

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

Eksperimentaalfüüsika kateeder

ZnS SUBLIMAATFOSFOORIDE VALMISTAMINE

Diplomitöö

Töö teostaja: füüsika osak.

VI kursuse üliõp. J. ELMELO

Juhendaja: v.-õp. A. HAAV.

Tartu 1964

SISSEJUHATUS.

Käesoleval ajal on hakatud üha laialdasemalt valmistama ja uurima sublimaاتفosfoore. See on tingitud sellest, et viimastel on rida eeliseid teiste fosfooride ees.

Sublimaاتفosfoor kujutab endast väga ühtlast ja õhukest peeneteralist kihti, mis on seotud tugevalt alusega [6], [12].

Üksikute kristallikeste väikesed mõõtmed ($0,01 - 1 \mu m$) tingivad sublimaatekraanide suure lahutusvõime - suurusjärguga mõni sada joont 1 mm kohta [6], [21] - ning valguse väga vähese hajumise ekraanist läbiminekul.

Sublimaاتفosfooride suureks eeliseks on veel see, et neid on võimalik valmistada väga õhukeksi. Seetõttu on näiteks kerge mööta nende neeldumisspektreid [18].

Heade omaduste tõttu leiavad sublimaاتفosfoorid praktilist kasutamist real aladel.

Ultraviolettmikroskoopias kasutatavate mitmekihiliste lumineseerivate ekraanide üksikud komponendid peavad olema väga õhukesed, läbipaistvad ja valgust mittehajutavad. Kahtlemata on kõige sobivam valmistada selliseid ekraane sublimaاتفosfooridena [21].

Suur tähtsus on sublimaاتفosfooridel katoodeluminesentsi seisukohalt. Sublimaاتفosfooride kasutamine vähendab katoodelumineseerivatel ekraanidel fooni, suurendab aga kujutise kontrastsust ja teravust.

Viimasel ajal on paljude uurijate huviobjektiks elektro-

luminestsents seoses selle nähtuse laialdase praktilise kasutamise võimalusega mitmetel teaduse ja tehnika aladel. Elektroluminestsents leiab kasutamist näiteks lennukite ja autode mõõteseadmete skaalade valgustamiseks, signaalseadmeis, valgustabloodes, valguse muundajais ning võimendajais jm. Elektroluminestsentsseadmete kasutusele võtmine on tingitud nende ökonoomsusest, kompaktsusest ja ekspuuteerimise lihtsusest. Nende abil võib saada soovitava heleduse, värvuse ja kujuga valgussignaale.

Kõigis elektroluminestsentsseadmetes on töötavaks elemendiks elektroluminestsentskondensaator (edaspidi EL-kondensaator). EL-kondensaatori dielektrikuks on elektroluminofoori kiht ning üks elektroodidest on läbipaistev. Läbipaistev peab elektrood olema selleks, et elektriväljaga ergastamisel elektroluminofooris tekkiv valguskiirus kondensaatorist välja pääseks.

Kasutades dielektrikuna sublimaatsfosfoori saab EL-kondensaatori, mille fosfoor on õhuke, ühtlane, peeneteraline, ning heas kontaktis elektroodidega.

Õhuke mõne μm paksune fosfoorikiht lubab kasutada sublimaatelektroluminestsentskondensaatorite (edaspidi SEL-kondensaator) toiteks madalat, mõnekümne voldilist pinget, mis tagab seadmete ohutu ekspuuteerimise.

Kirjanduse andmeil ületavad SEL-kondensaatorid fosfoori pihustamise või sadestamisega valmistatud EL-kondensaatoreid ka heleduse poolest.

Dolgopolovi jt. [7] järgi küünib fosfoori pihustamise-

ga valmistatud EL-kondensaatorite heledus 100 V pingega ergastamisel 5kHz sagedusel 50 nitini.

Sublimaatfosfooride elektroluminestsentsi heleduse kohta leidub andmeid Vlasenko ja Popkovi, Thorntoni jt. töödes. Vlasenko ja Popkovi [11] ZnS-Mn baasil valmistatud SEL-kondensaatorite heledusulatus 200 nitini ($U = 4.10 \frac{5 \text{ V}}{\text{cm}}$, $f = 3\text{kHz}$). Thorntoni [15] poolt valmistatud ZnS-Cu sublimaatfosfooride heledus küündis 300 nitini ($U = 100 \text{ V}$, $f = 10\text{kHz}$). Jasunori, Mitsuo ja Keiho [22] valmistasid ZnS-Cu, Mn, Cl sublimaatfosfoore, mille maksimaalne heledus ulatus mõne tuhande nitini. Samas töös on mainitud, et nende poolt valmistatud SEL-kondensaatorite heledus ületab 10 - 100 korda pulbriliste EL-kondensaatorite heleduse.

Nagu nähtub, on sublimaatfosfooride baasil võimalik valmistada suure heleduse ja lahutusvõimega SEL-kondensaatoreid, mis töötavad madalatel pingetel. Sellel on suur praktiline tähtsus.

Võrreldes omavahel kolme EL-kondensaatorite valmistamisel kasutatavat fosfoorikihi alusplaadile pealekandmise meetodit - pihustamist, sadestamist ja sublimeerimist - osutub, et viimane on neist kõige keerulisem. Vaatamata sellele on sublimeerimine neist meetodeist kõige perspektiivsem.

Fosfooride saamise meetodikat, mis põhineb lähteainete sublimeerimisel, kasutati esmalt kergesti lenduvate ja kristalliseeruvate I ja II grupi metallide halogeniidsoolade puhul [18], [21]. Saadud sublimatekraanid omasid küll tähtsust teadusliku uurimistöö seisukohalt, kuid ei leidnud kuigi

laialdast praktilist kasutamist vähese töökindluse tõttu.

Teadusliku uurimistöö edasise arendamise huvides ja tehnika nõudmiste rahuldamiseks on vaja valmistada püsivaid sublimaatfosfoore. Seetõttu ongi viimasel ajal hakatud valmistama sublimaatfosfoore ZnS [2] - [6], [13], [15], [22], $ZnSe$ [23], ZnO [6] ning teistest ühenditest [2], [3].

Kõige enam levinenumaks uurimisobjektiks on neist ZnS .

Käesolevaks ajaks väljatöötatud ZnS sublimaatfosfooride valmistamise meetodid võib jaotada kolme gruppi.

1) Üheastmeline meetod seisneb selles, et vaakuumis või vesiniku atmosfääris aurustatakse kuumale alusele üheaegselt põhiaine ja aktivaator või valmis luminofoor. Aluse kuumutamine tagab seda, et üheaegselt aine kondenseerumisega alusele toimub aine kristalliseerumine ja lisandite difusioon põhiaine kristallvõresse.

Sellist üheastmelist protsessi on kasutanud oma töödes Koller ja Coghill [2], Malõseva ja Jögi [5] ning Zeližkin [6].

Meetodi positiivseks küljeks on asjaolu, et kõik fosfoorikihi saamiseks vajalikud protsessid toimuvad vaakuumis. See välistab keskkonna mõju fosfoorikihile.

Meetodi puuduseks on see, et aluse küllalt kõrge temperatuuri ($300-600^{\circ}C$) korral väheneb aine kondenseerumine alusele ja enamuse ainet kondenseerub vaakuumkoplile kui süsteemi külmemale osale. Märkimisväärse paksusega fosfoorikihi saamiseks tuleb tõsta vaakuumkupi temperatuuri umbes sama kõrgele kui aluse temperatuuri [2], [6]. See on seotud mõnikord aga suurte tehniliste raskustega.

2) Kaheastmeline meetod seisneb luminofoori või põhiaine ja aktivaatori aurustamises toatemperatuuril olevale alusele, millele hiljem järgneb saadud kihi kuumutamine vaakuumis või mõnes gaasilises keskkonnas. Kuumutamine on vajalik aurustamisel saadud amorfse [2] kihi kristalliseerumiseks.

Koller ja Coghill [2] valmistasid sellisel viisil näiteks foto- ja katoodlumineseerivaid ZnS-Cu kihte, mille heledus oli $\frac{1}{10}$ - $\frac{1}{5}$ aurustamisel kasutatud lähtefosfooride heledusest. Kihte kuumutati H_2S + 10% HCl atmosfääris $650^{\circ}C$ temperatuuril 30 min.

Kaheastmelist meetodit on kasutatud veel Feldmani ja O'Hara [9], Thorntoni [15], Vlasenko [10] - [13] ning Jasunovi, Mitsuo ja Keiho [22] töödes.

Selle meetodi kasuks võib öelda, et ta on tehniliselt lihtsam kui aurustamine kuumale alusele.

Kuumutades kihte väljaspool vaakuumüsteemi võime oluliselt varieerida kuumutamistingimusi. Näiteks võib kuumutada kihte mitmesuguste keemiliselt aktiivsete gaaside (H_2S , HCl, Cl_2 jne.) atmosfääris.

Meetodi puuduseks on asjaolu, et fosfoorikihid jäävad halvemini aluse külge kinni kui üheastmelise meetodi puhul. Eriti tuleb see ilmsiks $1\mu m$ paksemate kihtide korral, juhul kui alusklaasi joonpaisumise koefitsient erineb palju kihi joonpaisumise koefitsiendist [3].

Jasunovi, Mitsuo ja Keiho [22] peavad kaheastmelist meetodit, mis seisneb luminofoori aurustamises ja sellele järgnevas inertses gaasis kuumutamises, tööstusliku seeria-

viisilise tootmise jaoks kõige sobivamaks. Nad valmistasid sublimaatfosfoore paljudel erinevatel viisidel. Maksimaalse heledusega elektroluminestseerivaid ZnS-Cu, Mn, Cl kihte said nad sellist kaheastmelist meetodit kasutades, mille puhul aurustati valmis elektroluminofoori pulbrit ning kuumutati kihte vaakuumis või inertses gaasis.

3) Meetod, mis seisneb selles, et lähteained reageerivad gaasilises faasis ja reaktsiooni produktina saadav fosfoor sadestub kuumale alusele.

Studer ja Cusano [4] kasutasid seda meetodit katoodluminestseerivate ekraanide valmistamiseks. ZnS sublimaatfosfoore said nad H₂S reageerimisel tsingi ja ZnCl₂ aurudega.

Sel meetodil saadud fosfoorikihid jäävad väga hästi aluse külge kinni ning neid võib lihvida ja poleerida nagu tavalist klaasi.

Meetodi suureks puuduseks on aga asjaolu, et H₂S reageerimisel tsingi aurudega tekib peale ZnS veel vaba vesinik. Kuna vesinik reageerib SnO₂, siis ei saa nimetatud viisil valmistada elektroluminestseerivaid ZnS sublimaatfosfoore käesoleval ajal kõige laialdasemalt kasutataval SnO₂ juhtival kihil.

Peab ütlema, et teaduslike uurimuste arv ZnS sublimaatfosfooride kohta on praegusel ajal veel üsna väike. Samuti puuduvad kirjanduses avaldatud artiklites sageli täpsed andmed sublimaatfosfooride valmistamise metoodika üksikasjade kohta.

Käesoleva diplomitöö eesmärgiks oli välja selgitada võimalusi roheliselt foto- ja elektroluminestseerivate ZnS sublimaatfosfooride valmistamiseks.

Arvestades ülalpool esitatud ZnS sublimatefosfooride valmistamise meetodite häid ja halbu külgi ning eksperimentaalfüüsika kateedris olevat aparatuuri (vaakuumseade YBP-2) kasutati töös sublimatefosfooride saamiseks kaheastmelist meetodit.

Lähteainena kasutati põhiliselt tehases "Kranõi Himik" valmistatud elektroluminofoori ZnS-Cu, Al, Cl , mis kujutab endast kristallfosfoori ZnS-Cu, Al, Cl.

Käesolev töö oli U. Soha [1] diplomitöö otseseks jätkamiseks ja seetõttu lähtuti loomulikult nendest tulemustest, mida ta elektroluminofooriga ZnS-Cu, Al, Cl töötamisel oli saanud.

Lühidalt kokkuvõttes olid tema tulemused järgmised:

1) Intensiivselt fotoluminestseerivaid sublimatefosfoore, millel puudus elektroluminestents, saadi järgmisel meetodil.

Aurustati vaakumis $\sim 10^{-4}$ mm Hg 500 mg ZnS-Cu, Al, Cl , kusjuures tiigli ja alusplaatide vaheline kaugus oli 9-10 cm. Saadud kihte kuumutati õhus, H_2S ja HCl segus või inertses gaasis 600°C juures 30 min.

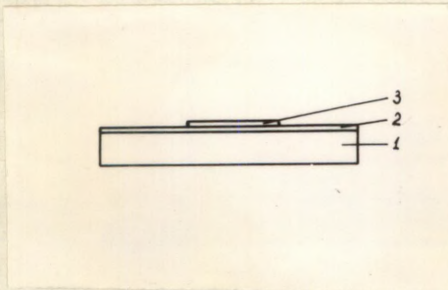
2) Roheliselt elektroluminestseerivaid sublimatefosfoore saadi, kui aurustati 500 mg ZnS-Cu, Al, Cl ja 1-8 mg vaske ning kuumutati kihte lämmastikus 600°C juures 30 min.

3) Siniselt elektroluminestseerivaid sublimatefosfoore saadi, kui aurustati 500 mg ZnS-Cu, Al, Cl ja 100 mg PbCl_2 ning kuumutati kihte lämmastikus 600°C juures 30 min.

I p e a t ü k k

LÄHTEMATERJALID JA APARATUUR. SUBLIMAATELEKTRO- LUMINESTSENTSKONDENSAATORITE VALMISTAMISE JA UURIMISE METOODIKA.

Elektrolumineseerivate sublumaatfosfooride valmistamine tähendab tegelikult SEL-kondensaatorite (vt. joonis 1) valmistamist, sest muidu pole võimalik kindlaks teha, kas antud sublumaatfosfoor elektrolumineseerib või mitte.



Joonis 1. SEL-konden-
saatori läbilõige:
1-alusplaat; 2-fosfoor;
3-elektrood.

Praktiliselt tähendab see seda, et lähteainete aurustamine tuleb teostada juhtivale klaasile. Fotolumineseerivate sublumaatfosfooride valmistamiseks ei ole see aga sugugi vajalik. Osutub, et juhtiva kihi ja fosfoorikihi vahel toimuvad kuumutamisel keemilised reaktsioonid (vt.lk.64). See-

tõttu oleks fotolumineseerivate sublumaatfosfooride valmistamisel parem kasutada juhtiva kihita alusplaate.

