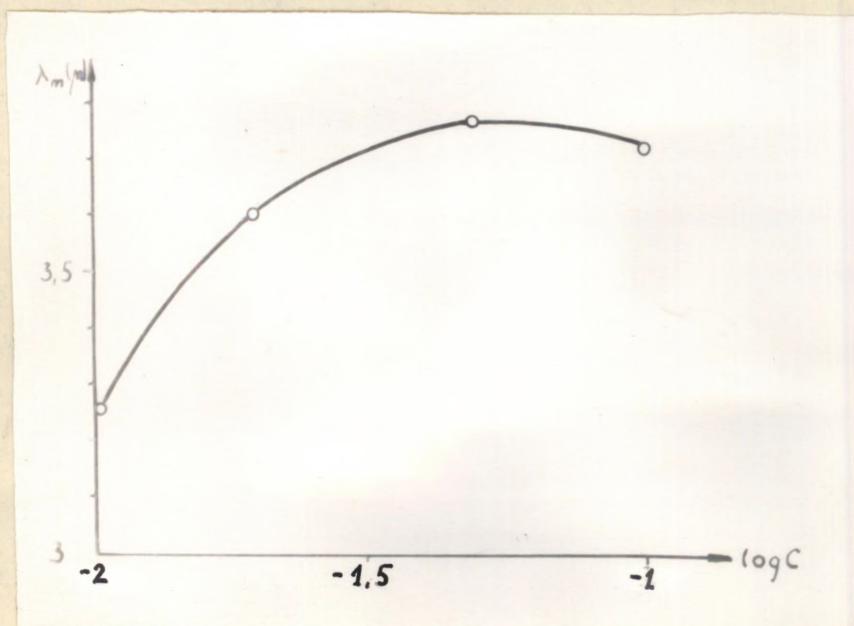
telt rohelise kiirgusega tsentritele, kuna täidetud tsooni ja sinistele kiirgustsentritele vastavate nivooade vahel toimub termiline üleminek kergemini. Siis rohelise kiirguse ioniseeritud tsentrite suhteline arv on määratud ajaga ergutuse ja rekombinatsiooni momendi vahel. Optilise ergutuse korral see aeg on määratud ergastava valguse intensiivsusega. Mida suurem on intensiivsus, seda suurem on vabade elektronide arv juhtivustsoonis ja seda suurem on rekombinatsiooni tõenäosus roheliste kiirgustsentritega.

Käesoleva töö käigus mõõdetud fosfooridel on aktivaator viidud sisse CuAlS_2 kujul /12/ ja on valmistatud üheteistkümne erineva kontsentratsiooniga preparaadid. A. Pae ja K. Piiri poolt teostatud röntgenstruktuuranalüüs näitas, et nad on saanud pideva rea kuubilise võrega segakristalle, mille võrekonstant pidevalt väheneb CuAlS_2 kontsentratsiooni suurenemisega.

Helenduvad preparaadid saadi CuAlS_2 kontsentratsiooniga kuni 1,57 m%. Aktivaatori kontsentratsiooni vähenedes kasvab kiirguse intensiivsus. Kiirguse värvus sõltub CuAlS_2 kontsentratsioonist. K. Piiri poolt mõõdetud kiirgusspektrid omavad toatemperatuuril kolme osaliselt kattuvat kiirgusriba. CuAlS_2 kontsentratsiooni suurenemisega väheneb sinise riba intensiivsus ja kasvab algul rohelise, seejärel punase kiirgusriba intensiivsus. Vedela hapniku temperatuuril on kiirgusribad paremini lahutatud ja maksimumid on nihutatud lühemate lainepikkuste poole.

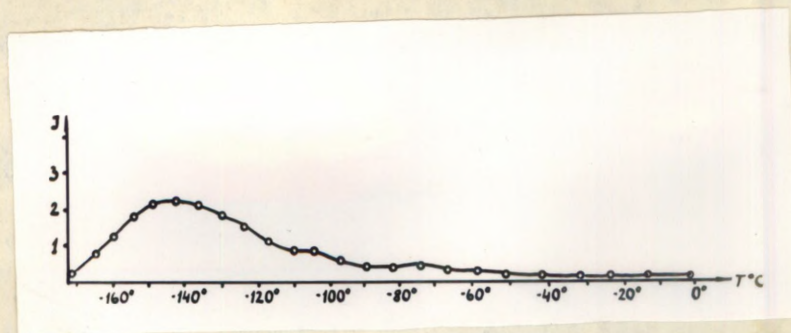


Joonis 12. Fosfooride ZnS-NaCl sähvatus intensiivsuse sõltuvus NaCl kontsentratsioonist.

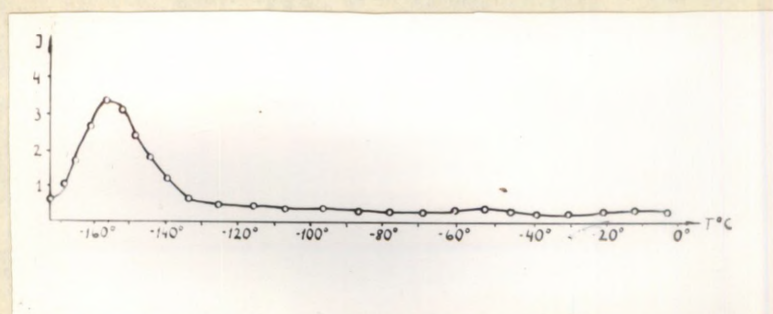


Joonis 13. Fosfooride ZnS-NaCl IP tundlikkuse piiri sõltuvus NaCl kontsentratsioonist.

al.
 väikene
 T
 difundeeritud
 väike määras
 mis al
 vabalt
 vabalt

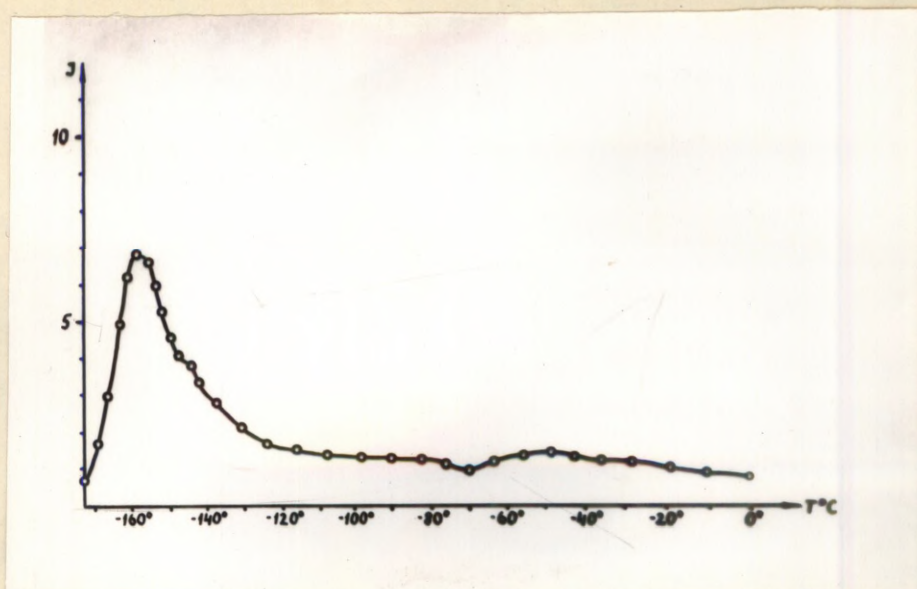


Joonis 14. ZnS-Cu, Al nr.183 (0,79 m% CuAlS₂) termokõver.

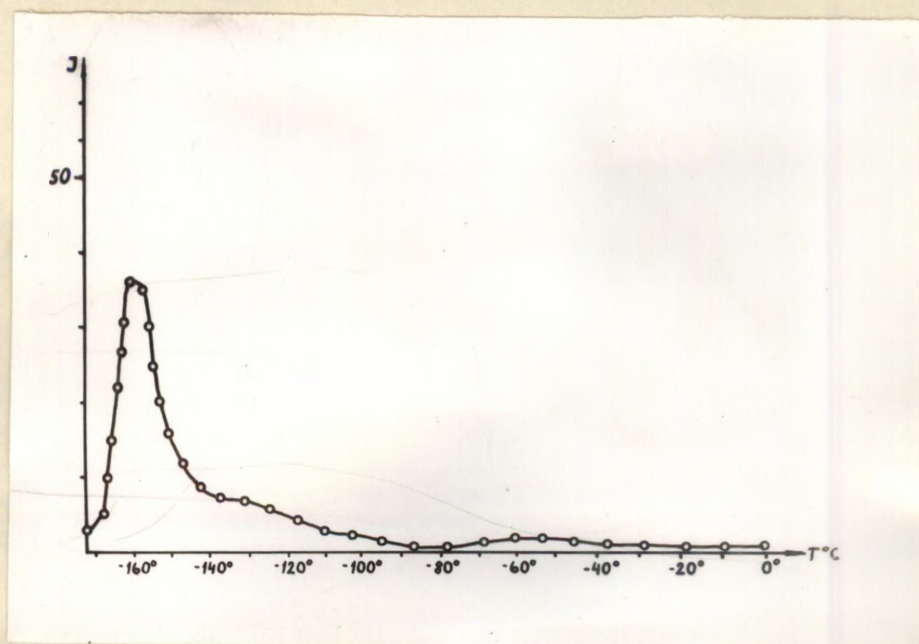


Joonis 15. ZnS-Cu, Al nr.184 (0,16 m% CuAlS₂) termokõver.