Kuna käesoleva töö eesmärgiks oli välja selgitada võimalusi nii foto- kui ka elektrolumineseerivate sublumaatfosfooride saamiseks, siis aja kokkuhoiu mõttes kanti fosfoorikiht enamikel juhtudel juhtivale klaasile ning ainult üksikutel katsetel sublumeeriti fosfoorikihid klaasile.

Seega võivad töös saadud tulemused fotoluminestsentsi kohta olla mõjustatud sellest, et sublimaatsfosfoor valmistati juhtival klaasil ning erineda oluliselt tulemustest, mida oleks saadud klaasi või mõne muust materjalist alusplaatide kasutamisel (vt.lk. 46).

Vaatame nüüd lähemalt SEL-kondensaatorite valmistamise meetodikat ning valmistamisel kasutatud aparatuuri ja lähtematerjale.

§ 1. A l u s p l a a t .

Alusplaat, mis on SEL-kondensaatori üheks elektroodiks ja aluseks, peab olema juhtiv ning mehaaniliselt tugev. Ta peab läbi laskma valguskiirguse, mis tekib fosfoori ergastamisel elektriväljaga. Samuti on vajalik, et alusplaat kannataks termilist töötlemist fosfoorikihi formeerimiseks vajalikul temperatuuril. On soovitatav, et ta joonpaisumise koefitsient ühtiks kasutatava fosfoori joonpaisumise koefitsiendiga. See tagab sublimeeritud kihtide parema kinnijäämise [3].

Kuna käesolevas töös kasutatud elektroluminofoori ЭЛ-510 põhiaine - ZnS - joonpaisumise koefitsient on $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ ja huvipakkuvad kuumutamise temperatuurid ulatusid 800°C , siis sobivaimaks aluse materjaliks oleks olnud enam-vähem samasuguse joonpaisumise koefitsiendiga raskestisulav klaas. Kahjuks aga ei olnud sellist aluse materjali ja tuli kasutada teisi klaasisorte.

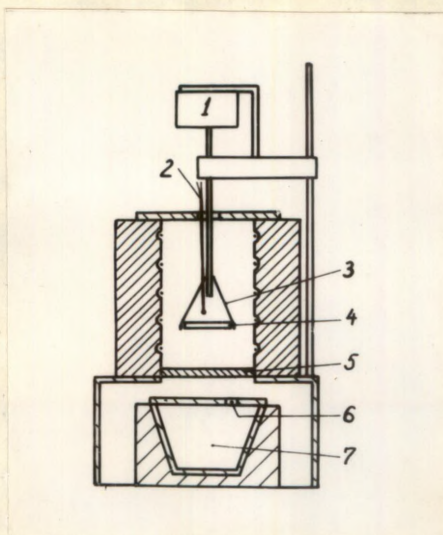
Alusplaadina kasutati põhimiselt tööstuslikult toodetavat juhtivat klaasi ja klaasi LK-5, millele juhtiva kihi

kandmine toimus kohapeal. Üksikutel juhtudel kasutati ka klaase TK-14 ja S49-3 ning kvartsi.

Sageli tuli katta juhtiva kihiga ka tavalist 2-3 mm aknaklaasi, sest tööstuslikult toodetavat juhtivat klaasi ei olnud piisavalt.

1^o Juhtivate SnO₂ kihtide valmistamine.

Klaaside SnO₂ kihiga katmine toimus joonisel 2 kujutatud ahju abil SnCl₂ pürolüüsi meetodil.



Joonis 2. Ahi SnO₂ kihtide valmistamiseks: 1-elektrimootor; 2-termopaar; 3-portselan-hoidjad; 4-klaas/plaat; 5-katik; 6-ava termopaari jaoks; 7- tiigel.

SnCl₂ · 2H₂O (vga) kuumutati termostaadis 150-170^oC juures 3-4 tundi. Pärast seda peenendati SnCl₂ uhmris. Selleks, et suurendada juhtivate kihtide läbipaistvust, lisati SnCl₂ pulbrile 3-5% NH₄F. Saadud segu kasutati pürolüüsiks.

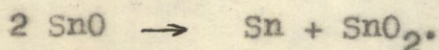
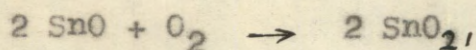
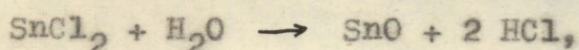
Enne juhtiva kihiga katmist töödeldi klaase järgmiselt:

Klaasid lõigati paraja suurusega (26 x 18 mm) tükkideks, mis pandi 24 - 48 tunniks kroomseguisse. Pärast kroomseguga töötlemist loputati klaase korduvalt destilleeritud veega ning asetati 12 - 24 tunniks kontsentreeritud lämmastikhappesse. Seejärel loputati klaase jälle destilleeritud veega ning keedeti kaks korda destilleeritud vees ja kaks korda bidestillaadis. Pärast bidestillaadis keetmist kuivatati klaasid termos- taadis 120 - 150°C temperatuuril. Mõningail juhtudel töödeldi klaase veel täiendavalt isopropüülpiirituse aurudes, millele järgnes jällegi termostaadis kuivatamine.

Sellisel töödeldud klaasplaat asetati spetsiaalse hoidja abil ahju ülemisse ossa. Ühtlasema juhtiva kihi saamiseks pandi plaadihoidja koos klaasplaadiga elektrimootori abil pöörlema kiirusega 10 - 15 pööret/min. Pärast 2 - 3 minuti möödumist, kui plaadi temperatuur oli tõusnud 390 - 420°C, puistati tiig- lisse, mille temperatuur oli 420 - 450°C, ~ 300 mg SnCl₂ + NH₄F. 3 - 4 minuti möödudes oli pürolüüsi protsess lõppenud ning juhtiv kiht valmis.

Ahjust läbivoolava õhu hulga suurendamiseks pürolüüsi ajal kasutati mõnikord ventilaatorit.

Pooljuhtkihi moodustumine toimub järgmiselt:



Nendest reaktsioonidest on näha, et klaasi pinnal tekki- v juhtiv kiht koosneb SnO₂ + s.t. vähese SnO ja Sn lisandiga.

Selliselt valmistatud juhtivad kihid ei ole läbipaistvuse ja pinna kvaliteedi poolest halvemad tehases valmistuist. Nende ainsaks puuduseks on takistuse suurem kõikumus erinevatel plaatidel. Tehase juhtivate klaaside takistus on $40 - 100 \frac{\Omega}{\text{cm}}^{\text{x}}$ piires, meie poolt valmistatud juhtivatel klaasidel aga $20 - 100 \frac{\Omega}{\text{cm}}$ piires.

2^o SiO ja SiO₂ kihtide valmistamine.

Töö käigus selgus, et SnO₂ kihi ja fosfoorikihi vahel toimuvad keemilised reaktsioonid (vt. II pt. § 2 p.2), mille tõttu fosfoorikihis tekivad defektid.

Et saada parema kvaliteediga fosfoorikihte, tuleb kasutada mõnest teisest materjalist juhtivaid kihte, mis ei reageeri fosfoorikihiga, või kaitsekihte SnO₂ kihi ja fosfoorikihi vahel. See kaitsekiht ei tohi reageerida kuumutamisel ei fosfoorikihi ega SnO₂ kihiga. Tal peab olema väike neeldumiskoeffitsient ning hea siduvus juhtiva klaasi ja fosfoorikihiga.

Käesolevas töös katsetati SiO ja SiO₂ kaitsekihtidega.

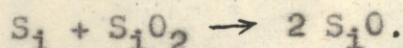
SiO kihid valmistati SiO vaakuumaurustamisel.

Lähteainena kasutati meie laboratooriumis valmistatud SiO^{xx}), mida saadi Si ja SiO₂ segu kuumutamisel vaakumis 10^{-5} mm Hg 1250^oC juures.

x) Siin mõeldakse juhtiva kihi takistuse all suurust, mis on saadud kihi kahe punkti vahelise takistuse jagamisel nende punktide vahelise kaugusega.

xx) Avaldan siinjuures tänu insener K. Piirile, kelle valmistatud SiO kasutati käesolevas töös.

S_iO tekib järgmiselt:



S_iO aurustamine toimus vaakuumseadmel YBP-2, millel teostati ka kõik teised käesolevas töös vajalikud aurustamised.

Enne S_iO kihiga katmist puhastati juhtivad klaasid keemiliselt (vt. lk. 11). Vahetult aurustamise eel puhastati neid veel ioonpommitamisega, mis vältas 15 - 30 minutit.

Joonpommitamiseks kasutati nii vahelduv- kui ka alalisvoolu. Vahelduvvoolu kasutamisel toimus huumlahendus kahe teineteisest 4 - 6 cm kaugusel asetseva elektroodi vahel, kusjuures üheks elektroodiks oli metallraam, millel asusid juhtivad klaasid. Ioonpommitamise režiim oli järgmine:

$$U = 1-2 \text{ kV}, I = 10 - 30 \text{ mA}, p = 10^{-1} - 2 \times 10^{-2} \text{ mm Hg.}$$

Alalisvoolu kasutamisel toimus huumlahendus kahe teineteisest 6 - 8 cm kaugusel asetseva elektroodi vahel, kusjuures metallraam klaasplaatidega asus 2 - 3 cm kaugusel katoodist.

Ioonpommitamise režiim oli seejuures järgmine:

$$U = 0,2 - 1,0 \text{ kV}, I = 8 - 20 \text{ mA}, p = 8 \times 10^{-2} - 10^{-2} \text{ mm Hg.}$$

Ioonpommitamisega puhastatud juhtivatele klaasidele aurustati 60 x 12 x 0,1 mm tantaalplekist valmistatud laevukeselt 2 - 20 mg S_iO kiirusega 0,5 - 3 $\frac{\text{mg}}{\text{min.}}$ x7). Vaakuum oli aurustamise ajal $8 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-4}$ mm Hg ning tiigli ja alusplaatide vaheline kaugus 12 - 17 cm. Enne ioonpommitamist kuumutati S_iO vaakuumis $\sim 2 \times 10^{-4}$ mm Hg 1000°C juures 10 - 15 minutit. S_iO aurustamisel suurendati laevukest läbivat

x) Siin ja edaspidi mõistame aurustamise kiiruse all keskmist kiirust, mis on saadud aurustatava aine hulga jagamisel tema aurustamiseks kulunud ajaga.

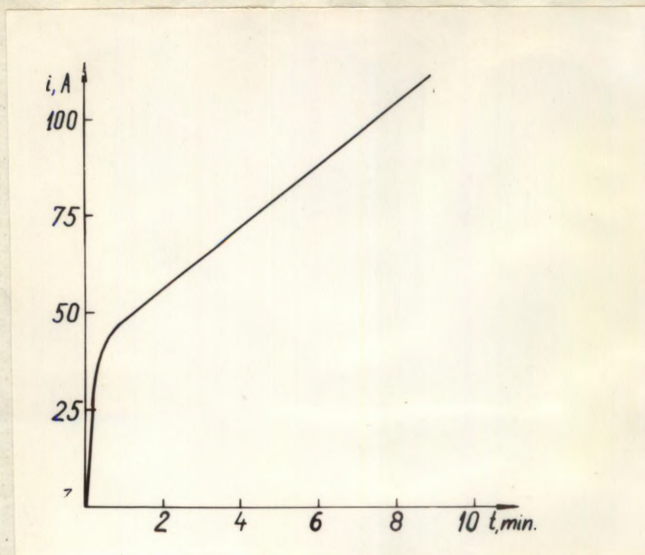
voolutugevust konstantse kiirusega. Selline moodus tagab katsete küllalt hea reprodutseeritavuse juhul, kui puuduvad vahendid laevukese temperatuuri või aurustamiskiiruse täpseks määramiseks aurustamisprotsessi käigus.

Kui teostada aurustamine mingi konstantse voolutugevuse juures, siis võivad erinevatel katsetel laevukese temperatuurid omavahel tunduvalt erineda. Laevukese temperatuur sõltub vaakuumi astmest, laevukese kujust, laevukeses olevast aine hulgast ja selle paigutusest laevukeses. Nii vaakuumi aste, laevukese kuju, laevukeses olev aine hulk ja selle paigutus võivad üksikutel juhtudel olla erinevad.

Kui tõsta voolutugevust konstantse kiirusega, siis meil ei olegi vaja teada, milline on laevukese temperatuur mingisuguse voolutugevuse juures. Mingil ajamomendil saavutab laevukese temperatuur ikkagi väärtuse, mille juures tiiglis olev aine hakkab intensiivselt aurustuma.

Joonisel 3 on toodud näitena laevukest läbiva voolutugevuse muutmise käik 5 mg S_1O aurustamisel. S_1O aurustamine toimus joonisel näidatud voolutugevuse muutmise režiimi korral ~4 min. jooksul voolutugevuse 70 - 100 A juures, mis vastab laevukese temperatuurile 1250 - 1450°C. Laevukese temperatuur mõõdeti optilise püromeetriga.

S_1O_2 kihtide saamiseks oksüdeeriti aurustamisel saadud S_1O kihid õhus 450°C juures 15 - 60 minuti jooksul S_1O_2 kihtideks.



Joonis 3. Laevukest läbiva voolutugevuse ajaline sõltuvus 5 mg S_1O aurustamisel.

§ 2. F o s f o o r.

1° Lähteained sublimaatsfosfooride valmistamiseks.

Aurustamiseks kasutati lähteainetena elektroluminofoori $\partial\Lambda-510$; 99,98% elektrolüütilist vaske; $CuCl_2 \times 2H_2O$ ($\tau g a$); $PbCl_2(\tau)$ ning luminofoore Nr.1, Nr.2, Nr.5 ja Nr.8.^{x)}

^{x)} Need luminofoorid on valmistatud probleemlaboratooriumi teadusliku töötaja K.Piiri poolt.

Peatume nüüd lühidalt kasutatud luminofooride valmistamise meetodikal.

ЭЛ-510 tööstuslik valmistamine toimub järgmiselt [27]. Lähteained ZnS (*гла люминофоров*), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*г*) ning $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (*г*) segatakse omavahel sellises kaalulises vahekorras, et 100 kaaluosa ZnS kohta tuleb 0,1 kaaluosa vaske ja 0,025 kaaluosa alumiiniumi. Seda segu kuumutatakse H_2S ja HCl segus 1:1 temperatuuril $970 - 980^\circ\text{C}$ 30 minutit. Lõpuks toimub elektroluminestsentsi heleduse tõstmise eesmärgil pulbri pinnalt liigse Cu_2S eemaldamine pesemise teel.

Tehases kasutatavas H_2S ja HCl valmistamise ja doseerimise süsteemis gaase ei kuivatata. Seetõttu kuumutatakse fosfoori-segu niiskes gaasilises keskkonnas ja selle tulemusena tekib kuumutamisel veeaurude ja ZnS ühinemise tulemusena ka ZnO [16].

Soha andmete [1] ja kuumutamise temperatuuri põhjal võib öelda, et ЭЛ-510 on põhimiselt kuubilise struktuuriga.

Töös [16] on mainitud, et $\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$ atmosfääris kuumutatud kuubilise struktuuriga ZnS-Cu fosfooride elektroluminestsentsile avaldavad suurt mõju mikroskoopilised ZnO hulgad.

Seega võib järeldada, et ЭЛ-510 omadused sõltuvad samuti luminofooris olevast ZnO hulgast.

Kohapeal valmistatud luminofooride saamiseks kasutati ZnS (*гла люминофоров*), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*гга*), CuCl (*г*) ja PbCl_2 (*г*). Luminofoorid valmistati "märjal meetodil". Lähteainete segusid kuumutati H_2S atmosfääris 900°C juures 60 minutit.

Aurustamiseks kasutatud luminofooride koostis (enne

kuumutamist) on toodud tabelis 1.

Tabel 1

Luminofooride koostis

Nr.	Luminofoor	Kontsentratsioon (g/g)		
		Cu	Pb	Cl
1	ZnS-Cu,Pb,Cl	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$
2	ZnS-Cu,Pb,Cl	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
5	ZnS-Cu,Cl	$1,3 \cdot 10^{-2}$	-	$7,3 \cdot 10^{-3}$
8	ZnS-CuCl ₂	$2 \cdot 10^{-2}$	-	$2,2 \cdot 10^{-2}$

2^o Aurustamine.

a) $\beta\Lambda$ -510 aurustamine.

Elektroluminofoori $\beta\Lambda$ -510 aurustamine toimus vaakuumseadmel YBP-2 52 x 16 x 0,1 mm tantaalplekist valmistatud laevukeselt, millele oli Pt-Pt/Ph termopaar külge keevitatud. Kiirema aurustamise tagamiseks ja pulbri väljapaiskumise vähendamiseks kasutati real katsetel laevukest, mis oli 52 x 8 x 0,1 mm tantaalplekist vaheseinaga kaheks jaotatud.

Ühelt laevukeselt aurustati 25 - 120 minuti jooksul 50 - 500 mg $\beta\Lambda$ -510.

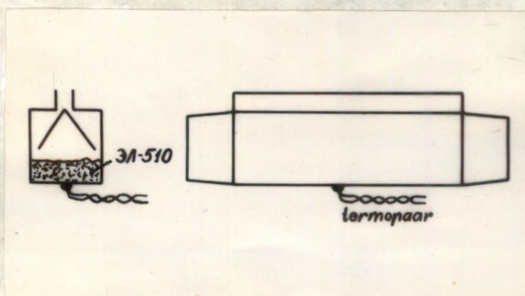
Vaakuum oli aurustamise ajal $2 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg ning tiigli ja alusplaatide vaheline kaugus 9 - 17 cm.

Aurustamisel saadud kihtide paksus oli 0,3 - 5 μm . Kihtide paksus määrati kihtide kaalumise teel. Kihi tihedus on võetud võrdseks $3 \frac{9}{\text{cm}^3}$, s.o. amorfse ZnS tihedusega.

Vaakuumi $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg korral ja tiigli temperatuuri olles 1100^oC kestis 500 mg $\beta\Lambda$ -510 aurustamine vaheseinaga

laevukeselt 35 minutit. See on maksimaalne aurustamise kiirus, mida võimaldab tavaline laevuke. Kiirema aurustamise puhul toimub pulbri tiiglist väljapaiskumine.

Et selgitada, kuidas mõjub aurustamise kiirus fosfoori-kihi kvaliteedile ja luminescentsile, tehti rida aurustamise suurte kiirustega. Sel juhul kasutati aurustamisel tantaalplekist valmistatud tiiglit, mille läbilõige ja külgvaade on toodud ~~ka~~ joonisel 4.



Joonis 4. 3A-510 kiireks aurustamiseks kasutatud tiigli läbilõige ja külgvaade.

Tiigli selline konstruktsioon kõrvaldas pulbri väljapaiskumise peaaegu täielikult ja võimaldas aurustada 500 mg 3A-510 1-2 minutiga.

Aurustamisele eelnes alusplaatide puhastamine, mis toimus nii, nagu on kirjeldatud lk. 11 ja lk. 13.

Mõningail juhtudel tarvitati alusplaatide puhastamiseks kroomsegu ja HNO_3 asemel H_2SO_4 ja HNO_3 segu vahekorras 1:1.

Tavalisest laevukesest aurustati elektroluminofoori kahel viisil.

Vaatame konkreetselt, kuidas toimus 500 mg 3A-510 aurustamine vaheseinaga laevukeselt.

1) 5 - 10 minutit pärastioonpommitamise lõppu vaakuumi 10^{-4} - 2×10^{-4} mm Hg juures tõsteti tiigli temperatuur 3 minutiga $700 - 800^{\circ}\text{C}$. Sellel temperatuuril kuumutati luminofoori 10 - 15 minutit. Eelkuumutamise ajal oli tiigel kaetud. Pärast eelkuumutamist, kui vahepeal halvenenud vaakuum oli taas 10^{-4} - 2×10^{-4} mm Hg, tõsteti tiigli temperatuur 2-3 minutiga $1020 - 1100^{\circ}\text{C}$, s.o. aurustamise temperatuurini. Mõne minuti möödudes oli vaakuum $4 \cdot 10^{-5}$ - $8 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Sellise vaakuumi juures toimuski Zn-510 põhimise osa aurustamine. Pärast 40-120 minutilist aurustamist, kui tiigel oli juba peaaegu täitsa tühi, tõsteti tiigeli temperatuur paariks minutiks $1300 - 1400^{\circ}\text{C}$, et toimuks elektroluminofoori lõpuni aurustumine.

2) Elektroluminofoori kuumutati 5 minutit 200°C juures selleks, et vabaneda niiskusest. Tiigli temperatuur tõsteti seejärel 4-5 minutiga $1020 - 1100^{\circ}\text{C}$. Sel juhul toimus Zn-510 aurustumine esimese 5 - 10 minuti jooksul vaakuumis 10^{-4} - 2×10^{-4} mm Hg.

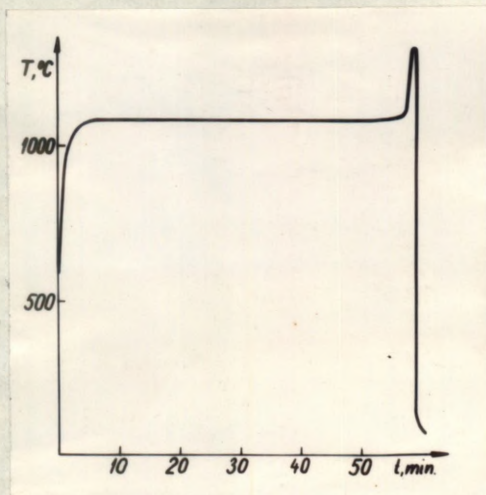
Esimese aurustamise mooduse heaks küljeks on see, et Zn-510 aurustumine toimub algusest peale suhteliselt heas vaakuumis.

Kirjanduse andmeil [22] on elektroluminestseerivate sublimaatsfosfooride saamiseks vajalik kõrge vaakuum. Jasunovi, Mitsuo ja Keiho peavad vaakuumi astet 2×10^{-4} mm Hg piiriks, millest halvema vaakuumi korral ei ole peaaegu võimalik elektroluminestseerivaid sublimaatsfosfoore valmistada.

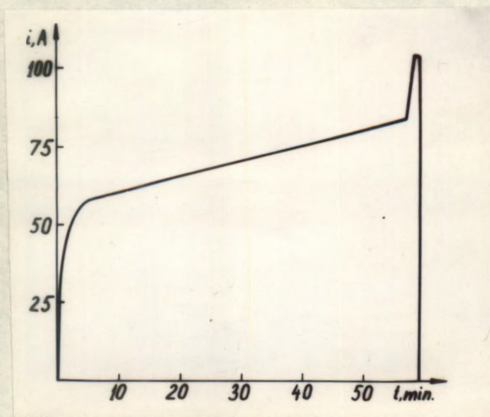
Esimese aurustamise mooduse negatiivseks küljeks on see, et kõrgel temperatuuril toimuva eelkuumutamise ajal võib toimuda kergestilenduvate fosfoorikomponentide aurustumine.

Seetõttu teostati enamik aurustamisi teise meetodi kohaselt.

Joonisel 5 on toodud näitena laevukese temperatuuri ja laevukest läbiva voolu ajalised sõltuvused 250 mg ЭЛ-510 aurustamisel vaheseinata laevukeselt.



a



b

Joonis 5. 250 mg ЭЛ-510 aurustamisrežiim:
a) laevukese temperatuuri sõltuvus ajast;
b) laevukest läbiva voolutugevuse sõltuvus ajast.

Luminofoori pulbrit kuumutati enne ioonpommitamist 5 minutit 200°C juures. Vaakuum oli aurustamise alguses 10^{-4} mm Hg, aurustamise ajal $6 \cdot 10^{-5}$ - $8 \cdot 10^{-5}$ mm Hg.

Nagu jooniselt nähtub, on võimalik hoida laevukese temperatuuri konstantsena, suurendades laevukesest läbiminevat voolu tugevust konstantse kiirusega.

Luminofoore Nr.1, Nr.2, Nr.5 ja Nr.8 aurustati nii nagu ЭЛ-510 juhul 2.

b) Aktivaatoreid sisaldavate ainete aurustamine.

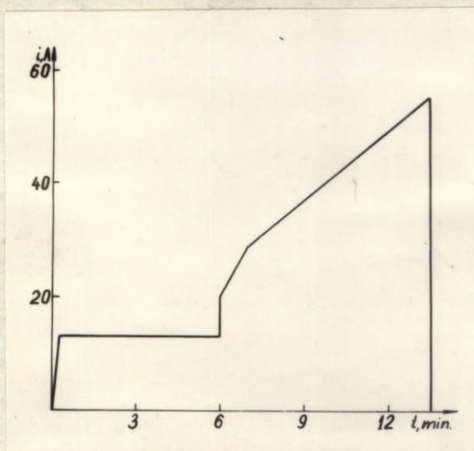
Töö käigus selgus, et ЭЛ-510 -st on võimalik valmistada ainult fotoluminestseerivaid sublimaatsfosfoore. Seetõttu teostati edaspidi katseid, kus ЭЛ-510 aurustamisel saadud kihile aurustati täiendavalt juurde aktivaatoreid sisaldavaid aineid. Need ained aurustati kas luminofoorikihi peale või kahe luminofoorikihi vahele.

Vaske aurustati 10^{-3} - $1,2 \cdot 10^{-2}$ g/g ЭЛ-510 . Vase aurustamine toimus tantaalplekist laevukeselt 1400°C juures vaakuumis 10^{-4} - $2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kasutati $4,4 \cdot 10^{-3}$ - $1,4 \cdot 10^{-1}$ g/g ЭЛ-510 . Ühekordseks katseks võeti 1,1 - 35 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kuumutati enne aurustamist kõrgvaakuumis ($p = 10^{-4}$ mm Hg) 80 - 120°C juures 5 - 10 minutit selleks, et vabastada ta kristallveest. Eelkuumutamine toimus enne ioonpommitamist või vahetult enne CuCl_2 aurustamist.

Joonisel 6 on toodud laevukest läbiva voolu tugevuse ajaline muutus CuCl_2 aurustamisel. Selliselt teostati aurustamine paljudel katsetel. Laevukest läbiva voolu muutmise re-

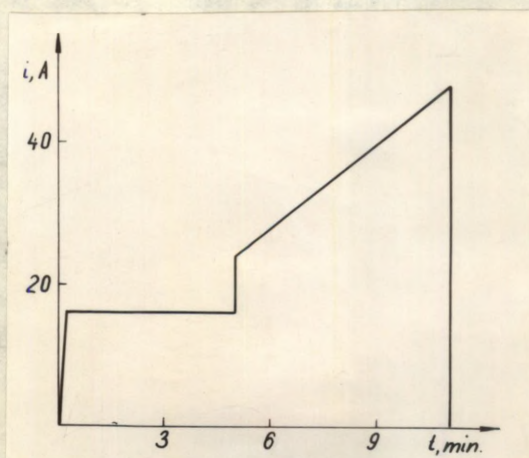
žiim oli ühesugune kõigi kasutatud ainehulkade korral. Nagu näha, toimus eelkuumutamine vahetult enne aurustamist. Aine aurustumine toimus põhiliselt 29 - 33 A juures. Aurustamisel kasutati 56 x 16 x 0,1 mm tantaalplekist valmistatud laevukest.



Joonis 6. Laevukest läbiva voolutugevuse ajaline sõltuvus CuCl_2 aurustamisel.

PbCl_2 manustati $2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$ g/g $\partial\Lambda$ -510.

52 x 12 x 0,1 mm tantaalplekist valmistatud laevukest läbiva voolutugevuse muutmise režiim on toodud joonisel 7. Aine aurustumine toimus 32 - 36 A juures.



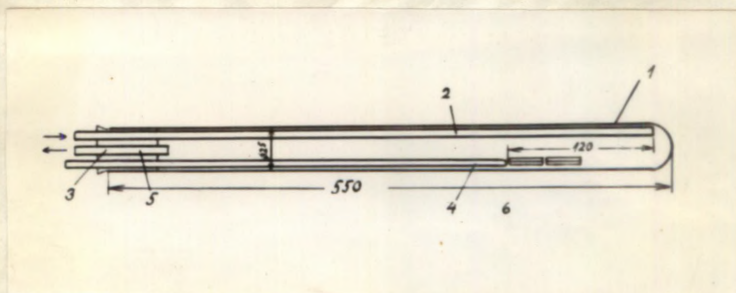
Joonis 7. Laevukest läbiva voolutugevuse ajaline sõltuvus PbCl_2 aurustamisel.

3^o Kuumutamine.

Eelpool kirjeldatud viisil saadud kihte kuumutati inertses gaasis (N_2 ja Ar), inertse gaasi ja HCl ning inertse gaasi ja kloori segus temperatuuridel 450 - 800^oC. Kuumutamine vältas 7,5 - 480 minutit.

Mõned üksikud kihid kuumutati ka õhus.