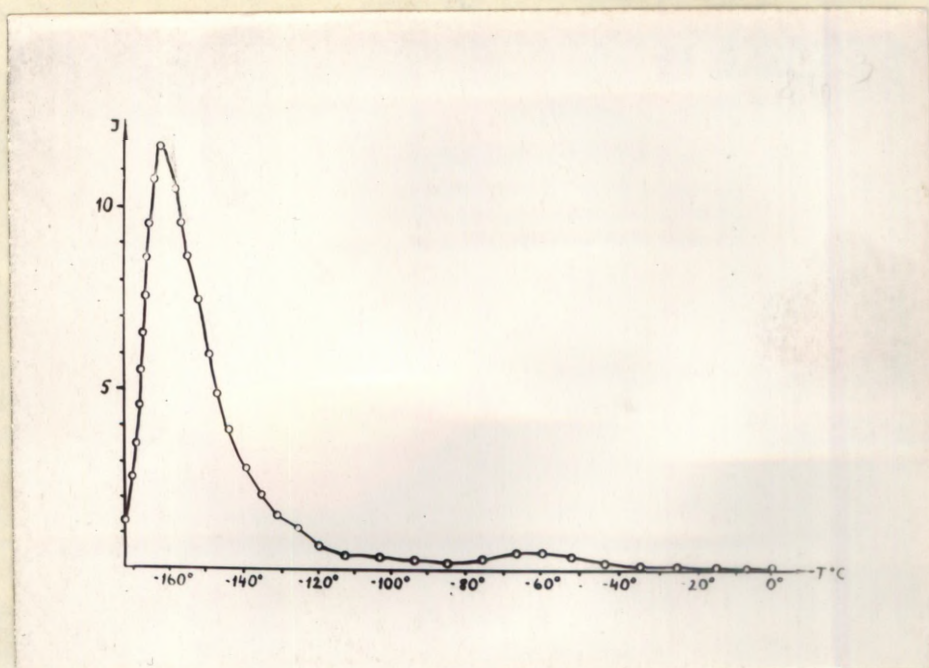
Fosfooride ZnS-Cu,Al haardenivoodel salvestatud valgussummad on võrreldavad fosfooride ZnS-NaCl haardenivoodel varutud valgussummadega. Seda näitavad termilise väljakiirituse kõverad, mis on toodud joonistel 14 - 19. Termokõverad omavad kahte põhilist maksimumi $-40^{\circ} \div -65^{\circ}\text{C}$ juures ja $-130^{\circ} \div -165^{\circ}\text{C}$ juures. Viimasega osaliselt kattub termomaksimum piirkonnas $-100^{\circ} \div -140^{\circ}\text{C}$. Põhiline osa valgussummast on salvestatud madalatel haardenivoodel, kuna madalamate temperatuuride juures esinev termomaksimum on kuni sada korda suurem termomaksimumist kõrgematel temperatuuridel. Aktivaatori kontsentratsiooni vähenedes nihkuvad termomaksimumid madalamate temperatuuride poole (joonis 20), mis näitab, et kontsentratsiooni langedes muutub madalamatemperatuuriline termomaksimum intensiivsemaks. Erandiks on fosfoor nr.188 ($8 \cdot 10^{-4} \text{ m\% CuAlS}_2$), mille termilise väljakiirituse kõver erineb teiste antud rea fosfooride termokõveratest ka kujult. Teravatipulise termomaksimumi asemel on fosfooril nr.188 lai, lame maksimum. Ilmselt on sellel fosfooril erinevalt teistest -125°C juures asuv termomaksimum suurema intensiivsusega kui sellega kattunud madalamatemperatuuriline maksimum (joonis 19). Kuna see fosfoor on antud rea fosfooridest kõige väiksema aktivaatori kontsentratsiooniga, siis võib arvata, et aktivaator pole paigutunud põhiaines täiesti ühtlaselt. CuAlS_2 on põhiainesse sisse viidud pulbrilisel kujul, sellepärast on väikeste kontsentratsioonide korral raske kindlustada aktivaatori ja põhiaine ühtlast segunemist. Sel põhjusel ei saa me teha järeldusi selle kohta, millise



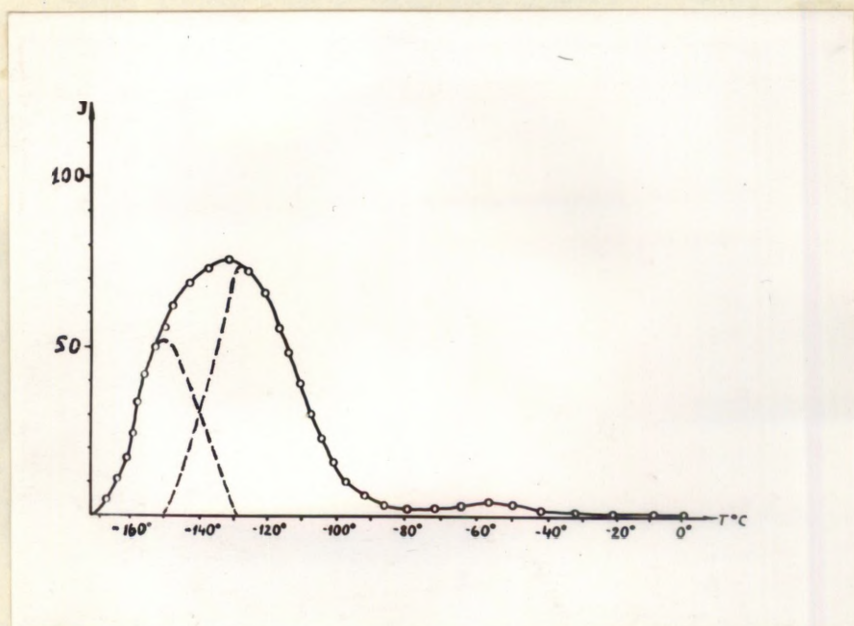
Joonis 16. ZnS-Cu,Al nr.185 ($8 \cdot 10^{-2}$ m% CuAlS₂) termokõver.



Joonis 17. ZnS-Cu,Al nr.181 ($3 \cdot 10^{-2}$ m% CuAlS₂) termokõver.



Joonis 18. ZnS-Cu,Al nr.187 ($8 \cdot 10^{-3}$ m% CuAlS₂) termokõver.

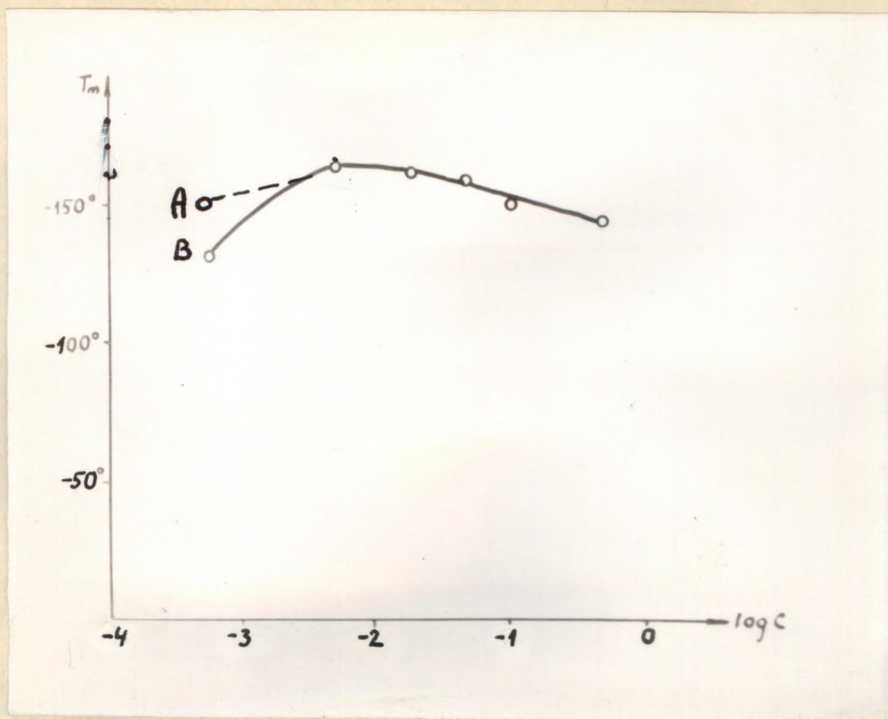


Joonis 19. ZnS-Cu,Al nr.188 ($8 \cdot 10^{-4}$ m% CuAlS₂) termokõver.

aktivaatori kontsentratsiooniga on seotud fosfoori nr.188 intensiivne termomaksimum -125°C juures.

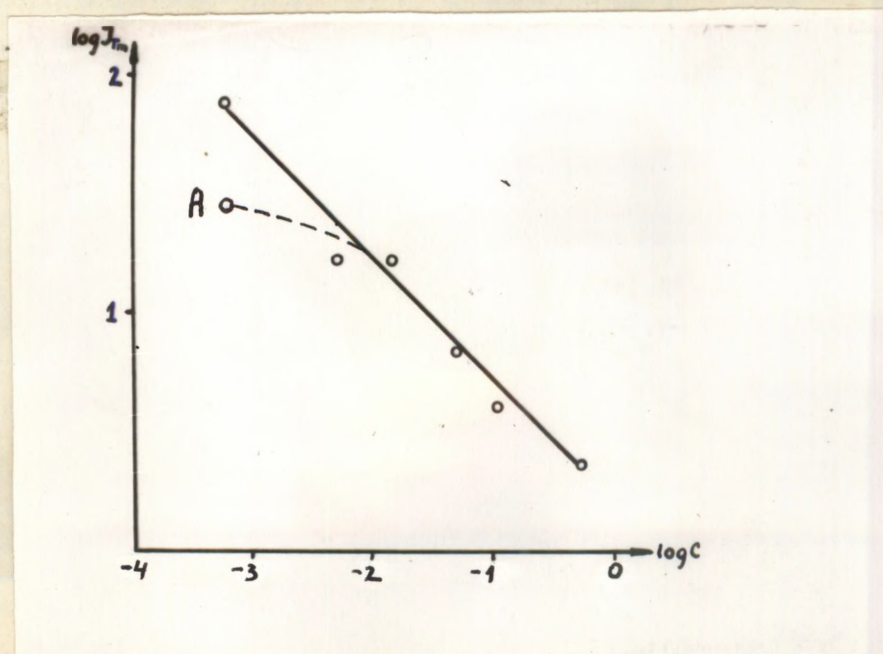
Fosfooris salvestatud valgussumma suurus sõltub aktivaatori kontsentratsioonist. Kuna fosfooride termilise väljakiirituse kõverad on jämedas lähendis ühekujulised, siis võib võrrelda termokõverate all olevate pindalade asemel termomaksimumidele vastavaid intensiivsusi. Joonisel 21 on toodud temperatuuride vahemikus $-140^{\circ} \div -165^{\circ}\text{C}$ asuvatele termomaksimumidele vastavate intensiivsuste sõltuvus aktivaatori kontsentratsioonist fosfoorides. On näha, et intensiivsus kasvab kontsentratsiooni kahanemise suunas ja alates kontsentratsioonist $3 \cdot 10^{-2} \text{ m\%}$ hakkab lähenema konstantsele väärtusele. Võttes arvesse, et fosfooride statsionaarse helenduse intensiivsus (joonis 22) kasvab aktivaatori kontsentratsiooni kahanemisel tunduvalt aeglasemalt kui termomaksimumidele vastav intensiivsus (joonis 21), võib järeldada, et fosfoorides salvestatud valgussumma kasvab kontsentratsiooni kahanemisel.

Fosfooridel nr.189 ja 190, mis on kõige suuremate aktivaatorite kontsentratsioonidega fosfoorid (sisaldades vastavalt 1,57 m% ja 1,26 m% CuAlS_2), termoväljakiirituse kõveraid mõõta ei õnnestunud, kuna neil fosfooridel optilisel ergutusel salvestatud valgussummad on väga väikesed. Väga väikesed, kuid siiski mõõdetavad valgussummad on salvestatud fosfooride nr.183 ja 184 haardenivoodel, milles CuAlS_2 kontsentratsioon on samuti küllalt suur, olles vastavalt 0,79 m% ja 0,16 m%. Kõik need fosfoorid on vedela hapniku temperatuuril intensiivse roheline helendusega, toatemperatuuril aga helen-

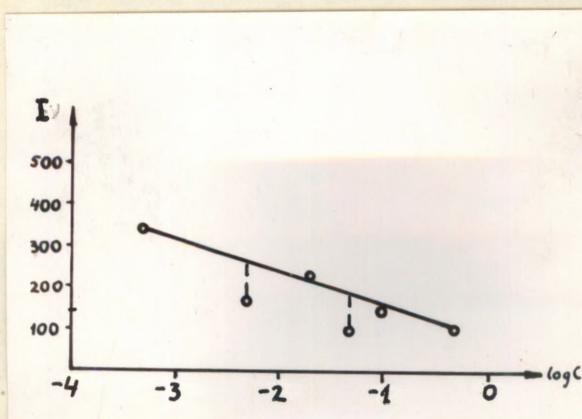


Joonis 20. ZnS-Cu,Al fosfooride termomaksimumide ($-130^{\circ} \div -165^{\circ}\text{C}$) asukoha sõltuvus aktivaatori kontsentratsioonist.