Preparaatide kuumutamine toimus voolavas gaasis 2,5 cm läbimõduga 55 cm pikkuses kvartstorus (vt. joonis 8), mis asetati ahju АЭТО 40/500. Temperatuuri mõõdeti kromell-alumell



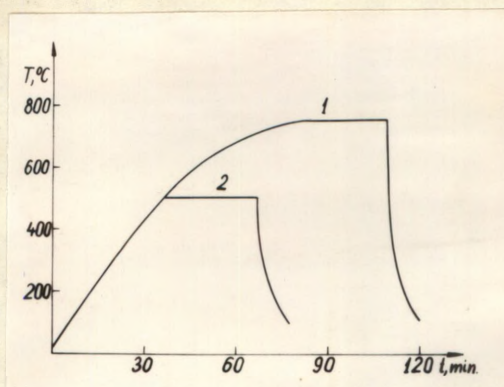
Joonis 8. Kvartstoru, milles toimus subliimeeritud kihtide kuumutamine:
1 - kvartstoru; 2 - kvartsist sisse-lasketoru; 3 - väljumistoru; 4 - kinnise otsaga kvartstoru termopaari jaoks; 5 - kuumutatavad preparaadid.

termopaariga, mis oli asetatud kvartstorru (4).

Preparaatide temperatuuri tõstmise ja mahajahutamise režiim on toodud joonisel 9.

HCl ja inertse gaasi segu valmistamiseks ja doseerimiseks kasutati joonisel 10 toodud kaheastmelist süsteemi, mis võimaldas saada HCl ja inertse gaasi segu ruumalalises vahekorras 1 : 10 - 1 : 10⁶.

HCl saadakse kontsentreeritud väävel- ja soolhappe rea-



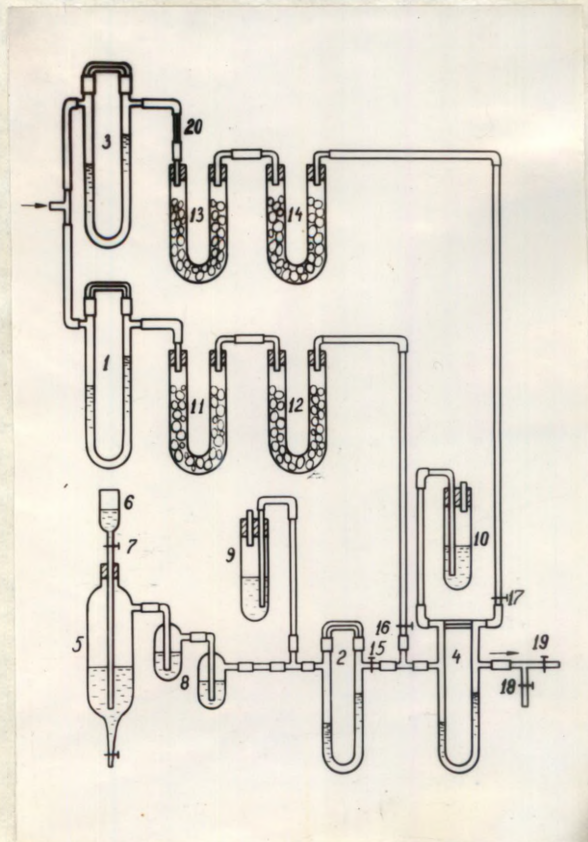
Joonis 9. Sublimeeritud kihtide kuumutamisrežiim:
1 - 750°C juures 30 min. toimuv kuumutamine;
2 - 500°C juures 30 min. toimuv kuumutamine.

geerimisel. Anumas (5) tekkinud HCl juhitakse läbi kontsentreeritud H_2SO_4 (8), kus toimub HCl kuivatamine. Läbi reomeetri (2) tulnud HCl seguneb reomeetrit (1) ning kuivatajaid (11) ja (12) läbinud inertse gaasiga. Seega on toimunud ühekordne gaaside segamine.

Antud gaaside segu seguneb pärast reomeetri (4) läbimist inertse gaasiga, mis on läbinud eelnevalt reomeetri (3) ja kuivatajad (13) ning (14).

Teistkordsel segamisel saadud gaasisegu juhiti kvartstorru, milles toimus preparaaside kuumutamine.

Süsteemi lõikudes, kus voolab HCl või HCl ja inertse gaasi segu, on kasutatud ühendustena süsteemi üksikute osade vahel klaastorusid, mis on omavahel ühendatud võimalikult lühikeste kummivoolikust jätkudega. Osutub, et selliste väikeste HCl kontsentratsioonide puhul peamise vea kontsentratsiooni määramisel kutsub esile just HCl reageerimine



Joonis 10. HCl ja inertse gaasi segu valmistamise ja doseerimise süsteem: 1, 2, 3 ja 4 -reomeetrid, milles töötab vedelikuks on kontsentreeritud H_2SO_4 ; 5-anum kontsentreeritud H_2SO_4 -ga; 6-anum kontsentreeritud soolhappega; 8-anumad kontsentreeritud H_2SO_4 -ga; 9 ja 10 - manostaadid kontsentreeritud H_2SO_4 -ga; 11 ja 13 - U-kujulised torud $CaCl_2$ -ga; 12 ja 14 - U-kujulised torud P_2O_5 -ga; 7, 15, 16, 17 ja 19-klaaskraanid; 20-vahetatav kapillaar.

kummiga. Seetõttu on tõenäoline, et tegelik HCl kontsentratsioon süsteemist väljuvas gaasisegus on väiksem mõõdetavast.

Teiseks teguriks, mis põhjustab vea gaasisegu kontsentratsiooni määramisel, on HCl adsorptsioon süsteemi sisepindadel. HCl on eriti hästi adsorbeeruv gaas [17]. Väikeste HCl kontsentratsioonide puhul adsorbeerunud molekulide absoluutne hulk väheneb, kuid protsentuaalne hulk suureneb. Et vähendada seda viga, selleks pandi süsteem tööle enne kui alustati kuumutamist. Süsteemist väljunud gaasisegu juhiti sel ajal kraani 18 kaudu tõmbekappi. Alles pärast seda, kui süsteem oli küllalt kaua töötanud, juhiti gaasisegu kraani 19 kaudu kvartstorru ja alustati kuumutamist.

Katsetel, kus preparaate kuumutati erinevate HCl kontsentratsioonidega gaasisegudes, muudeti HCl kontsentratsiooni ainult ühes suunas. Näiteks alljärgnevalt:

$$\text{I kuumutamine} - C_{\text{HCl}} : C_{\text{Ar}} = 1 : 90\,000$$

$$\text{II kuumutamine} - C_{\text{HCl}} : C_{\text{Ar}} = 1 : 30\,000$$

$$\text{III kuumutamine} - C_{\text{HCl}} : C_{\text{Ar}} = 1 : 10\,000.$$

Samuti püüti vea vähendamiseks kasutada alati suuremaid gaasi voolamiskiirusi.

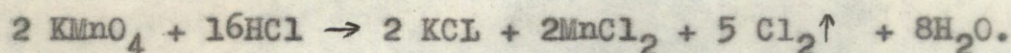
Seoses sellega, et kaheastmelise süsteemi kasutamisel võis esineda HCl kontsentratsiooni määramisel võrdlemisi suur viga, kasutati HCl ja inertse gaasi segamiseks ka HCl juhtimist läbi väga peene kapillaari ($d = 0,01 - 0,02$ mm), mille ots asetses vahetult inertse gaasi voolus kuumutamiseks kasu-

tatava kvartstoru otseses läheduses (vt. joonis 11).

See moodus lubab täpsemalt määrata gaaside suhtelist kontsentratsiooni kui eelmine. Puuduseks on siin aga asjaolu, et nii väikese läbimõõduga kapillaari, mida rõhkude vahe 10 cm H_2SO_4 puhul läbiks tunnis 0,5 ml gaasi, on väga raske kalibreerida. Teiseks ja olulisemaks puuduseks on see, et sellised peenikesed kapillaarid ummistuvad väga kergesti kas osaliselt või täielikult. See aga tähendab seda, et iga 2 - 3 kuumutamise järele tuleb teha uuesti kalibreerida.

Kloori tootmiseks ja tema segamiseks inertse gaasiga kasutati süsteemi, mille skeem on toodud joonisel 12.

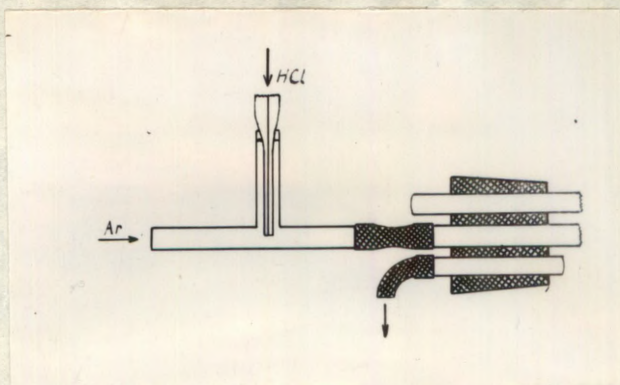
Kloori saadi soolhappe ja kaaliumpermanganaadi reageerimise tulemusena:



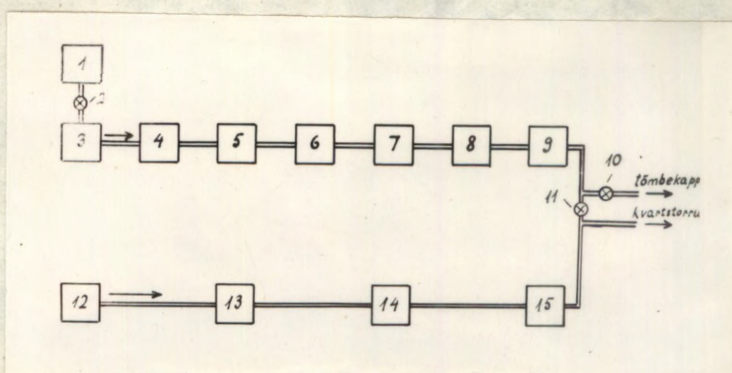
Kloor juhiti läbi vee, et kõrvaldada HCl, läbi $CaCl_2$, H_2SO_4 ja P_2O_5 kuivatajate ning lõpuks läbi reomeetri. Reomeeter asetsetes kvartstoru vahetus läheduses, selleks et kloori kaod ähendustorudes oleksid minimaalsed.

Olenevalt katse eesmärgist kuumutati korraga 1 - 4 preparaati. Plaadid asetati kvartstoru nii, nagu on näidatud joonisel 8. Tähtis on see, et plaadid ei asuks gaasi sisselasketoru otsale liiga lähedal, vaid sellest vähemalt 10-12 cm kaugusel. Vastasel juhul asuvad sisselasketoru otsa vahetus läheduses ja kaugemal olevad plaadid erinevates kuumutamistingimustes.

Kuumutamise ajal oli gaasi läbivoolukiirus kvartstorust 10 - 200 ml/min.



Joonis 11. Kapillaar HCl doseerimiseks.



Joonis 12. Kloori ja inerts gaasi segu valmistamise ja doseerimise süsteem: 1-anum soolhappega; 3-anum KMnO_4 -ga; 4-manostaat; 5-anum bidestillaadiga; 6 - U-kujuline toru CaCl_2 -ga; 7-anum kontsentreeritud H_2SO_4 -ga; 8-U-kujuline toru P_2O_5 -ga; 9-reomeeter, milles töötavaks vedelikuks on kontsentreeritud H_2SO_4 ; 2, 10 ja 11-klaaskraanid; 12-inerts gaasi balloon; 13-reomeeter, milles töötavaks vedelikuks on kontsentreeritud H_2SO_4 ; 14 - U-kujuline toru CaCl_2 -ga; 15 - U-kujuline toru P_2O_5 -ga.

Tavaliselt tõrjuti enne, kui alustati kuumutamist, õhk kvartstorust välja. St. seda, et näiteks 0,05% hapnikusisaldusega argooni tarvitamisel lasti kvartstorust eelnevalt

vähemalt 10 toru ruumala suurune argooni hulk läbi voolata ja alles siis alustati temperatuuri tõstmist.

Kui kuumutamisel kasutati inertse gaasina suure hapnikusisalduvusega lämmastikku ning suuri gaasi läbivoolu kiirusi (100 - 200 ml/min), siis alustati gaasi läbilaskmist ja temperatuuri tõstmist korraga.

§ 3. Elektrood ning kaitsekiht.

SEL-kondensaatori elektroodi materjalina kasutati eranditult alumiiniumi. Alumiiniumelektroodid valmistati alumiiniumi vaakuumaurustamisega.

Kuna sublimeeritud fosfoorikihid olid sageli halva kvaliteediga (vt. allpool), siis tekkisid vahetult fosfoorikihile aurustatud alumiiniumelektroodide korral kondensaatoriteks lühised. Lühiste vältimiseks on soovitatud kasutada isolaatorvahekihte [24].

Kaitsekihtide valmistamisest, mis asuvad SnO_2 kihi ja fosfoorikihi vahel, oli juttu eespool.

Fosfoorikihi ja metallelektroodi vahel kasutati CaF_2 kaitsekihte.

Kaitsekihtide saamiseks aurustati 250 - 500 mg CaF_2 , kusjuures laevukese ja plaatide vaheline kaugus oli 9 cm.

Alumiiniumelektroodid valmistati võimalikult paksud, sest õhukese elektroodi puhul on jälgitav elektromüüri sentsi pilt sageli teraline ning elektrood ise on kergesti vigastatav. Eriti oluline on elektroodi paksus voolujuhi külge kinnitamisel, sest nii juhtiv pasta kui Woodi metall tungivad

alumiiniumelektrood nii nagu on näidatud joonisel 13a. Sellisel juhul võib volujuhtme alumiiniumelektroodi külge kinnitada näiteks punktis 9, kus pole karta kondensaatori lühistumist. Teise volujuhtme võib kinnitada näiteks punktis 10.

Sellisel valmistatud kondensaatoris on tekkinud aga uus ohtlik koht punktis 11, kus kondensaator võib lühistuda. Klaasi-
noa löikejoon võib olla küllalt teravate servadega ja seetõttu on arvatavasti selles kohas CaF_2 kaitsekiht väga õhuke.

Joonisel 13b on toodud kondensaator, kus löikejoonele on aurustatud kaks kaitsekihti - SiO ja CaF_2 ning joonisel 13c on toodud kondensaator, kus löikejoont katavad SiO_2 , fosfoori ning CaF_2 kiht.

Fotel 1 on toodud nelja metallelektroodiga kondensaator, millise valmistamisel on löikejoonele aurustatud SiO , luminofoor ning CaF_2 .

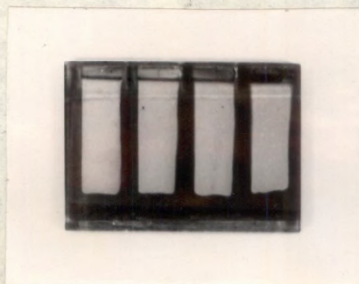


Foto 1. 4 metallelektroodiga SEL-kondensaator.

§ 4. Sublimaatfosfooride uurimiseks
kasutatud aparatuur ja uurimise
metoodika.

Sublimaatfosfooride fotoluminestsentsi ergastamiseks kasutati elavhõbedalampi CBD-120 koos filtritega $\gamma\phi\Gamma-3$ ja NiSO_4 . Luminestsentskiirguse vastuvõtjaks oli fotoelektronkordistaja $\phi\partial\Upsilon-27$ filtriga $\mathcal{M}\Gamma-4$. Saadud vool võimendati alalisvoolu võimendajaga ja mõõdeti mikroampermeetriga.

Selline seade võimaldas võrrelda erinevate fosfooride fotoluminestsentsi intensiivsusi. Intensiivsed on esitatud suhtelistes ühikutes, kusjuures aurustamisel kasutatud lähteluminofoori $\partial\Lambda-510$ intensiivsus on võetud võrdseks 100.

Fotoluminestsenti kiirgusspektrite mõtmisel kasutati monokromaatorit $\Upsilon\mathcal{M}-2$, fotoelektronkordistajat $\phi\partial\Upsilon-27$, alalisvoolu võimendajat väljundmõõteriistaga ning elavhõbedalampi CBD-120 filtritega $\gamma\phi\Gamma-3$ ning NiSO_4 . Spektrites tehti parandused arvestades monokromaatori dispersiooni ja fotoelektronkordistaja tundlikkust.

Kõikidel joonistel esitatud spektrite suhtelised ühikud on samad. $\partial\Lambda-510$ kiirguse intensiivsuse maksimumväärtus on võetud võrdseks 100. Elektroluminestsentsi ergastamiseks kasutati sinusoidaalset vahelduvpinget, mida saadi helisagedusgeneraatorilt $3\Gamma-2$.

Sublimaatfosfooride elektroluminestsentsi intensiivsuste hindamine toimus visuaalselt 5 pallises süsteemis.

Sageli ei aurustatud sublimaatfosfooridele peale kaitsekihte ja alumiiniumelektroode. Teiseks elektroodiks oli neil

juhtudel vaskkontakt, mis suruti mehaaniliselt vastu fosfoorikihti. Nii tehti kindlaks, kas antud fosfoor elektroluminesitseerib või mitte.

Mõnede elektroluminescentskondensaatorite heledused mõõdeti fotomeetriga БФМ-57.

Fosfoorikihtide struktuuri optilisel uurimisel kasutati mikroskoopi МБС-2. Kihtide elektronmikroskoopilised uurimused tehti elektronmikroskoobiga ЭМ-5. Mikrefotod fosfoorikihist tehti mikroskoobi МБР-1 abil.

Aurustatud SiO kihtide neeldumisspektrid mõõdeti spektrofotomeetril СФ-4.

SnO_2 kihi seisundi kontrollimiseks mõõdeti kihtide takistused. Kuna sublimaatsfosfooride omadused sõltuvad oluliselt valmistamise tingimustest, siis on mingi konkreetse katsetulemuse esitamisel vajalik esitada samuti antud fosfoori valmistamise tingimused. Kirjutamise lühendamiseks on edaspidi kasutatud järgmisi tähistusi:

h - alusplaatide ja tiigli vaheline kaugus aurustamise ajal;

v - aurustamiskiirus;

p - rõhk vaakumkupli all aurustamise ajal;

T - fosfoorikihi kuumutamise temperatuur;

t - fosfoorikihi kuumutamise aeg;

V - gaasi läbivoolukiirus kvartstorust kuumutamise ajal;

R_0 - SnO_2 kihi takistus enne katset;

R - SnO_2 kihi takistus pärast katset;

$k = \frac{R}{R_0}$ - SnO_2 kihi takistuse suhteline muutus.

§ 5. Ohutustehnikast.

Käesoleva töö teostamisel kasutati sööbivaid ja mürgiseid aineid (Cl_2 , HCl , HNO_3); seadmeid, mis töötasid kõrgepingega; kõrgsurve gaasi balloone jm.

Töötamisel peeti kinni järgmistest ohutustehnika nõuetest:

1. Töö HCl , kloori, lämmastikhappe, väävelhappe jt. mürgiste ning sööbivate ainetega toimus eranditult tõmbe-
kapis. Töö juures kasutati kummikindaid, kummipõlle ja näo-
kaitset.
2. Gaasiballoonid olid kinnitatud spetsiaalsete hoid-
jate külge.
3. YBP-2 vaakuumkuppel oli töötamise ajal kaetud kaitse-
võrega.
4. YBP-2 kõrgepinge toiteplokk oli töötamise ajal blo-
keeritud.
5. Kasutatavate seadmete metallkorpused olid maandatud.

II peatükk.

TEOSTATUD KATSED JA NENDE ANALÜÜS.

Kaheastmelise sublimatefosfooride valmistamise meetodi kasutamisel sõltuvad saadava fosfoorikihi omadused järgmistest teguritest:

- 1) alusplaadi materjalist ja kvaliteedist;
- 2) alusplaadi pinna puhtusest;
- 3) aurustamisel kasutatavatest lähteainetest, nende hulgast, aurustamise kiirusest, vaakuumi astmest, tiigli konstruktsioonist ja materjalist ning tiigli ja alusplaatide vahelisest kaugusest;
- 4) kuumutamise keskkonnast, temperatuurist ja kestusest ning temperatuuri tõstmise ja jahutamise režiimist.

Käesolevas töös uuriti ЭА-510 sublimeerimisel saadud fosfoorikihtide omaduste sõltuvust alusplaadist, fosfoorikihi paksusest, sublimeerimise kiirusest, kasutatud aktivaatorühendite hulgast, kuumutamise keskkonnast, temperatuurist ja kestusest.

§ 1. Katsed alusplaadiga.

1^o Ioonpommitamine.

Juhtivate klaaside lõplikuks puhastamiseks enne aine aurustamist kasutati ioonpommitamist vaakuumis. Vaakuumseade YBP-2 võimaldab teostada ioonpommitamist nii alalis- kui vahelduvvooluga.

Katsed näitasid, et vahelduvvooluga toimunudioonpommitamise tagajärjel SnO_2 kihi juhtivus ei muutu. Metallraam, millel asusid juhtivad klaasid, võis olla ise üheks elektroodiks või asuda kahe lahenduselektroodi vahel. Juhtiva kihi takistus suurenesioonpommitamise tulemusena niisugustel juhtivatel klaasidel, milliseid oli juba üks kord eelnevalt kuumutatud koos fosfoorikihiga HCl ja inertse gaasi segus ning millistelt oli seejärel fosfoorikiht soolhappega ära lahustatud.

Alalisvoolugaioonpommitamisel juhtiva kihi takistus suurenes juhul, kui juhtivad klaasid olid katoodiks. Nii näiteks suurenes SnO_2 kihi takistus pärast 20 minutulist alalisvoolugaioonpommitamist ($I = 4\text{mA}$, $p = 3 \times 10^{-2}$ mm Hg, elektroodide vaheline kaugus = 6 cm) 1,5 - 2 korda. Kihi vaatlemisel oli näha, et SnO_2 oliioonpommitamise tulemusena kohati klaasi pinnalt ära lendunud. Selle vältimiseks teostatiioonpommitamine alalisvooluga nii, nagu on kirjeldatud lk. 13, siis SnO_2 kihi juhtivus ei muutunud.

2° Juhtivate klaaside kuumutamine mitmesugustes keskkondades.

Töös teostatud katsetel ilmnes, et fosfoorikihi kuumutamise tõttu SnO_2 kihi takistus suureneb. Et selgitada, kas selle takistuse muutuse põhjustab fosfoorikiht või mõned muud asjaolud, kuumutati juhtivaid klaase samades tingimustes nagu fosfoorikihtigi.

Tabelis 2 on toodud juhtivate klaaside takistused enne ja pärast kuumutamist ning kuumutamisest tingitud takistuste

suhtelised muutused.

SnO₂ kihid olid kantud tavalisele klaasile, raskesti-sulavatele klaasidele LK-5 ja S48-3 ning kvartsile.

Tabelis 2 toodud näidete ning teiste katsete põhjal, milliste andmeid ei ole käesolevas töös esitatud, võib tavalisel klaasil oleva SnO₂ kihi juhtivuse muutuse kohta öelda järgmist.

Kuumutamine 550°C juures ei muuda SnO₂ kihi juhtivust.

Pärast kuumutamist 600°C juures on üksikute kihtide takistus suurenenud ($k = 1,0 - 1,25$).

Kuumutamistemperatuuri 650°C korral üksikute kihtide takistus suureneb kuni 2 korda. Enamike kihtide jaoks on takistuse muutus aga endiselt väike ($k = 1,0 - 1,3$).

Kuumutamistemperatuuride 670-680°C juures suureneb kihtide takistus 4-6 korda.

Kihi kuumutamisel 700°C juures toimub juba 10-20 kordne takistuse suurenemine.

Kuna raskestisulava alusklaasi LK-5 kasutamisel põhjustab 700°C juures toimunud kuumutamine takistuse tunduvalt väiksema muutuse (vt. tabel 2 preparaadid nr. 12, 13 ja 14), siis võib järeldada, et SnO₂ kihi takistuse suurenemine 650 - 700°C juures kuumutamisel on tingitud alusklaasi pehmenemisest.

Sama nähtus toimub 750-800°C juures klaasi LK-5 korral. Sel temperatuuril toimub klaasi LK-5 märgatav pehmenemine ning klaasile kantud SnO₂ kihi juhtivuse muutus on suurem kvartsile kantud SnO₂ kihi juhtivuse muutusest (vt. tabel 2 preparaadid 18, 21 ja 22).

Tabel 2

Juhtivate klaaside kuumutamise inerts gaasis

Preparaadi nr.	Alusklaasi sort	Kuumutamiskeskond	T (C°)	t (min)	R ₀	R	K = $\frac{R}{R_0}$
1	harilik	Ar	550	30	220	220	1,0
2	harilik ^x	Ar	600	30	155	155	1,0
3	harilik	Ar	600	90	230	250	1,1
4	harilik	Ar	600	30	160	185	1,15
5	harilik	Ar	600	30	200	250	1,25
6	harilik	Ar	600	25	210	295	1,4
7	harilik	N ₂	650	30	120	120	1,0
8	harilik	N ₂	650	30	150	170	1,1
9	harilik	Ar	650	30	160	190	1,2
10	harilik	Ar	650	30	170	305	1,8
11	harilik	Ar	680	30	165	590	3,6
12	harilik	Ar	700	30	180	2100	11,5
13	LK-5 ^x	Ar	700	30	190	210	1,1
14	LK-5 ^x	Ar	700	30	80	190	2,4
15	LK-5 ^x	N ₂	760	30	400	410	1,0
16	LK-5 ^x	N ₂	760	30	140	350	2,5
17	LK-5 ^x	N ₂	760	30	400	1600	4,0
18	LK-5 ^x	N ₂	800	30	100	540	5,4
19	S48-3 ^x	Ar	775	30	360	750	2,1
20	S48-3 ^x	Ar	800	30	190	800	4,2
21	kvarts ^x	N ₂	800	30	160	185	1,15
22	kvarts ^x	N ₂	800	30	100	125	1,25

x) Nendele alusklaasidele kanti SnO₂ kiht pürolüüsi meetodil.

Raskestisulavatel klaasidel valmistatud juhtivatel kihtidel on 700-800°C juures kuumutamisest tingitud takistuste muutused väga erinevad (vt. tabel 2 preparaadid 13 ja 14 ning 15 ja 17). Võib-olla on see tingitud lihtsalt sellest, et pürolüüsi meetodil valmistatud juhtivate kihtide koostised

erinevad omavahel rohkem kui tööstuslike juhtivate kihtide koostised. Sellele viitab ka SnO_2 kihtide algtakistuste suurem omavaheline erinevus. Inertses gaasis teostatud SnO_2 kihtide kuumutamiste põhjal võib kokkuvõttes öelda järgmist:

1) Kvartsile kantud SnO_2 kiht kannatab kuumutamist kuni 800°C , ilma et ta takistus seetõttu oluliselt muutuks.

2) Kihi takistuse suured muutused kuumutamistel madalamatel temperatuuridel on tõenäoliselt tingitud alusklaasi ja SnO_2 kihi vastastikusest toimest alusklaasi pehmenemisel. Seda kinnitavad ka meie laboratooriumis J. Tigase poolt teostatud elektronmikroskoopilised uurimused erinevatel temperatuuridel kuumutatud SnO_2 kihtidest [29].

Pärast kuumutamist kloori ja argooni segus vahekorraga 1:200 ($T = 650^\circ\text{C}$, $t = 30$ min.) ei olnud SnO_2 kihi takistus märgatavalt suurenenud. Takistus muutus sama palju kui argoonis kuumutamiselgi.

Kuumutamine HCl ja argooni segus vahekorraga 1:500 põhjustas SnO_2 kihi juhtivuse 3 - 4 kordse vähenemise. Pärast kuumutamist puhtas HCl oli juhtivus juba täielikult kadunud. Ilmselt oli HCl reageerinud SnO_2 kihiga, sest juhtiva klaasi pind oli muutunud HCl kuumutamise tagajärjel valkjaskollakaks, läbipaistmatuks ning konarlikuks.

Pärast SnO_2 kihtide õhus kuumutamist ($T = 450^\circ\text{C}$, $t = 30 - 60$ min.) oli nende takistus suurenenud 10 - 30% võrra. Seda võib arvatavasti seletada sellega, et toimus SnO_2 kihis olevate juhtivust põhjustavate Sn ja SnO lisandite oksüdeerumine õhuhapniku toimel.

3^o SiO ja SiO₂ kihtide valmistamine ning SnO₂ + SiO kihtide kuumutamine inertses gaasis.

Enamikel katsetel arustati SiO joonisel 3 näidatud režiimil.

SiO aurustamine toimus tiigli küllalt kõrge (1250 - 1450^oC) temperatuuri juures. L.Holland [25] ja K.Drumheller [26] väidavad, et sellisel juhul toimub tiiglis SiO lagunemine Si ja SiO₂ ning aurustamisel saadud kiht sisaldab Si. Käesolevas töös saadud kihid olid kollakas-pruunid. See viitab samuti Si olemasolule kihis [25].