A - fosfoori nr.188 ($8 \cdot 10^{-4}$ m% CuAlS₂) oletatav maksimum
 B - fosfoori nr.188 mõõdetud termomaksimum.



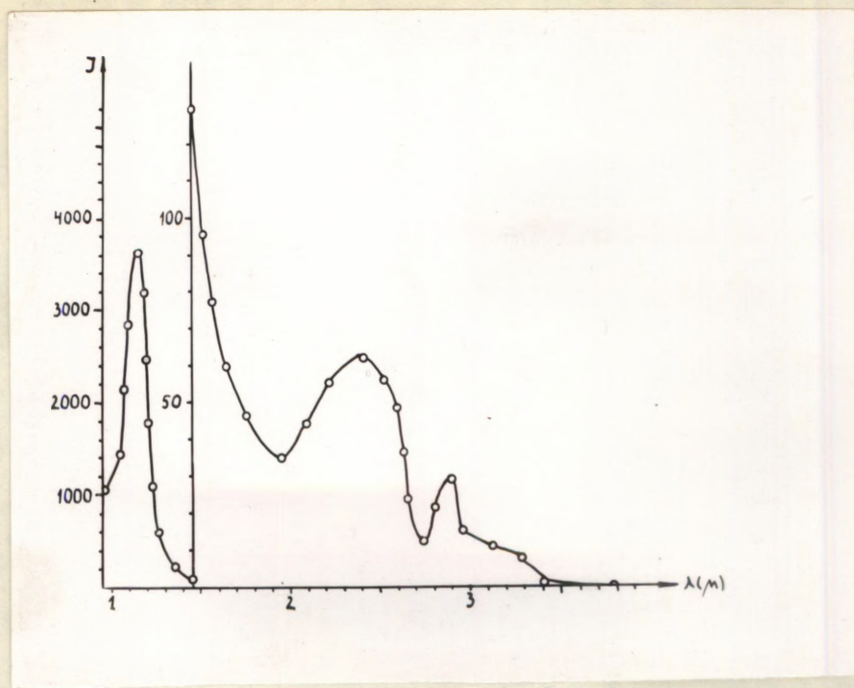
Joonis 21. ZnS-Cu,Al fosfooride termomaksimumidele ($-140^{\circ} \div -165^{\circ}\text{C}$) vastavate intensiivsuste sõltuvus aktivaatori kontsentratsioonist. A - punkt, mis vastab fosfoori nr.188 oletatava termomaksimumi intensiivsusele.



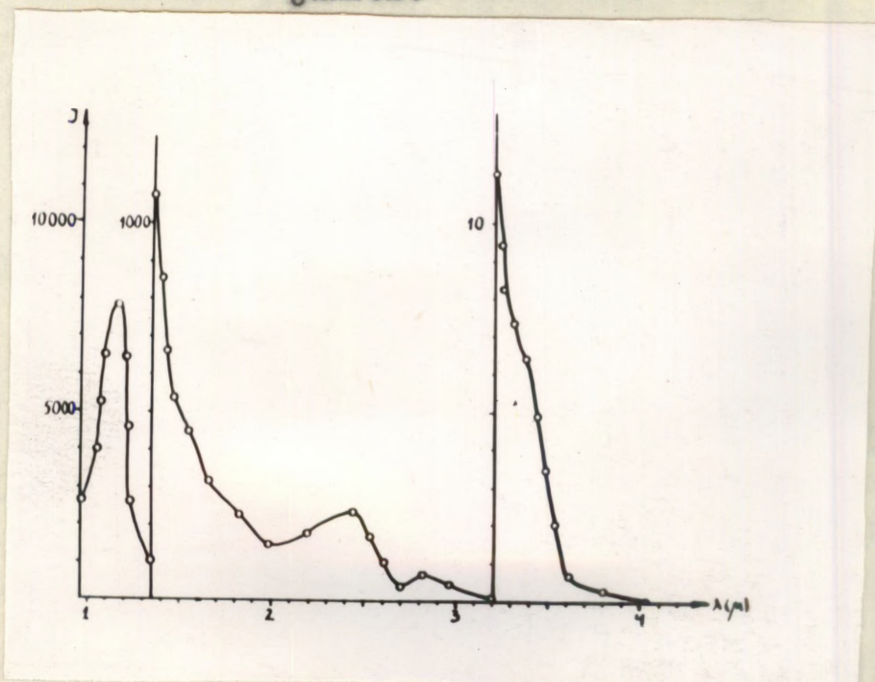
Joonis 22. ZnS-Cu,Al fosfooride statsionaarse helenduse intensiivsuse sõltuvus aktivaatori kontsentratsioonist.

duvad punaselt, välja arvatud fosfoor nr.184, mis omab ka toatemperatuuril intensiivset rohelist helendust. Võttes arvesse fotokordistaja tundlikkuse spektraalset jaotust, näeme, et väiksema aktivaatori kontsentratsiooniga fosfoorid (alates $8 \cdot 10^{-2}$ m% CuAlS_2), mis on vedela hapniku temperatuuril kõik sinise helendusega, salvestavad ergutusel 6 - 7 korda suurema valgussumma.

Fosfooride tundlikkus IP kiirguse suhtes on väga erinev, sõltudes tugevalt aktivaatori kontsentratsioonist. Suurimat tundlikkust omavad mõõdetud fosfooride rea kõige väiksemate aktivaatori kontsentratsiooniga fosfoorid. Fosfooride nr.188 ja 187 (mis sisaldavad CuAlS_2 vastavalt $8 \cdot 10^{-4}$ m% ja $8 \cdot 10^{-3}$ m%) stimulatsioonispektrid on mõõdetavad kuni 4 mikronini (joonised 23, 24). Sarnaselt fosfooridega ZnS-NaCl omavad ka need fosfoorid kolme põhilist stimulatsiooniriba maksimumidega $1,2 \mu$, $2,4 \mu$ ja $2,9 \mu$ juures, kusjuures maksimum $2,4 \mu$ juures on $10 \div 100$ korda nõrgem $1,2 \mu$ juures olevast stimulatsioonimaksimumist. Omapärane stimulatsioonispekter on fosfooril nr.181 (joonis 25), milles aktivaatori kontsentratsioon on $3 \cdot 10^{-2}$ m%. Fosfoor omab teravat stimulatsioonimaksimumi $1,2 \mu$ juures, mille intensiivsus on ligikaudu kümme korda suurem kui pikemalainelisel maksimumil, mis haarab lainepikkuste vahemiku $2 \div 3 \mu$. Võib arvata, et sellel fosfooril on $2,4 \mu$ ja $2,9 \mu$ juures asuvad maksimumid kattunud. Väärib märkimist, et sellel fosfooril tundlikkus piirkonnas $2 \div 3 \mu$ on tunduvalt suurema intensiiv-



Joonis 23. ZnS-Cu,Al nr.188 ($8 \cdot 10^{-4}$ m% CuAlS₂) stimulatsioonispekter -180°C juures.



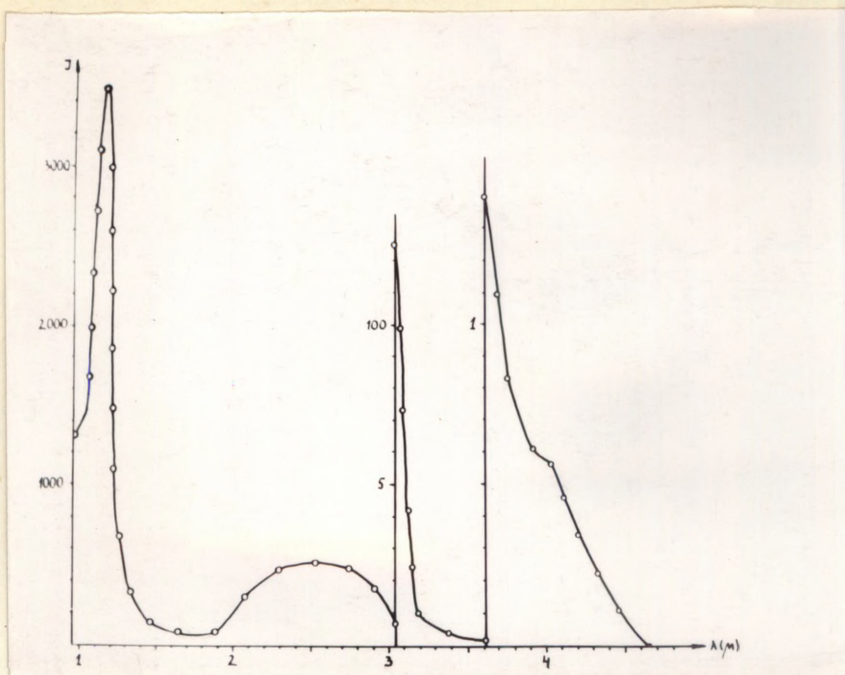
Joonis 24. ZnS-Cu,Al nr.187 ($8 \cdot 10^{-3}$ m% CuAlS₂) stimulatsioonispekter -180°C juures.

susega kui teiste fosfooride vastavad maksimumid. Samuti omab fosfoor nr. 181 kõige suuremat IP tundlikkuse piiri. Tema stimulatsioonispekter on mõõdetav kuni 4,65 mikronini, kusjuures ilmselt esineb veel üks tundlikkuse maksimum 4μ juures.

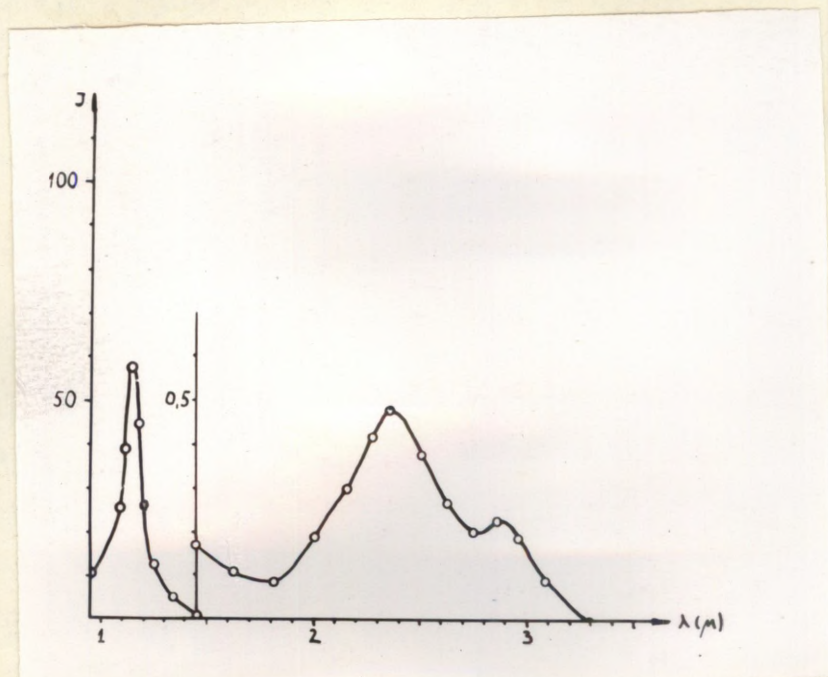
Fosfoorid nr.181, 187 ja 188 erinevad teistest antud rea fosfooridest intensiivse ja pikaajalise järelhelenduse poolest vedela hapniku temperatuuril, mis annab tunnistust sellest, et madalatel nivoodel on varutud suur valgussumma. Teistel mõõdetud fosfooridel järelhelendus -180°C juures kustub kiiresti ja ühe minuti jooksul peale ergastuse lõppu praktiliselt kaob täiesti. Kolmel ülaltoodud fosfooril kustus järelhelendus enamvähem täielikult alles kolme minuti jooksul peale ergastuse lõppu. Eriti pikaajaline järelhelendus on fosfooridel nr.181 ja 187, millel ka termomaksimumid on madalamate temperatuuride juures kui teistel antud rea fosfooridel.

Fosfooridest, mis omavad vedela hapniku temperatuuril sinist helendust, on kõige väiksema IP tundlikkusega fosfoor nr.185, aktivaatori kontsentratsiooniga $8 \cdot 10^{-2} \text{ m\%}$ (joonis 26). Stimulatsioonispekter omab kolme kiirgusriba maksimumidega $1,2\mu$, $2,4\mu$ ja $2,9\mu$ juures, mis on 500 korda väiksema intensiivsusega kui fosfoori nr.188 stimulatsioonimaksimumid, IP tundlikkuse piir on juba $3,3\mu$ juures.

Ligikaudu 1000 korda väiksema intensiivsusega fosfoori nr.188 sähvatuse intensiivsusest on fosfooride nr.183 ja



Joonis 25. ZnS-Cu, Al nr.181 ($3 \cdot 10^{-2}$ m% CuAlS₂) stimulat-
sioonispekter -180°C juures.



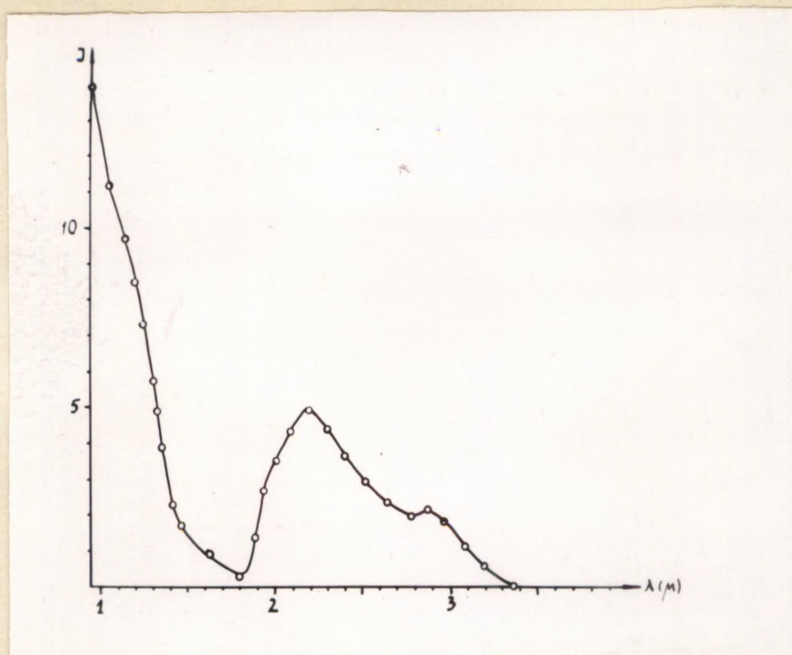
Joonis 26. ZnS-Cu, Al nr.185 ($8 \cdot 10^{-2}$ m% CuAlS₂) stimulat-
sioonispekter -180°C juures.

184 (joonised 27, 28) vastavad stimulatsioonimaksimumid. IP tundlikkuse piir neil fosfooridel on $3,2 \div 3,3 \mu$ juures. Fosfoori nr.183 stimulatsioonimaksimumid on nihkunud lühemate lainepikkuste poole.

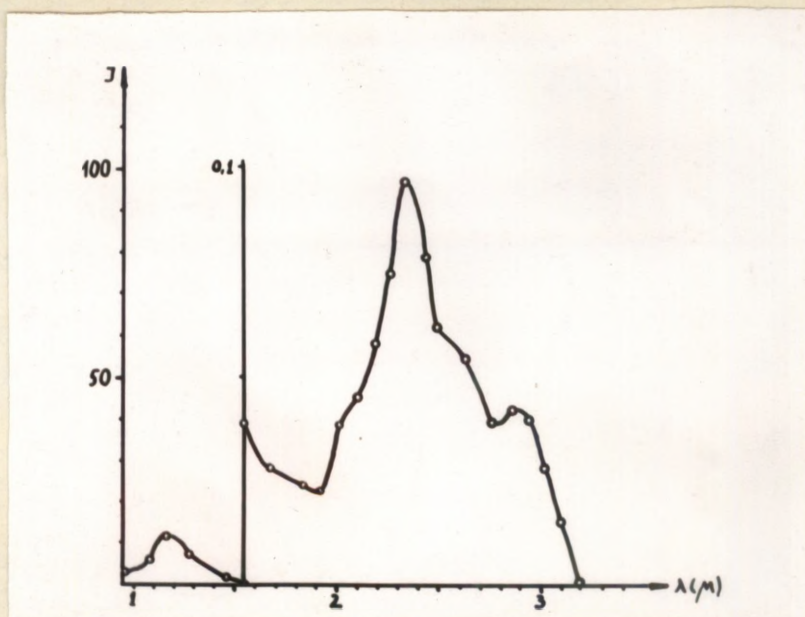
Väga väikest tundlikkust IP kiirgusele omavad fosfoorid nr.189 ja 190. Nende fosfooride stimulatsioonispektrid on toodud joonistel nr.29 ja 30. Võib arvata, et maksimaalset tundlikkust omavad need fosfoorid kiirgusele lainepikkusega alla 1μ . Fosfooride nr.189 ja 190 IP tundlikkuse piir on $1,8 - 2 \mu$ juures.

Joonisel nr.31 on toodud fosfooride rea ZnS-Cu,Al IP tundlikkuse piiri sõltuvus aktivaatori kontsentratsioonist. Kontsentratsiooni vähenedes üldiselt IP tundlikkuse piir nihkub pikemate lainepikkuste poole sujuvalt. Erandiks on fosfoorid nr.181 ja 183, mille stimulatsioonispektrid on kaugemaleulatuvad kui neist väiksema aktivaatori kontsentratsiooniga fosfooridel. Fosfooride stimulatsioonimaksimumidele vastava sähvatuse intensiivsuse kontsentratsioonist sõltuvuse kõveral on samuti fosfoorid nr.181 ja 183 erandlikud (joonis 32). Nende erinevus teistest antud rea fosfooridest seisab selles, et nende fosfooride stimulatsioonimaksimumid kattuvad, fosfooril nr.183 osaliselt, fosfooril nr.181 aga täielikult.

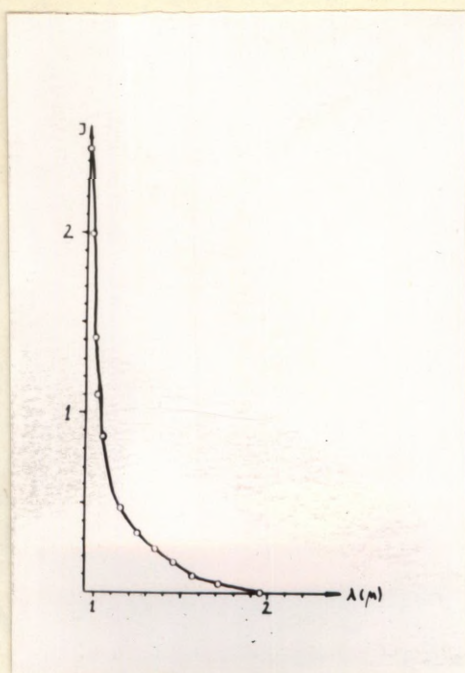
Peale ülaltoodud fosfooride on mõõdetud veel kaht ZnS-Cu,Al fosfoori. Erinevalt teistest käesolevas töös uuritud fosfooridest on nendel aktivaator viidud sisse vesilahu-



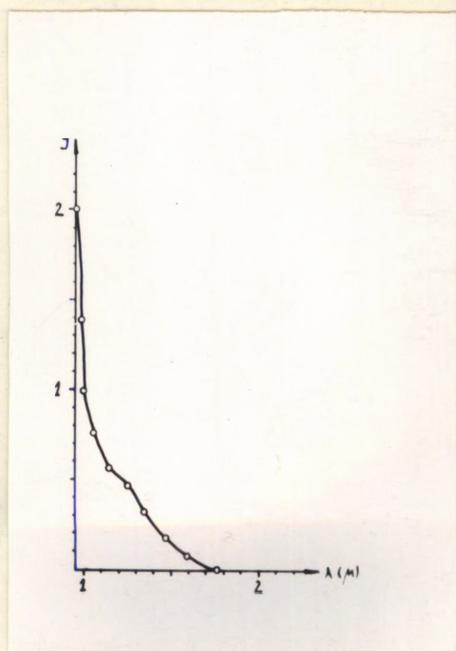
Joonis 27. ZnS-Cu, Al nr.183 (0,79 m% CuAlS₂) stimulat-
sioonispekter -180°C juures.



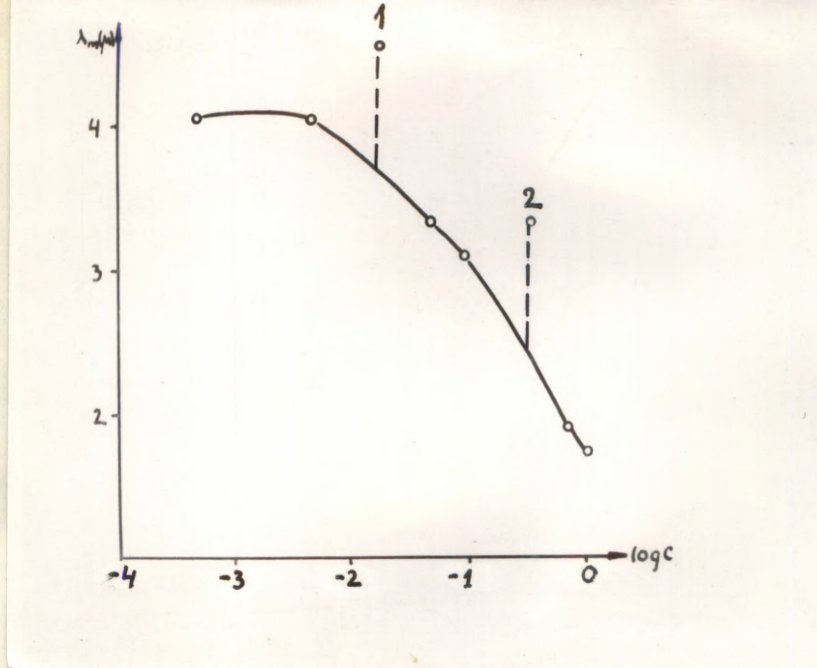
Joonis 28. ZnS-Cu, Al nr.184 (0,16 m% CuAlS₂) stimulat-
sioonispekter -180°C juures.