Samuti toimus SiO aurustamine suhteliselt halvas vaakumis ($p = 8 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-4}$ mm Hg) ning aurustamiskiirus oli vaatamata tiigli kõrgele temperatuurile väga väike ($v = 0,5 - 3$ mg/min.), sest tiiglis oli aurustamise ajal vähe ainet.

Järelikult sisaldas tekkinud SiO kiht peale Si ka suuresl määral SiO₂ [25]. Seda näitas ka kvartsalusele aurustatud SiO kihtide neeldumisspektrite võrdlemine töös [25] antud SiO kihtide neeldumisspektritega.

Et teha kindlaks, kas SiO ja SnO₂ kihid võivad omavahel reageerida, mille tulemuseks võiks olla SnO₂ kihi juhtivuse muutumine, kuumutati juhtivale klaasile kantud kihte argoonis. SiO kihi poolt põhjustatud takistuse muutuse kindlaks tegemiseks on vaja teada, milline on antud konkreetse juhtiva klaasi takistuse muutus, kui me kuumutaksime teda samades tingimustes, kuid SiO kihita. Selleks aurustati SiO ainult

osale juhtivale klaasile, kuna teine osa klaasist jäeti SiO-ga katmata. Enne kuumutamist löigati klaasinoa abil SnO₂ kiht pooleks, nii et ühele poole löikejoont jääks SiO kiht, teisele poole aga vaba SnO₂ kiht. Nii sai määrata samaaegselt takistuse muutuse nii SiO-ga kaetud kui katmata SnO₂ jaoks. SiO kihiga kaetud SnO₂ kihtide kuumutamise tulemused on toodud tabelis 3.

Tabelis on kasutatud järgmisi tähistusi:

R_0 - SiO kihita SnO₂ kihi takistus enne kuumutamist;

R - SiO kihita SnO₂ kihi takistus pärast kuumutamist;

$k = \frac{R}{R_0}$; R'_0 - SiO kihiga kaetud SnO₂ kihi takistus enne kuumutamist;

R' - SiO kihiga kaetud SnO₂ kihi takistus

pärast kuumutamist; $k' = \frac{R'}{R'_0}$

Tabel 3

SnO₂ + SiO kihtide kuumutamine argoonis

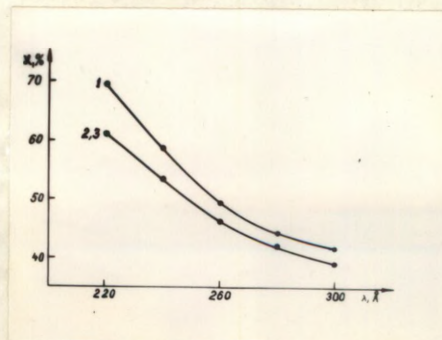
Prepa-Aurus raadi tatud nr.	SiO kogus (mg)	T (C ⁰)	t (min.)	R'_0	R'	k'	R_0	R	k
1	20	550	30	190	190	1,0	220	220	1,0
2	20	550	30	170	170	1,0	280	280	1,0
3	20	600	30	170	195	1,15	165	170	1,03
4	20	600	30	150	180	1,2	200	250	1,25
5	6	600	30	170	175	1,03	165	170	1,03
6	6	650	30	220	335	1,53	300	410	1,37

SiO aurustamine toimus joonisel 3 näidatud režiimil, kus-juures $p = 8 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ mm Hg ning $h = 12$ cm.

Tabelist on näha, et k' ja k väärtused langevad pea-aegu kokku. Järelikult SnO_2 kihile kantud SiO kiht ei põhjusta $550-650^\circ\text{C}$ juures argoonis kuumutamisel SnO_2 kihi juhtivuse märgatavat muutust.

SiO kihte oksüdeeriti õhus 450°C juures SiO_2 kihtideks. 5 - 10 mg SiO aurustamisel saadud kihte kuumutati 15 - 60 minutit. SnO_2 kihi takistus suurenes seejuures 10 - 30%, seega umbes sama palju kui SnO_2 kihi õhus kuumutamiselgi.

Joonisel 14 on toodud SiO kihiga kaetud kvartspilaadi neeldumiskõverad spektri ultravioletses osas möödetuna kohe pärast aurustamist, pärast 15 minutilist õhus kuumutamist ning pärast veelkordset 60 minutilist õhus kuumutamist. Aurustati 6 mg SiO , kusjuures $h = 12$ cm ning $p = 10^{-4}$ mm Hg.



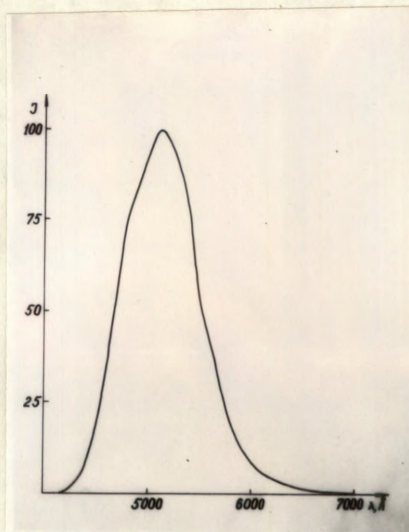
Joonis 14. SiO kihiga kaetud kvartspilaadi neeldumiskõverad spektri ultravioletses osas. 1 - kohe pärast aurustamist; 2 - pärast 15 min. kuumutamist õhus 450°C juures; 3 - pärast veelkordset 60 min. kuumutamist õhus 450°C juures.

Kuna SiO_2 on spektri selles osas läbipaistev, siis SiO oksüdeerumise tulemusena neeldumine väheneb. Kõverate

2 ja 3 ühtelangemisest järeldub, et SiO kihi oksüdeerimiseks SiO₂ kihiks piisab 15 minutilisest kuumutamisest 450°C juures.

§ 2 Katsed elektroluminofooriga ЭЛ-510.

Aurustamisel kasutatud lähteaine ЭЛ-510 fotoluminestentsi kiirgusspekter on toodud joonisel 15.



Joonis 15. ЭЛ-510 fotoluminestentsi kiirgusspekter.

Problemlaboratooriumi insener K. Piir tegi kindlaks, et ЭЛ-510 sisaldab vaske $7,4 \cdot 10^{-4}$ g/g (siin ei ole arvestatud vaske, mis sisaldub luminofooris Cu₂S kujul).

Ilma pikemata on selge, et alusplaadile kondenseerunud kihi koostis ei ole enam selline nagu lähtefosfooril.

Kasutatava fosfoori põhiaine ZnS aurustamisel toimub tema dissotsiatsioon [8]. Olenevalt aurustamise tingimus-

test toimuvad dissotsiatsiooni ja assotsiatsiooni protsessid erinevalt ja alusplaadile kondenseerunud kiht võib sisaldada peale ZnS veel erinevaid hulki tsinki, väävlit ja tsink-oksüüdi.

Fosfori koosseisu kuuluvate ainete erinevad aururõhud ja akkommodatsiooni koefitsiendid tingivad seda, et sublimeeritud kihis on ainete suhteline kontsentratsioon teistsugune kui lähteaines.

Etteha kindlaks, milline on aurustamisest tingitud vase kontsentratsiooni muutus, määrati K.Piiri poolt fosfoorikihtide vasesisaldvus.

ЭА -510 kiirel aurustamisel ($v=150$ mg/min.) saadud kihis oli vase kontsentratsioon $1,5 \cdot 10^{-3}$ g/g. Aeglase aurustamise puhul oli kihis oleva vase kontsentratsioon aga $1,8 \cdot 10^{-3}$ g/g. Järelikult kihis oleva vase kontsentratsioon aurustamise kiirusest kuigi, palju ei sõltu. Mõlemal juhul on ta aga ligikaudu kaks korda suurem kui lähteaines.

Valmistati kolme erineva paksusega fosfoorikihte, mida kuumutati argoonis, lämmastikus ja HCl ning inertse gaasi segus erinevatel temperatuuridel 30 minutit.

Tabelis 4 on toodud aurustamistingimused nende kolme juhu jaoks.

Tabel 4

ЭА -510 aurustamistingimused

Aurustatud ЭА -510 kogus (mg)	h (cm)	p (mm Hg)	v (mg/min.)
50	9	10^{-4}	2
158	9	$8 \cdot 10^{-5}$	4
500	9	$5 \cdot 10^{-5}$	8

Enne aurustamist kuumutati kõigil juhtudel pulbrit 5 minuti jooksul 200°C juures.

500 mg SnO_2 aurustamisel saadud kihtide paksus oli $4\ \mu\text{m}$.

Inertses gaasis $650\text{-}750^{\circ}\text{C}$ temperatuuril toimunud kuumutamiste põhjal selgus, et 50 mg ja 158 mg SnO_2 aurustamisel saadud kihid ei helenda ultraviolettkiirgusega ergastamisel. Fotoluminestsents esines ainult kõige paksematel fosfoorikihtidel, mis olid kuumutatud $680\text{-}750^{\circ}\text{C}$ juures. Maksimaalse intensiivsusega helendasid 750°C juures kuumutatud kihid.

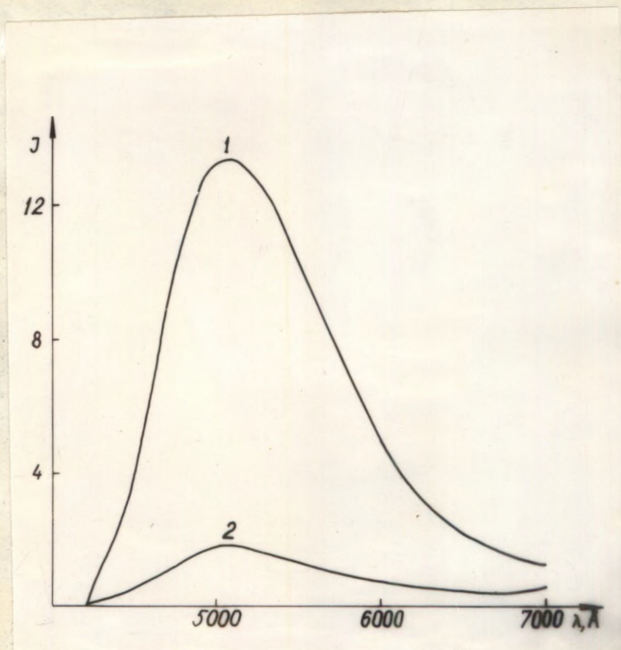
Ilmnes, et on tunduv erinevus lämmastikus ja argoonis kuumutatud kihtide fotoluminestsentsi intensiivsuses.

Lämmastikus kuumutamise korral esineb nõrk fotoluminestsents (2) 680°C juures kuumutatud fosfoorikihtidel, kuna argooni kasutamise korral sellel temperatuuril kuumutatud kihid ei helenda.

Joonisel 16 on toodud lämmastikus 680°C ja 750°C juures kuumutatud fosfoorikihtide fotoluminestsentsi kiirgusspektrid.

Alusplaadiks oli esimesel juhul SnO_2 kihiga kaetud klaas LK-5, teisel juhul aga SnO_2 kihiga kaetud kvartsklaas.^{x)}

x) Edaspidi tähistame alusplaate järgmiselt:
Näiteks:
 SnO_2 kihiga kaetud klaas LK-5 - LK-5+ SnO_2 ;
 SnO_2 kihiga kaetud kvartsklaas - kvarts + SnO_2 .



Joonis 16. Lämmastikus kuumutatud fosfoori-kihtide fotoluminestsentsi kiirgusspektid : 1 - $T=750^{\circ}\text{C}$, alusplaat - kvarts+ SnO_2 ; 2 - $T=680^{\circ}\text{C}$, alusplaat - LK-5+ SnO_2 .

Nagu näha, ei erine need spektrid oluliselt ЭЛ-510 spektrist (vt. joonis 15).

Samuti selgus, et alusplaadil LK-5+ SnO_2 oleva fosfoorikihi fotoluminestsentsi intensiivsus on tunduvalt nõrgem klaasil LK-5 oleva fosfoorikihi fotoluminestsentsi intensiivsusest. Näiteks oli 750°C juures argoonis kuumutatud alusplaadil LK-5+ SnO_2 oleva fosfoorikihi fotoluminestsentsi intensiivsus 10, kuna alusplaadil LK-5 oleva kihi fotoluminestsentsi intensiivsus oli 14. Pärast 700°C juures kuumu-

tamist oli esimesel juhul intensiivsus 0,5, teisel juhul aga 5.

Erinevate alusplaatide mõju avaldub ka kihtide struktuuris.

Mikrofotod 2 - 5^x) on tehtud 50 ja 158 mg ЭА-510 aurustamisel saadud ja argoonis 750°C temperatuuril kuumutatud fosfoorikihtidest.

Võrreldes omavahel fotosid 2 ja 4 ning 3 ja 5 võib öelda, et klaasil on kristalliseerumise tingimused olnud tunduvalt paremad kui SnO_2 kihil. 158 mg ЭА-510 aurustamisel saadud kihtide korral on alusplaadil LK-5 tekkinud suured kristallid mõõtmetega $0,5 - 1 \mu\text{m}$, kuna alusplaadil LK-5 + SnO_2 on põhiliselt kristalliseerumata kiht.

500 mg ЭА-510 aurustamisel saadud kihte kuumutati ka HCl ja lämmastiku segus 650°C juures. Nii saadi nõrgalt fotoluminestseerivaid (1 - 2) sublimaatfosfoore.

Jeonisel 17 on toodud näitena HCl ja lämmastiku segus vahekorraga 1:6000 kuumutatud fosfoorikihi fotoluminestsentsi kiirgusspekter.

^x) Avaldan tänu insener J. Tigasele, kes uuris käesolevas töös valmistatud fosfoorikihtide struktuuri elektronmikroskoobiga ЭМ-5 .



Foto 2. 50 mg 3A-510
aurustamisel saadud fos-
foorikiht: T=750°C; alus-
plaat -LK-5; suurendus
10000x.



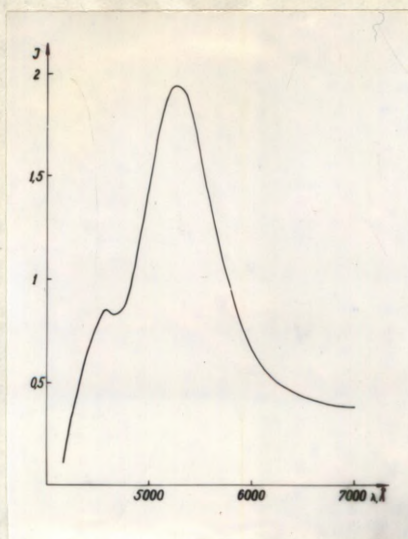
Foto 3. 158 mg 3A-510
aurustamisel saadud fos-
foorikiht: T=750°C; alus-
plaat -LK-5; suurendus
1000x.