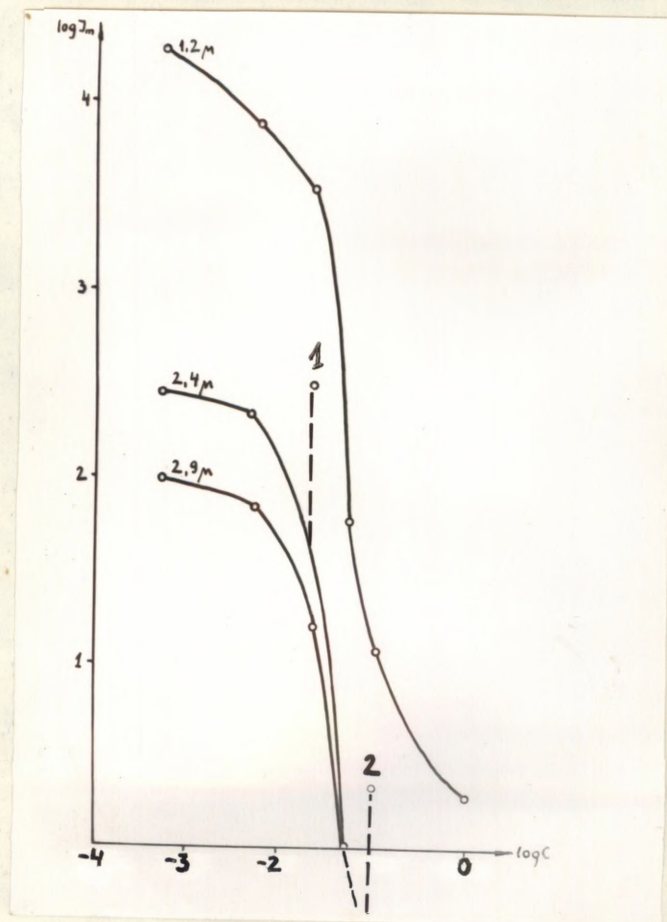
Joonis 29. ZnS-Cu,Al nr.189 (1,26 m% CuAlS₂) stimulat-
sioonispekter -180°C juures.



Joonis 30. ZnS-Cu,Al nr.190 (1,57 m% CuAlS₂) stimulat-
sioonispekter -180°C juures.



Joonis 31. ZnS-Cu,Al fosfooride IP tundlikkuse piiri sõltuvus aktivaatori kontsentratsioonist. 1 - fosfoor nr.188 ($8 \cdot 10^{-4}$ m% CuAlS₂); 2 - fosfoor nr.183 (0,79 m% CuAlS₂)

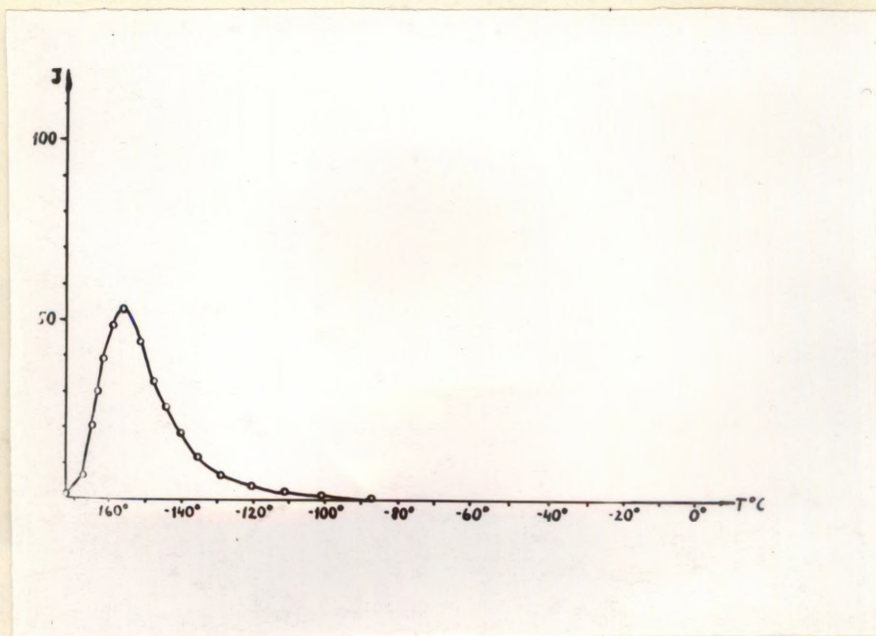


Joonis 32. ZnS-Cu,Al fosfooride stimulatsioonimaksimumidele vastava sähvatuse intensiivsuse sõltuvus aktivaatori kontsentratsioonist. 1 - fosfoor nr.188 ($8 \cdot 10^{-4}$ m% CuAlS₂); 2 - fosfoor nr.183 (0,79 m% CuAlS₂).

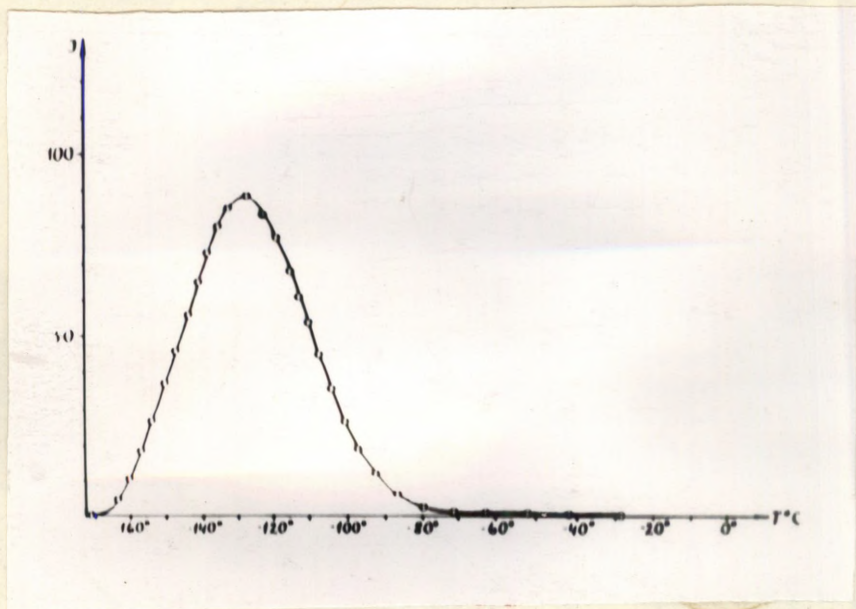
sena. Mõlemas fosfooris on aktivaatori kontsentratsioon ühesugune (vt. tabel I fosfoorid nr.165^o ja 165^a). Erinev on ainult nende valmistamise metoodika. Fosfoor nr.165^o on valmistatud konstantsel temperatuuril (1000^oC) ja pärast 30-minutilist kuumutamist aeglaselt alla jahutatud, fosfoor nr.165^a on aga ahju viidud 600^oC juures, siis on ahju temperatuuri tõstetud pooleteise tunni vältel kuni 1130^oC-ni ja pärast kuumutamist on fosfoor kiiresti alla jahutatud. Mõlemad fosfoorid omavad intensiivset sinist helendust nii toatemperatuuril kui ka vedela hapniku temperatuuril.

Fosfoori nr.165^o haardenivoodel salvestatud valgussumma on ligikaudu poole väiksem fosfoori 165^a valgussummast (joonised 33 ja 34). Termoväljakiirituse kõver fosfooril 165^o omab ühe maksimumi -155^oC juures, mis näitab, et valgussumma on varutud põhiliselt madalatel nivoodel. Fosfoori 165^a termomaksimum asub -127^oC juures. Fosfooride 165^o ja 165^a stimulatsioonispektrid koosnevad samuti kolmest ribast nagu eespool kirjeldatud ZnS-Cu, Al fosfooride real (joonised 35 ja 36). Fosfoori 165^a sähvatuse intensiivsus on võrreldav fosfoori nr.181 sähvatuse intensiivsusega ja on ligikaudu 15 korda suurem fosfoori nr.165^o sähvatuse intensiivsusest.

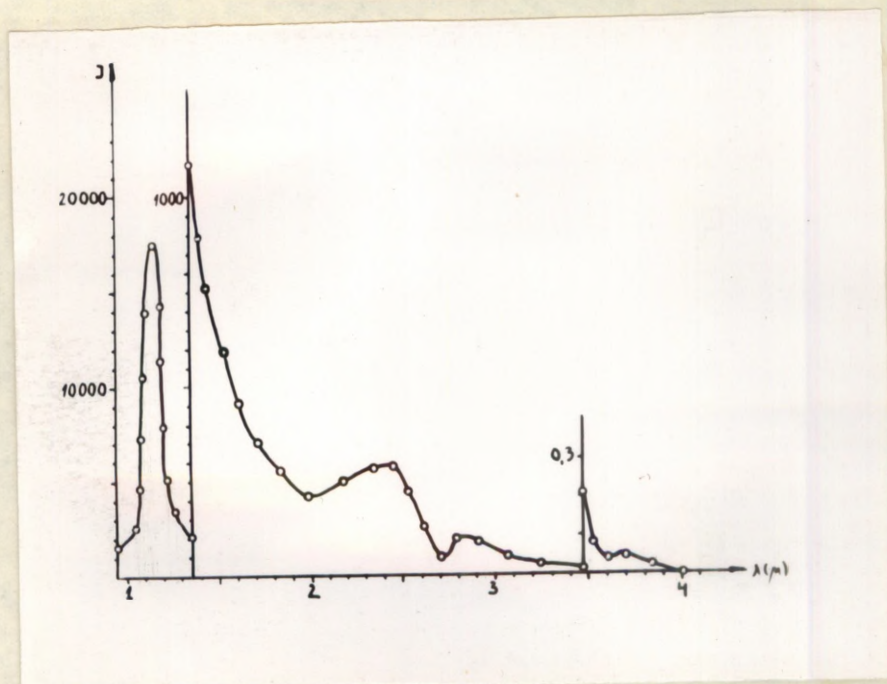
Asjaolu, et fosfoor nr.165^a omab küllalt suurt tundlikkust IP kiirgusele, on suure tähtsusega, kuna see näitab, et häid sähvatuslikke fosfoore võib saada ka sel juhul, kui viia aktivaator sisse vesilahusena. See võimaldab valmistada ka väikese aktivaatori kontsentratsiooniga fosfoore suure täpsusega, mis kuivalt sisse viidud aktivaatori puhul on raskendatud.



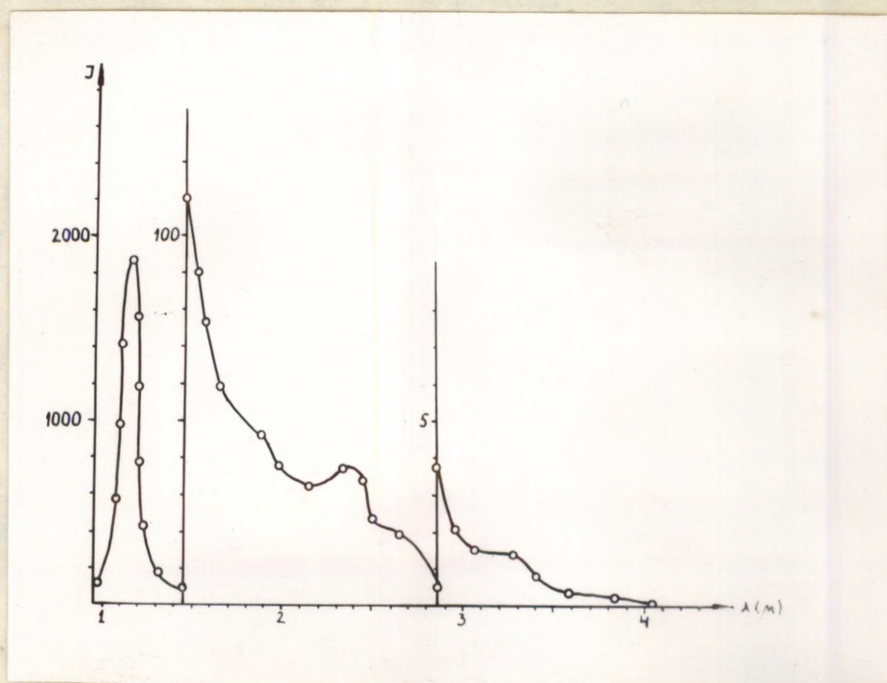
Joonis 33. ZnS-Cu, Al nr. 165⁰ termoköver.



Joonis 34. ZnS-Cu, Al nr. 165^a termoköver.



Joonis 35. ZnS-Cu,Al nr.165° stimulatsioonispekter
 -180°C juures.

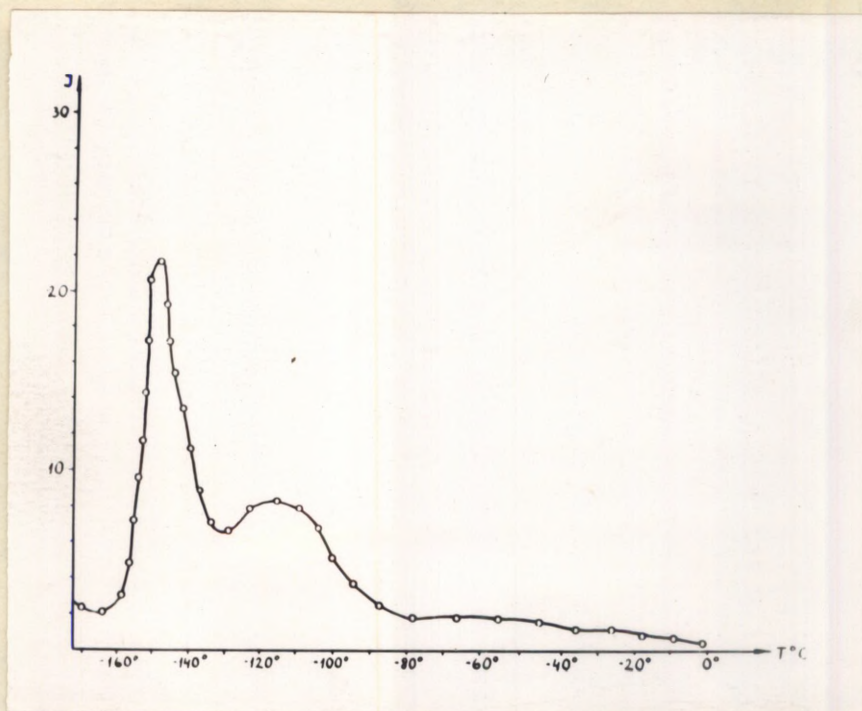


Joonis 36. ZnS-Cu,Al nr.165^a stimulatsioonispekter
 -180°C juures.

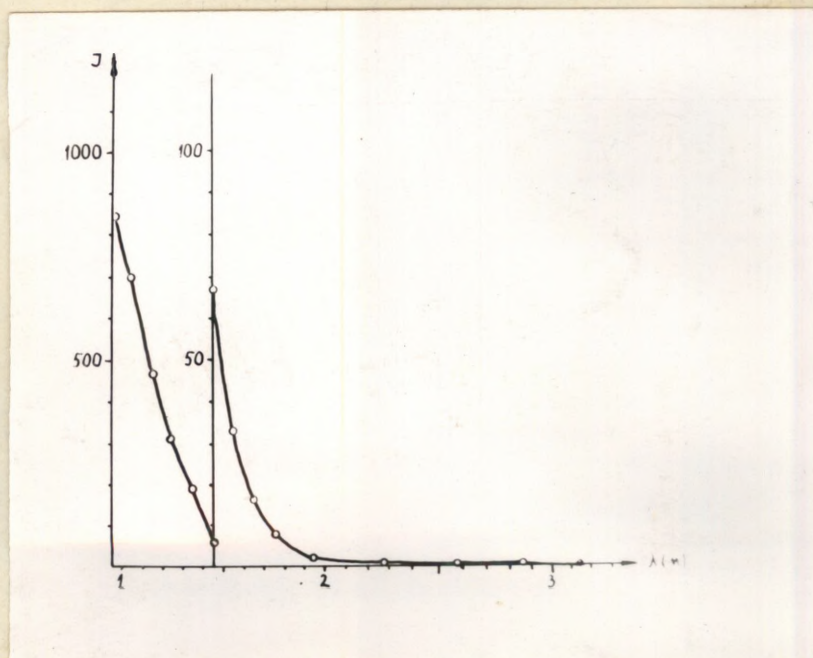
§ 3. ZnS-Bi ja (ZnCd)S-Cu

ZnS-Bi on uus fosfoor, mis on sünteesitud ENSV TA Füüsika-Astronoomia Instituudis esmakordselt. Kirjanduse andmetel /21/ on Lenard käesoleva sajandi 40-ndatel aastatel püüdnud valmistada ZnS-fosfoori, kasutades aktivaatorina Bi. Tal õnnestus sünteesida punase helendusega fosfoor, kuid hiljem selgus, et see helendus on tingitud Mn juuresolekust. Hilisemaid püüdeid valmistada vismutiga aktiveeritud ZnS-fosfoore pole teada. ENSV TA FAI nooremal teaduslikul töötajal sm. I. Muugal õnnestus valmistada fosfoor ZnS-Bi, viies sulandajana sisse 5% ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaF}_2$). Fosfoor on valmistatud väevli atmosfääris, kuumutades suletud tiiglis põhiaine segu aktivaatori ja sulandajaga 1100°C juures 20 minuti jooksul. Selle tulemusena saadi kollakasroheline helendusega fosfoor, kiirgusspektri maksimumiga $530 \text{ m}\mu$ juures.

Fosfoori ZnS-Bi haardenivoodel salvestatud valgussumma on küllaltki väike, olles võrreldav nende fosfooride valgussummadega mõõdetud ZnS-NaCl ja ZnS-Cu, Al fosfooridest, mis omavad väikest tundlikkust IP kiirgusele. Põhiline osa valgussummast on varutud madalatel nivoodel. Fosfoori termilise väljakiirituse kõver (joonis 37) omab kaht põhilist maksimumi: -145°C juures ja -115°C juures. Omapärane on fosfoori ZnS-Bi stimulatsioonispekter (joonis 38), mille kuju järgi võib arvata, et fosfoori stimulatsioonimaksimum asub spektri piirkonnas $\lambda < 1\mu$. Mõõdetud piirkonnas ühtegi maksimumi sti-



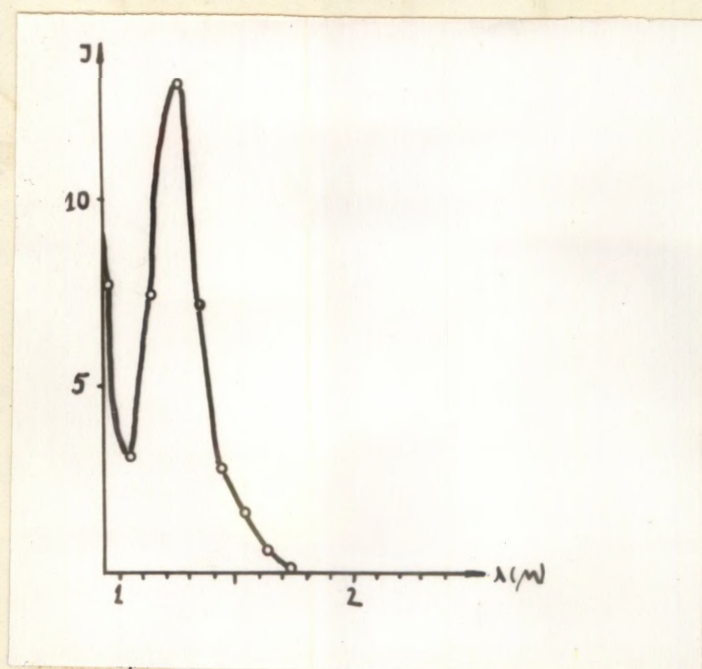
Joonis 37. ZnS-Bi termokõver.



Joonis 38. ZnS-Bi stimulatsioonispekter -180°C juures.

mulatsioonispektris ei avastatud. Lainepikkusel 1μ omab fosfoor intensiivset sähvatust, mis stimuleeriva valguse lainepikkuse kasvades kahaneb hüperboolse seaduse alusel. Stimulatsioonispekter on mõõdetav lainepikkuseni $3,15\mu$.

Lõpuks on mõõdetud fosfoori (ZnCd)S-Cu stimulatsioonispekter (joonis 39). Nagu me eespool märkisime, on see fosfoor töösse sisse toodud selleks, et oleks võimalik kontrollida antud töös teostatud mõõtmiste vastavust meie eelmiste mõõtmistega. Valisime etaloniks (ZnCd)S-Cu, kuna sellel fosfooril on garanteeritud valmistamise metoodika ja tingimuste konstantsus. Nagu mõõtmised näitavad, langeb saadud stimulatsioonispekter hästi kokku V. Ruttase poolt mõõdetud sama fosfoori stimulatsioonispektriga /9/. Järelikult on selle töö mõõtmistulemused võrreldavad käesoleva töö käigus saadud tulemustega.



Joonis 39. (ZnCd)S-Cu stimulatsioonispekter -180°C juures.