Foto 4. 50 mg 3A-510
aurustamisel saadud fos-
foorikiht: T=750°C; alus-
plaat -LK-5+SnO₂;
suurendus 10000x.



Foto 5. 158 mg 3A-510
aurustamisel saadud fos-
foorikiht: T=750°C; alus-
plaat LK-5+SnO₂;
suurendus 10000x.



Joonis 17. HCl ja lämmastiku segus kuumutatud fosfoorikihi fotoluminestsentsi kiirgusspekter: $T=650^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{HCl}}: C_{\text{N}_2} = 1:6000$; alusplaat - harilik klaas + SnO_2 .

Katsed, kus teostati ЭЛ-510 kiire aurustamisel, andsid järgmisi tulemusi.

Ilmnes, et eriti suurte aurustamiskiiruste ($v=250-500$ mg/min.) puhul saab peaaegu läbipaistmatud musta või tumesinise värvusega kihid. Tavaliselt ЭЛ-510 aurustamisel saadud kihid olid aga läbipaistvad või õrnalt kollaka värvusega. Võib arvata, et kihi tume värvus oli tingitud suurest tsingi sisaldavusest.

Pärast 30 minutilist kuumutamist argoonis 650°C juures muutusid need kihid läbipaistvaks ja neil esines fotoluminestsents (2).

HCl lisamine argoonile kuumutamise ajal ei põhjustanud neil kihtidel fotoluminestsentsi heleduse suurenemist.

Kõigil ЭЛ-510 aurustamisel saadud kihtidel, mis olid kuumutatud $650 - 750^{\circ}\text{C}$ temperatuuril, puudus elektrolumi-

nestseents.

Kokkuvõttes võib öelda, et ZnS-Cu,Cl aurustamisel saab intensiivselt fotoluminestseerivaid fosfoorikihte, kui kihtide kuumutamine toimub temperatuuril 750°C .

§ 3. Katsed ZnS-Cu,Cl ja vasega.

1^o ZnS-Cu,Cl ja vase aurustamisel saadud fosfoorikihtide foto- ja elektroluminestseents.

Nagu ilmnes, ei saadud ZnS-Cu,Cl aurustamisel elektroluminestseerivaid fosfoorikihte. Seda võib seletada nende kihtide väikese vasesisaldusega (vt. lk. 44). Kirjandusest teadaolevatel andmetel on ZnS-Cu,Cl elektroluminestseerivate fosfoorikihtide vasesisalduvus tunduvalt suurem [15], [22].

Et saada paremini luminestseerivaid fosfoorikihte, selleks hakati ZnS-Cu,Cl aurustamisel saadud kihtidele täiendavalt vaske juurde aurustama. Vaske aurustati 10^{-3} - $1,2 \cdot 10^{-2}$ g/g ZnS-Cu,Cl .

Ühekordseks aurustamiseks võeti 250 või 500 mg ZnS-Cu,Cl , kusjuures tiigli ja alusplaatide vaheline kaugus oli enamikel juhtudel 9 cm. Kihte kuumutati erinevatel temperatuuridel 30 minutit.

Vask aurustati kas luminofoorikihi peale või kahe luminofoorikihi vahele.

Kui vask aurustati vahetult juhtivale kihile, siis tulid fosfoorikihid kuumutamisel alusplaadi küljest lahti. See on seletatav vase suure joonpaisumise koefitsiendiga ($16 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$), mis on tunduvalt suurem nii klaasi ($9 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$) kui ka

luminofoori põhiaine ($6,7 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$) joonpaisumise koefitsiendist.

Võrdlemisi paljudest katsetest, kus aurustati 500 mg Zn-510 ja 6 mg vaske, saadi järgmisi tulemusi.

Kihid, mis olid saadud Zn-510 aurustamisel kiirusega 4-12 mg/min. ja olid kuumutatud argoonis madalamal temperatuuril kui 700°C , ei foto- ega elektroluminestseerinud.

Pärast kuumutamist $700-750^{\circ}\text{C}$ juures esines neil kihtidel nõrk fotoluminestsents ($0,5-2$), mis on tunduvalt nõrgem Zn-510 aurustamisel saadud kihtide fotoluminestsentsist.

Fotoluminestsents esines 650°C juures kuumutatud kihtidel, kui kuumutamine toimus HCl ja inertse gaasi segus vahekorraga 1:50000 - 1:10000.

Suurima heledusega kihid saadi siis, kui inertsele gaasile lisati HCl vahekorras 1:8000 - 1:4000.

Eelpoolmärgitud temperatuuril kuumutatud kihtidel esines elektroluminestsents, kui kuumutamine toimus HCl ja inertse gaasi segus 1:8000 - 1:1000.

Elektroluminestseerivate fosfoorikihtide saamiseks oli vaja seega suuremaid HCl kontsentratsioone kui fotoluminestseerivate kihtide saamiseks.

Samuti selgus, et lämmastiku kasutamisel saadi paremini foto- ja elektroluminestseerivaid kihte kui argooni kasutamisel.

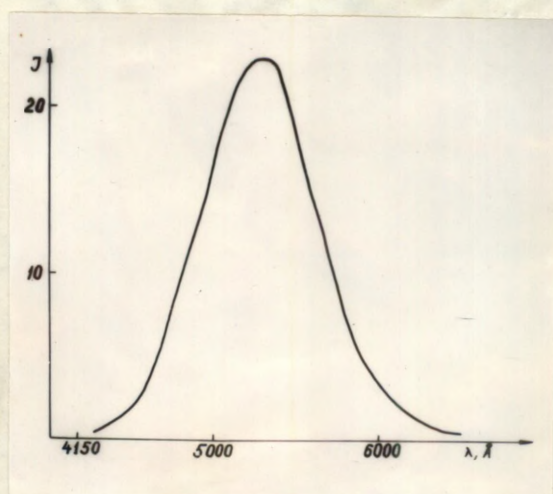
Siit võib järeldada, et intensiivselt foto- ja elektroluminestseerivate fosfoorikihtide saamiseks inertse gaasi ja HCl segu kasutamisel on vajalik mingisugune optimaalne hapniku kontsentratsioon kuumutamiskeskkonnas, mis on suurem argoonis

olevast hapniku kontsentratsioonist.

Joonisel 18 on toodud näitena 500 mg Pb -510 ja 6 mg vase aurustamisel saadud sublimaatsfosfoori fotoluminestsentsi kiirgusspekter.

Kihi valmistamisel olid Pb -510 aurustamistingimused järgmised: $h = 12$ cm, $p = 10^{-4}$ mm Hg; $v = 5$ mg/min. Sublimeeritud kihti kuumutati HCl ja lämmastiku segus $\approx 1:6000$, kusjuures $V = 100$ ml/min. ja $T = 650^{\circ}\text{C}$.

HCl ja lämmastiku segus kuumutamisel saadud fosfoorikihtide fotoluminestsentsi intensiivsused ulatusid 25 - 30. Paremini elektroluminestseerivate fosfoorikihtide heledused



Joonis 18. 500 mg Pb -510 ja 6 mg vase aurustamisel saadud fosfoorikihi fotoluminestsentsi kiirgusspekter: $h=12$ cm; $p = 10^{-4}$ mm Hg; $v= 5$ mg/min.; $C_{\text{HCl}}:C_{\text{N}_2} \approx 1:6000$; $V=100$ ml/min.; $T=650^{\circ}\text{C}$; alusplaat - harilik klaas+ SnO_2 .

olidergastamisel 20 V pingega 10 kHz sagedusel 3 nitti.

500 mg Al-510 ja 6 mg vase aurustamisel saadud kihte kuumutati veel kloori ja argooni segus.

Kuumutamiskeskonda viidavat kloori hulka varieeriti nende katsete korral järgmiselt:

Kõigi katsete jaoks valiti konstantne argooni kvartstorust läbivoolamise kiirus ($V=50$ ml/min.). Tõstes aeglaselt ahju temperatuuri lasti mingil temperatuuril kvartstorru 2,5 ml kloori. Kuumutamist jätkati voolavas argoonis.

Erinevatel temperatuuri tõstmise kiirusega katsete käigus tehti kindlaks, et fosfoorikihi poolt saadav kloori kogus sõltub põhiliselt kloori sisselaskmise temperatuurist, mitte aga temperatuuri tõstmise kiirusest. See tähendab seda, et määravaks on sisselaskmise temperatuuril kvartstorus olev kloori kontsentratsioon, mitte aga kloori kontsentratsioon, mis on kvartstorus maksimum-temperatuuril.

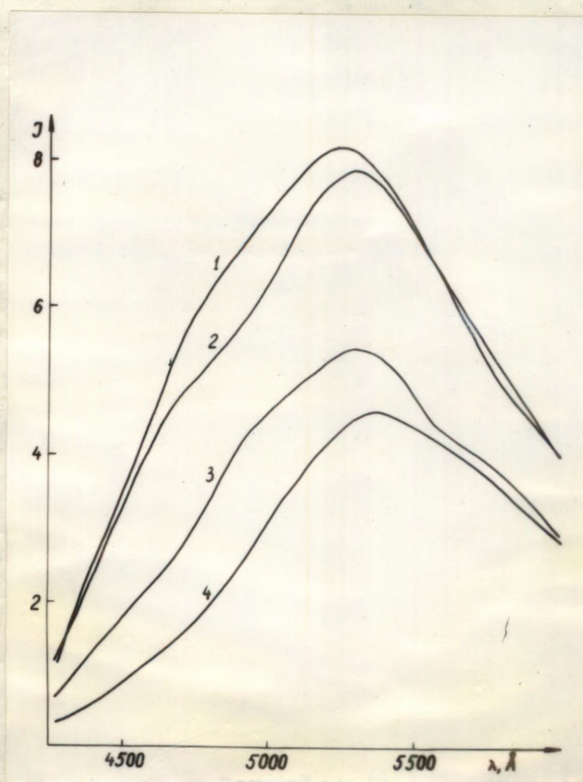
Järelikult kloori juhtimisel kvartstorru reageeris ta kohe seal asuva fosfoorikihiga. Olenevalt temperatuurist, mille juures kloor kvartstorru sisse lasti, sai fosfoorikiht rohkem või vähem kloori. Antud juhul toimus kloori sisselaskmine temperatuuri tõustes kloori ja fosfoorikihi vahel toimuva keemilise reaktsiooni kiirenemine ja sellega suurenes kihti haaratud kloori hulk.

Varieerides kloori sisselaskmise temperatuuri saadi umbes samasuguselt foto- ja elektroluminestseerivaid kihte nagu vastavates katsetes HCl-ga.

Võrreldes omavahel kihte, mis olid saadud 2,5 ml HCl ja 2,5 ml kloori kvartstorru sisseviimisel erinevatel tem-

peratuuridel, selgus, et kloori kasutamisel saab maksimaalse heledusega kihte veidi madalamate sisseviimise temperatuuride korral. Seejuures olid maksimaalselt helendavate kihtide heledused peaaegu võrdsed.

Joonisel 19 on toodud kloori kontsentratsiooni sellisel varieerimisel saadud fosfoorikihtide fotoluminestsentsi kiirgusspektrid. Tabelis 5 on antud nende preparaatide jaoks kloori kvartstorru sisselaskmise temperatuurid. Samuti on seal visuaalse vaatluse põhjal saadud andmed nende fosfoorikihtide elektroluminestsentsi heleduse ja värvuse kohta.



Joonis 19. Kloori ja argooni segus kuumutatud fosfoorikihtide fotoluminestsentsi kiirgusspektrid.

Tabel 4

Kloori ja argooni segua kuumutatud fosfoorikihtide elektroluminestsentsi intensiivsused ja värvused.

Preparaadi nr.	Kloori sisse-laskmise temperatuur (C°)	Elektroluminestsentsi intensiivsus 5 pallises süsteemis $U = 50 \text{ V}$ $f = 1 \text{ kHz}$	Elektroluminestsentsi värvus
1	20	1	sinine
2	200	4	sinakas-roheline
3	340	3	roheline
4	420	2	roheline

Fosfoorikihtide valmistamisel olid ЭЛ-510 aurustamistingimused järgmised: $h = 9 \text{ cm}$; $v = 10 \text{ mg/min.}$, $p = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$. Vask aurustati kahe luminofoorikihi vahele. Kuumutamistemperatuur oli 660°C . Alusplaadiks oli kõigil juhtudel harilik klaas + SnO_2 .

Nagu spektrist ilmneb, on fotoluminestsents kõige intensiivsem preparaadi 1 puhul. Kui kloori sisse lasta kõrgemal temperatuuril, siis fotoluminestsentsi intensiivsus kahaneb. Ühtlasi võib märkida, et temperatuuri suurenedes on märgata spektri maksimumide nihkumist suuremate lainepikkuste poole ja suhteliselt suuremat intensiivsuse vähenemist spektri sinises osas.

Elektroluminestsents on maksimaalse heledusega preparaadi 2 puhul. Seega ei lange foto- ja elektroluminestsentsi heleduse maksimumid kokku. Maksimaalse heledusega elektroluminestseeriva kihi saamiseks on vaja kihti rohkem kloori

sisse viia kui maksimaalse heledusega fotoluminestseeriva kihi saamiseks.

Elektroluminestsentsi värvuses toimub kloori kontsentratsiooni suurenedes üleminek siniselt rohelisele.

Mikrofotod 6 - 10 on tehtud kloori ja argooni segus kuumutatud fosfoorikihtidest, mis valmistati järgmistel katsetingimustel: $h = 12$ cm; $v = 10$ mg/min.; $p = 8 \cdot 10^{-5}$ mm Hg; $T = 640^{\circ}\text{C}$; alusplaat - harilik klaas + SnO_2 . Mikrofotode suurendus on 8000x.

Nendelt fotodelt on näha, kuidas kloor mõjutab fosfoori kristalliseerumist.

Argoonis kuumutamisel ei ole kristalliseerumist veel toimunud. Kloori 150°C juures sisseviimise puhul on tekkinud juba kihi pinnal üksikud kristallid.