III. TULEMUSTE ANALÜÜS

Käesoleva töö tulemused on kokkuvõtlikult esitatud tabelis II. Tabelist on näha, et fosfooride ZnS-NaCl ja ZnS-Cu,Al IP tundlikkuse sõltuvus aktivaatori kontsentratsioonist on erinev. Fosfooridel ZnS-Cu,Al saame intensiivsema sähvatuses väiksematel aktivaatori kontsentratsioonidel, mis on vastupidine töös /9/ saadud tulemustega. Kuid V. Rutase töös kasutatud ZnS-Cu,Al fosfooride kohta pole teada, kas on toimunud lisandite isomorfset asendumist põhialaines või ei. Käesolevas töös mõõdetud ZnS-Cu,Al fosfooridel on A. Pae ja K. Piiri poolt leitud, et süsteemis ZnS-CuAlS_2 kehtib Vegardi reegel /12/. See lubab oletada, et aktivaator on läinud võresse nii väikeste kui ka suurte kontsentratsioonide korral. Kõige intensiivsema sähvatuses andis fosfoor nr.188, milles aktivaatori kontsentratsioon oli $8 \cdot 10^{-4}$ m%.

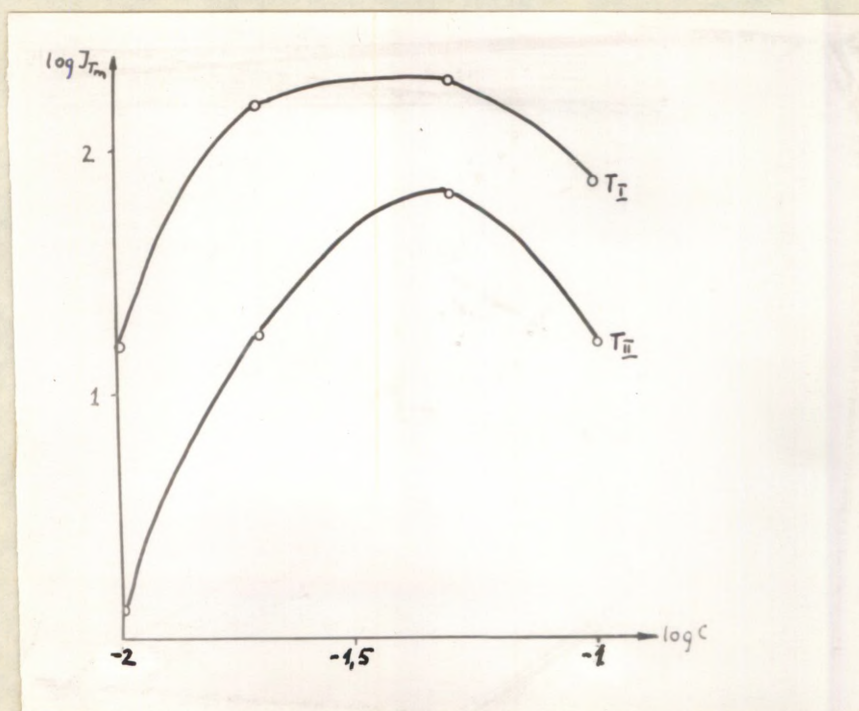
Fosfooridel ZnS-NaCl on aga tundlikkus IP kiirguse suhtes suurem suuremate lisandi kontsentratsioonide korral, kusjuures optimaalseks võib ligikaudu lugeda NaCl kontsentratsiooni 5%, kuigi suurema kontsentratsiooniga fosfooridest on antud töös mõõdetud veel ainult 10% NaCl sisaldavusega fosfoori. Kuid lisandi kontsentratsiooni edasine tõstmine ilmselt vähendab fosfoori tundlikkust kiirgusele lainepikkuste vahemikus $2,3 - 2,9 \mu$, kuna fosfoor ZnS-NaCl(10%) on

pikalainelises osas halvemate sähvatuslike omadustega nii 5% kui ka 2% lisandi kontsentratsiooniga fosfooridest.

Ka fosfoorides salvestatud termilise valgussumma sõltuvus lisandi kontsentratsioonist on fosfooridel ZnS-NaCl ja ZnS-Cu,Al vastupidine. ZnS-NaCl fosfooridel valgussumma suurus ja koos sellega ka termomaksimumile vastav intensiivsus kasvab lisandi kontsentratsiooni tõusu suunas kuni 5%-ni (joonis 40). ZnS-Cu,Al fosfooridel termomaksimumile vastav intensiivsus kasvab aga lisandi kontsentratsiooni kahanemise suunas (joonis 22), hakates alates kontsentratsioonist $3 \cdot 10^{-2}$ m% lähenema konstantsele väärtusele.

Fosfooride IP stimulatsiooni uurimisel torkab silma suur sarnasus fosfooride ZnS-NaCl ja ZnS-Cu,Al stimulatsioonispektrite vahel. Mõlemad fosfoorid omavad kolme põhilist stimulatsiooniriba maksimumidega $1,2 \mu$, $2,3 - 2,4 \mu$ ja $2,9 \mu$ juures. Fosfooride ZnS-Cu,Al teine stimulatsioonimaksimum ($2,4 \mu$) on pisut nihutatud pikemate lainepikkuste poole, võrreldes ZnS-NaCl fosfooride vastava maksimumiga ($2,3 \mu$). Seda võib siduda fosfooride termomaksimumi asukohaga, mis fosfooridel ZnS-Cu,Al asub madalamate temperatuuride vahemikus ($-160^{\circ} \div -150^{\circ}\text{C}$) kui ZnS-NaCl fosfooridel ($-130^{\circ} \div -120^{\circ}\text{C}$). See annab alust oletada, et fosfoorid on tundlikud seda pikalainelisemale IP kiirgusele, mida madalamate temperatuuride juures asuvad fosfooride termomaksimumid.

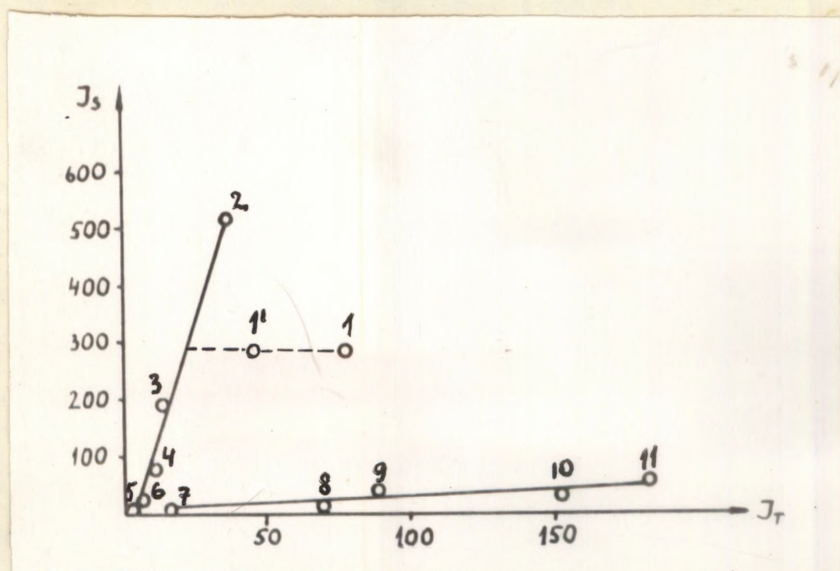
Et kontrollida hüpoteesi korrelatsiooni olemasolu kohta madalatele temperatuuridele vastavatel haardenivoodel lokaliseeritud elektronide arvu ja pikalainelise kiirgusega



Joonis 40. ZnS-NaCl fosfooride termomaksimumidele ($-105^{\circ} \div -140^{\circ}\text{C}$) vastavate intensiivsuste sõltuvus aktivaatori kontsentratsioonist.

(2 - 3 μ) stimuleeritud sähvatuse intensiivsuse vahel, on toodud joonisel 41, kus abstsisssteljele on kantud termoväljakiirituse intensiivsused madalatemperatuuriliste termomaksimumide kohal, ordinaatteljele aga 2,3 - 2,4 μ juures asuva stimulatsioonimaksimumi intensiivsus. Joonisest on näha, et selline korrelatsioon on tõepoolest olemas, kusjuures see on erinev haardenivoode erineva sügavuse korral. Fosfooridele ZnS-Cu,Al, mis omavad termomaksimume vahemikus $-160^{\circ} \div -150^{\circ}\text{C}$, vastavad punktid paiknevad sirgel, mille tõsus on tunduvalt suurem kui sirgel, mis on tõmmatud läbi ZnS-NaCl fosfooridele (termomaksimumidega $-130^{\circ} \div -120^{\circ}\text{C}$) vastavate punktide. Korrelatsiooni muutust haardenivoode sügavusega kinnitab asjaolu, et fosfoorile ZnS-Cu,Al nr.165^a, mille termomaksimum asub samas piirkonnas kui ZnS-NaCl fosfooridel, vastav punkt asub samal sirgel fosfooridele ZnS-NaCl vastavate punktidega. Erandiks on fosfoor nr.188, mille termomaksimum asub samuti -130°C piirkonnas, kuid temale vastav punkt joonisel ei lange kummalegi sirgele. Kui aga vaatleme fosfoori nr.188 termomaksimumi -155°C juures (selle asukoha määramine on antud töös kahjuks küllaltki meelevaldne), siis nihkub fosfoorile nr.188 vastav punkt teistele ZnS-Cu,Al fosfooridele vastava sirge suunas.

Kui fosfooride ZnS-NaCl ja ZnS-Cu,Al tundlikkus IP kiirguse suhtes oli enamvähem ühetaoline, siis fosfoori ZnS-Bi käitumine IP kiirguse mõjul on sellest täielikult erinev. Kuigi enamus fosfooris ZnS-Bi salvestatud valgussummast paik-

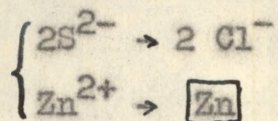


Joonis 41. Madalatel haardenivoodel lokaliseeritud elektronide arvu ja pikalainelise kiirgusega stimuleeritud sähvatus intensiivsuse vaheline sõltuvus ZnS-NaCl ja ZnS-Cu,Al fosfoorides. 1 - fosfoor ZnS-Cu,Al nr.188; 1' - fosfoori ZnS-Cu,Al nr.188 oletatavale termomaksimumile vastav punkt; 2 - fosfoor ZnS-Cu,Al nr.181; 3 - ZnS-Cu,Al nr.187; 4 - ZnS-Cu,Al nr.183; 5 - ZnS-Cu,Al nr.184; 6 - ZnS-Cu,Al nr.185; 7 - ZnS-NaCl(1%); 8 - ZnS-NaCl(10%); 9 - ZnS-Cu,Al nr.165^a; 10 - ZnS-NaCl(2%); 11 - ZnS-NaCl(5%).

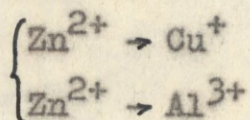
neb madalatel haardenivoodel, pole fosfoori stimulatsiooni-spektris ühtegi selgesti eraldatavat maksimumi kiiritava valguse lainepikkusel üle $1\ \mu$. Nähtuse analüüsi raskendab asjaolu, et pole teada, millist osa aktivaatori sisseviimisel etendab sulandaja. Sellepärast on raske midagi ütelda ka laengute kompensatsiooni mehhanismi kohta. Võib ainult oletada, et Bi asendab Zn-iooni võresõlmes, positiivse laengu ülejääk aga kompenseeritakse kas Zn vakantside või võrevahemikesse paigutunud S^{2-} -ioonide poolt. Viimane oletus on küll vähe tõenäoline, kuna S^{2-} on liiga suure ioonraadiusega ($2,19\ \text{\AA}$), et asuda võrevahemikus.

Laengu kompenseerimiseks fosfoorides ZnS-NaCl ja ZnS-Cu,Al vaatleme järgmisi võimalusi (tähistega $\boxed{\text{Zn}}$ märgime tsingi vakantsust):

1) ZnS-NaCl fosfoorides



2) ZnS-Cu,Al fosfoorides (suurema kontsentratsiooniga). Lisandi CuAlS_2 suure kontsentratsiooni korral võib oletada, et Cu^+ ja Al^{3+} paigutuvad võres teineteise lähedusse ja laengu kompensatsiooni mehhanism on järgmine:



3) ZnS-Cu,Al fosfoorides (väiksema kontsentratsiooniga). Lisandi väikese kontsentratsiooni korral on tõenäoline, et Cu^+ ja Al^{3+} ioonid ei paikne võres ligistikku.

Tabel II

Jrk. nr.	Fosfoor	Stimulat- siooni- spektrite maksimumid (μ)	Suhteline intensiiv- sus*	IP tundlikku- se piir (μ)
1.	ZnS-NaCl(1%)	1,2 2,4	500 20	3,25
2.	ZnS-NaCl(2%)	1,2 2,3 2,9	2000 200 40	3,6
3.	ZnS-NaCl(5%)	1,2 2,3 2,9	18250 325 150	3,8
4.	ZnS-NaCl(10%)	1,2 2,3 2,9	12000 100 75	3,7
5.	ZnS-Cu,Al nr.190	1,2 ^{III}	4	1,75
6.	ZnS-Cu,Al nr.189	1,2 ^{III}	4	2,0
7.	ZnS-Cu,Al nr.183	2,2 2,9	25 125	3,37
8.	ZnS-Cu,Al nr.184	1,2 2,4 2,9	60 0,5 0,2	3,2
9.	ZnS-Cu,Al nr.185	1,2 2,4 2,9	300 2,5 1,5	3,3
10.	ZnS-Cu,Al nr.181	1,2 2,3-2,8 4,0	17750 2700 2,5	4,65
11.	ZnS-Cu,Al nr.187	1,2 2,4 2,9	27900 1450 400	4,05
N 12.	ZnS-Cu,Al nr.188	1,2 2,4 2,9	108750 1575 500	4,0

Tabel II (järg)

Jrk. nr.	Fosfoor	Stimulat- siooni- spektrite maksimumid (μ)	Suhteline intensiiv- sus ^{II}	IP tundlikku- se piir (μ)
13.	ZnS-Cu, Al nr.165 ^a	1,2 2,3 3,3	9500 200 10	4,05
14.	ZnS-Cu, Al nr.165 ^o	1,2 2,4 2,9	650 3 1,5	3,45
15.	(ZnCd)S-Cu	1,3	65	1,75
16.	ZnS-Bi	1,2 ^{III}	1600	3,15

^{II} Selles tabelis toodud suhteline intensiivsus on antud samades ühikutes kui töös /9/.

^{III} Neil fosfooridel mõõdetud piirkonnas selgesti eraldatavaid maksimume ei avastatud. Tabelis on toodud sähvatuse intensiivsus 1,2 μ juures.

Siis on laengu kompenseerimiseks järgmised võimalused:

a) Cu^+ läheb võre sõlme ja läheduses asub

$\boxed{\text{Zn}}$, mis kompenseerib 2 Cu^+ tsentrit

b) $2 \text{Zn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Al}^{3+}$

$\text{Zn}^{2+} \rightarrow \boxed{\text{Zn}}$

Ülaltoodud laengukompensatsiooni skeemide seisukohalt nähtub, et paremates sähvatuslikes fosfoorides võib oletada tsingi vakantside tekkimist, mis on heas kooskõlas töös /9/ püstitatud hüpoteesiga, mille järgi intensiivne sähvatus on põhjustatud tsingi vakantsidest. Samuti omasid kõik paremad sähvatuslikud fosfoorid intensiivset sinist helendust, mis annab võimaluse tsingi vakantsidega siduda ka sinise kiirgusriba olemasolu fosfoorides.

Võrreldes töös /9/ esitatud ZnS-NaCl ja ZnS-Cu,Al fosfooride stimulatsioonispektrite maksimumide suhtelisi intensiivsusi käesolevas töös esitatutega, võime öelda, et fosfooride IP tundlikkus sõltub tugevasti lisandite kontsentratsioonist. ZnS-NaCl fosfooridel $1,2 \mu$ juures oleva stimulatsioonimaksimumi intensiivsus on antud töös ja töös /9/ suurusjärgult sama. Kuid peale selle on käesolevas töös leitud fosfooridel ZnS-NaCl veel kaks stimulatsioonimaksimumi: $2,3 \mu$ ja $2,9 \mu$ juures, mis on eriti suure intensiivsusega lisandi kontsentratsioonil 2 - 5%. Väikese lisandi kontsentratsiooniga ZnS-Cu,Al fosfooridel ($3 \cdot 10^{-2}$ - $8 \cdot 10^{-4}$ m%) mõõdetud stimulatsioonimaksimumid on ligikaudu 50 korda suurema intensiivsusega töös /9/ leitud vastavate maksimumide intensiivsusest. Kuna käesolevas töös kasutati lainepikkustel $\lambda > 1,5 \mu$

väiksema intensiivsusega stimuleerivat valgust kui töös /9/, võime ütelda, et lisandi kontsentratsiooni varieerimise abil on leitud rida fosfoore, mille tundlikkus IP kiirguse suhtes on tunduvalt suurem kui töös /9/ mõõdetud fosfooridel.

Selle töö jätkamisel tuleks pöörata tähelepanu teiste füüsikalise-keemiliste faktorite mõju uurimisele, eriti nende, mis soodustavad tsingi vakantside teket. Huvipakkuvaks võib osutuda ka ZnS legeerimine mõnede teiste metallidega (Sb, Te jt.).

IV. KOKKUVÕTE

Käesoleva töö tulemusi võib resümeerida järgmiselt:

- 1) Optimaalse lisandi kontsentratsiooni valikuga õnnestus fosfooride ZnS-NaCl ja ZnS-Cu,Al IP tundlikkust piirkonnas $2 \div 3 \mu$ tõsta ca 50 korda.
- 2) Fosfooride ZnS-Cu,Al tundlikkust lainepikkusel $1,2 \mu$ õnnestus samuti ca 50 korda tõsta, fosfooridel ZnS-NaCl IP stimulatsioon $1,2 \mu$ piirkonnas oluliselt ei muutunud.
- 3) Fosfooride ZnS-NaCl ja ZnS-Cu,Al tundlikkus IP kiirguse suhtes muutub lisandite kontsentratsiooni kasvuga erinevalt. Paremad sähvatuslikud fosfoorid on suure lisandi kontsentratsiooniga (2 - 5%) ZnS-NaCl fosfoorid ja väikese lisandi kontsentratsiooniga ($3 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-4}$ m%) ZnS-Cu,Al fosfoorid.
- 4) Fosfooride ZnS-NaCl ja ZnS-Cu,Al stimulatsioonispektrid on ligikaudu ühekujulised, sisaldades kolme põhilist stimulatsiooniriba maksimumidega $1,2 \mu$, $2,3 \div 2,4 \mu$ ja $2,9 \mu$ juures.
- 5) On olemas korrelatsioon madalatele temperatuuridele vastavatel haardenivoodel (termomaksimumidega $-130^{\circ} \div -160^{\circ}$) lokaliseeritud elektronide arvu ja pikalainelise kiirgusega ($2,3 - 2,4 \mu$) stimuleeritud sähvatuse intensiivsuse vahel.

6) Olulist osa sähvatusse tekkimises etendab nähtavasti tsingi vakantside olemasolu.

7) Füüsikalis-keemiliste faktorite mitmekülgne uurimine annab tõenäoliselt võimaluse fosfooride IP tundlikkuse edasiseks tõstmiseks.

Kogu eelpool esitatud töö eksperimentaalne osa on teostatud ohutustehnika nõudeid arvestades.

Avaldan sügavat tänu töö juhendajale dotsent K.-S. K. Rebasele igakülgse abi ja heade nõuannete eest töö käigus. Täna aspirant V. Ruttast, kes aitas muretseda vedelat hapnikku, millela käesoleva töö teostamine oleks olnud võimatu.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. К.-С.К. Ребане, Исследование инфракрасного тушения в фосфорах типа сульфида цинка. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Тарту, 1955.
2. П. А. Хелленурме, Фотостимулированная люминесценция щелочногалоидных кристаллофосфоров. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Тарту, 1961.
3. В. В. Антонов-Романовский и З. А. Трапезникова, Опт. и спектр. 1, 204, 1956.
4. В. Л. Лёвшин и Б. М. Орлов, Опт. и спектр., 7, 530, 1959; Изв. АН СССР, 25, 466, 1961.
5. Ребане К.-С. К. Труды ИФА АН ЭССР, 12, 67, 1960.
6. P. J. Brown, J. Electronics, II. 1, 1956.
7. В. Руттас, Х. Йыгеда, Влияние физико-химических факторов на инфракрасные эффекты в ZnS -фосфорах. Конкурсная работа. Тарту, 1962.
8. В. Л. Лёвшин, Т. С. Решетина, В. Ф. Туницкая и Э.Г. Васильева. Опт. и спектр., Сборник статей 1, 290, 1963.
9. V. Ruttas, Infrapunase kiirgusega stimuleeritud sähvatus ZnS-luminofoorides. Diplomitöö. Tartu, 1962.
10. В. Руттас, Х. Йыгеда, Х. Руттас, Т. Мауринг, Инфракрасная стимуляция фосфоров при низких температурах. Доклад на научной конференции студентов вуз-ов Прибалтики и Белоруссии, Минск, 1962.

11. К.-С. К. Ребане, Труды ИФА АН ЭССР, 18, 143, 1962.
12. А. Паз, К. Пийр, О структуре и люминесцентных свойствах системы $ZnS-CuAlS_2$, рукопись.
13. Н. Риль, Г. Ортман, Журн. общ. химий, 15, 1370, 1959.
14. Н. М. Гурвич, Изв. АН СССР. Сер. физ., 25, ¹¹¹4370, ¹⁹⁶¹1959.
15. А. В. Лавров, Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 1351, 1959.
16. А. А. Бундель, А. И. Русанова, Л. Г. Таушканова, Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 1326, 1959.
17. G. Meijer, J. Phys. Chem. Solids, 7, 153, 1958.
18. А. М. Бурлаков, Опт. и спектр. Сборник статей 1, 308, 1963.
19. М. В. Фок. Опт. и спектр. 2, 475, 1957; Опт. и спектр. 11, 98, 1961.
20. P. Lenard, Wissenschaftliche Abhandlungen, Leipzig, 1943.