Preparaat 3 korral esinevad kihi pinnal aga suured kristallid. Preparaat 4 puhul on suuremate kristallide piirjooned muutunud ähmaseks, nad on hakanud hävima. Kõige suurema kloori sisselaskmistemperatuuri korral on aga kristallid kõik hävinud. Intensiivne fotoluminestsents ja elektroluminestsents esineb neil juhtudel, kui on tekkinud suured kristallid (foto 8 ja foto 9).

Fosfoorikihtidel, milliste valmistamisel manustati vaske 10^{-3} - $3 \cdot 10^{-3}$ g/g ЭА-510 , ei esinenud foto- ega elektroluminestsentsi, kui kihte kuumutati inertses gaasis madalamatel temperatuuridel kui 680°C .

Lisades inertsele gaasile veidi HCl saadi 650°C juures kuumutamisel tunduvalt intensiivsemalt fotoluminestseerivaid (5 - 15) fosfoorikihte kui ЭА-510 korral.

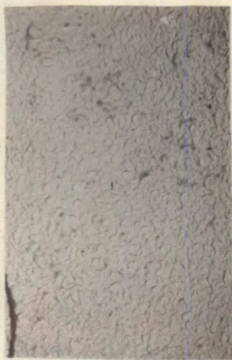


Foto 6. Argoonis kuumutatud fosfoorikiht.



Foto 7. Kloori ja argooni segus kuumutatud fosfoorikiht: kloori sisselaskmise temperatuur oli 150°C ; esines nõrk fotoluminestsents.

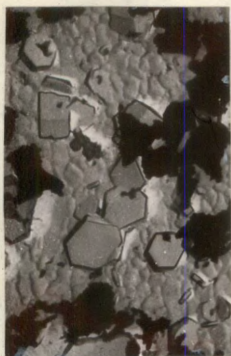


Foto 8. Kloori ja argooni segus kuumutatud fosfoorikiht: kloori sisselaskmise temperatuur oli 300°C ; esines intensiivne fotoluminestsents ja esines elektroluminestsents.

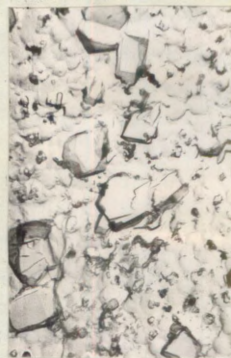


Foto 9. Kloori ja argooni segus kuumutatud fosfoorikiht: kloori sisselaskmise temperatuur oli 390°C ; esines intensiivne fotoluminestsents ja esines elektroluminestsents.



Foto 10. Kloori ja argooni segus kuumutatud fosfoorikiht: kloori sisselaskmise temperatuur oli 470°C ; esines nõrk fotoluminestsents.

Fotoluminestsents oli 650°C juures kuumutatud kihtidel kõige heldam, kui HCl ja inertse gaasi vahekord oli 1:20000 - 1:8000. Samadel kihtidel täheldati ka sinist elektroluminestsentsi.

Joonisel 19 on toodud 250 mg ЭА-510 ja 0,5 mg vase aurustamisel saadud fosfoorikihtide fotoluminestsentsi kiirgusspektid.

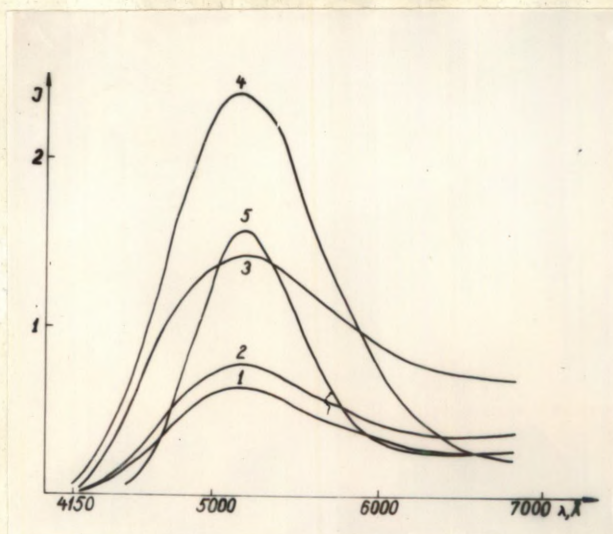
ЭА-510 aurustamistingimused olid järgmised: $h = 9$ cm; $p = 10^{-4}$ mm Hg; $v = 12$ mg/min. Kihte kuumutati 650°C juures erineva HCl kontsentratsiooniga HCl ja lämmastiku segudes, mille läbivoolukiirus kvartstorust oli 25 ml/min. Alusplaadiks oli kõigil juhtudel harilik klaas + SnO_2 .

Nagu jooniselt nähtub, on fotoluminestsents kõige intensiivsem HCl ja lämmastiku vahekorra 1:10000 puhul. Samuti võib öelda, et HCl kontsentratsiooni muutmine ei põhjusta spektri kujus olulisi muudatusi.

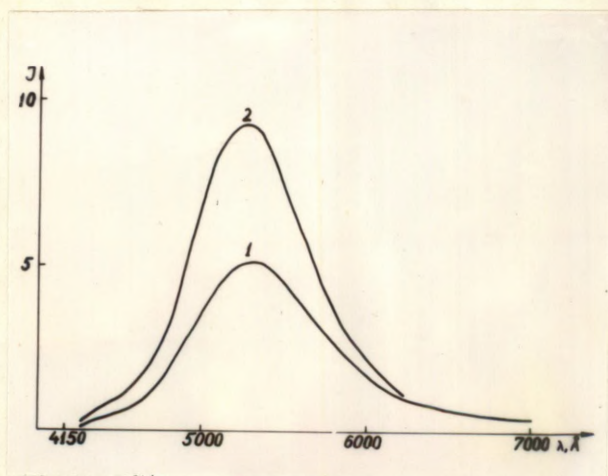
Joonisel 20 on toodud näitena kahe fosfoorikihi spektrid. Mõlemal juhul oli alusplaadiks ^{harilik} klaas + SnO_2 ning kuumutamine toimus 650°C juures HCl ja lämmastiku segus vahekorraga 1:12000, kusjuures $V = 25$ ml/min. Teisel juhul oli gaasi sisselasketoru enne katset sihilikult veega märjaks tehtud. Kaste eesmärgiks oli teada saada, millist mõju avaldab kuumutamiskeskkonnas olev niiskus fosfoorikihi luminestsentsile.

Nagu näha põhjustas veeaurude olemasolu kuumutuskeskkonnas fotoluminestsentsi intensiivsuse suurenemise. Spektri kuju jäi aga endiseks.

Fosfoorikihid, mille spektrid on toodud joonisel 20, saadi 500 mg ЭА-510 ja 0,5 mg vase aurustamisel. ЭА-510



Joonis 19. 250 mg $\Sigma\Lambda$ -510 ja 0,5 mg vase aurustamisel saadud sublimatefosfooride kiirgusspektrid:
1 - $C_{HCl} : C_{N_2} = 1:250000$; 2 - $C_{HCl} : C_{N_2} = 1:90000$;
3 - $C_{HCl} : C_{N_2} = 1:30000$; 4 - $C_{HCl} : C_{N_2} = 1:10000$;
5 - $C_{HCl} : C_{N_2} = 1:3000$; spekter 4 on joonistatud 5 korda vähendatult.



Joonis 20. 500 mg $\Sigma\Lambda$ -510 ja 0,5 mg vase aurustamisel saadud sublimatefosfooride fotoluminestsentsi kiirgusspektrid: 1- $C_{HCl} : C_{N_2} = 1:12000$; 2- $C_{HCl} : C_{N_2} = 1:12000$, kuumutamine toimus niiskes keskkonnas.

aurustamistingimused olid seejuures järgmised: $h = 9$ cm,
 $p = 10^{-4}$ mm Hg, $v = 50$ mg/min.

Et kontrollida, millist mõju avaldab ЭА-510 aurustamis-
kiiruse muutmine katsetulemustele, tehti seeria aurustamisi
neljal erineval tiigli temperatuuril. Aurustati 250 mg
 ЭА-510 ja 0,5 mg vaske. ЭА-510 tiigli temperatuurid olid
 1050°C , 1250°C , 1400°C ja 1550°C .

Sublimeeritud kihte kuumutati lämmastikus ning HCl ja
lämmastiku segus. Need katsed andsid järgmisi tulemusi.

1) ЭА-510 kiirel aurutamisel (tiigli temperatuurid -
 1400°C ja 1550°C) ja $620 - 680^{\circ}\text{C}$ juures kuumutamisel saadud
kihtidel esines inertses gaasis ning väikese HCl kontsentratsio-
niga (1:250 000 - 1:50000) HCl ja inertse gaasi segus
kuumutamise korral nõrk fotoluminestsents (0,5 - 2). Aeglasel
aurustamisel (tiigli temperatuurid - 1050°C ja 1250°C) saadud
kihtidel, mida kuumutati samades tingimustes, fotoluminestsentsi
ei ilmenud.

2) HCl suuremate kontsentratsioonide (1:10000 - 1:1000)
korral olulist erinevust erineva kiirusega aurustamisel saa-
dud kihtide fotoluminestsentsis ei olnud.

Kiirel aurustamisel saadud kihtidel nõrga fotolumi-
nestsentsi esinemist võib seletada sellega, et sel juhul
saadud fosfoorikihid on paksemad. Näiteks olid kõige kiire-
mal aurustamisel saadud kihid 2 korda paksemad kui kõige
aeglasemal aurustamisel saadud kihid. ЭА-510 ning ЭА-510 ja
 PbCl_2 -ga tehtud katsed näitasid, et fotoluminestsents sõltub
oluliselt kihi paksusest (vt. lk. 45 ja lk. 82).

Samuti on kiirel aurustamisel arvatavasti kloori kadu

väiksem kui aeglasel aurustamisel. See tähendab seda, et kiirel aurustamisel saadud kiht sisaldab rohkem kloori kui aeglasel aurustamisel saadud kiht.

Kuna suure HCl kontsentratsiooniga gaasisegus kuumutamisel omastavad fosfoorikihid kuumutamisprotsessi ajal tunduvalt rohkem kloori, kui on nendes enne kuumutamist, siis on arusaadav, miks HCl kontsentratsiooni suurenedes aurustamiskiirusest tingitud erinevused kihtide fotoluminestsentsis vähenevad.

Katsetel, kus varieeriti aurustatava vase hulka ning kuumutati erineva vase kontsentratsiooniga kihte koos inertses gaasis 680 - 750°C juures, saadi järgmisi tulemusi:

- 1) elektroluminestsents puudus kõigil kihtidel;
- 2) vase kontsentratsiooni suurenedes kahanes fotoluminestsentsi intensiivsus.

Kokkuvõttes võib Al-510 ja vasega tehtud katsete põhjal öelda, et intensiivselt fotoluminestseerivaid ja elektroluminestseerivaid subliimaatfosfoore saadi ainult siis, kui kuumutamine toimus kloori sisaldavas keskkonnas. Kõige paremini foto- ja elektroluminestseerivaid kihte saadi kõige suurema vase kontsentratsiooni ($1,2 \cdot 10^{-2} \text{ g/g Al-510}$) korral.

2° Fosfoorikihtide kvaliteet.

Mikroskoopiline uurimine näitas, et Al-510 ja vase aurustamisel saadud fosfoorikihtide kvaliteet on halb.

Kihtide kvaliteet sõltus väga tugevalt kihtide valmistamise tingimustest.

Uurimisel selgus, et kõrvuti juhuslike defektidega esinevad kihtides mullitaolised moodustised (edaspidi "mullid") ning ringikujulised fosfoorita piirkonnad.^{x)}

Sellised mullid esinesid peaaegu kõikidel kihtidel.

Tehti kindlaks, et mullide hulk ja suurus sõltub otseselt HCl kontsentratsioonist kuumutamistasfosfääris. Mida suurem on HCl kontsentratsioon, seda rohkem tekib mulle ja seda suuremad nad on.

Fotel 11 on toodud argoonis 650^oC juures kuumutatud fosfoorikiht, fotol 12 on toodud aga sama aurustamise teine fosfoorikiht, mida on kuumutatud samal temperatuuril HCl ja argooni segus vahekorraga 1:12000. Fotode suurendus on 56x^{xx)}. Kihid saadi 500 mg $\Delta\Lambda$ -510 ja 0,5 mg vase aurustamisel, kusjuures $h = 9$ cm, $p = 1,5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg, $v = 50$ mg/min.

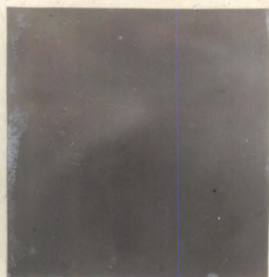


Foto 11. Argoonis kuumutatud fosfoorikiht; $v=25$ ml/min.; alusplaat - harilik klaas+SnO₂.

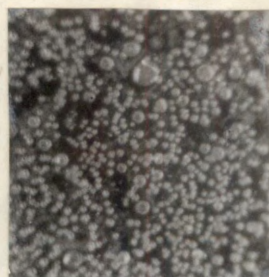


Foto 12. HCl ja argooni segus 1:12000 kuumutatud fosfoorikiht; $v=25$ ml/min.; alusplaat - harilik klaas+SnO₂.

Argoonis kuumutatud kiht on peaaegu ilma defektideta, mõnede üksikute väga väikeste mullidega, seevastu HCl ja inertse gaasi segus kuumutatud kiht on tihedalt väikesi mulle täis.

x) Nimetatud küsimusele pööras esmakordselt tähelepanu K. Piir.

xx) Köikide edaspidi töös esitatud mikrofotode suurendus on 56x.

Võrreldes omavahel argoonis kuumutatud kihte, selgus, et halvas vaakuumis ($p = 2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg) toimunud aurustamiste puhul oli tekkinud mullide suurus ja arv kõige väiksem.

Kui fosfoorikiht oli kantud juhtiva kihita harilikule klaasile, siis oli pärast HCl ja inertse gaasi segus kuumutamist kihis tekkinud mullide arv ja suurus samuti väike (vt. foto 13).

Fotod 13 ja 14 on tehtud klaasil ning juhtival klaasil olevatest fosfoorikihtidest, mis on valmistatud ühesugustel tingimustel.



Foto 13. Klaasalusel olev fosfoorikiht.



Foto 14. Juhtival klaasil olev fosfoorikiht.

Kihid saadi 250 mg $\beta\lambda$ -510 ja 3 mg vase aurustamisel, kasjuures $\beta\lambda$ -510 aurustamistingimused olid järgmised: $h = 9$ cm, $p = 6 \cdot 10^{-5}$ mm Hg, $v = 4$ mg/min. Kihte kuumutati kvartstorust kiirusega 100 ml/min. läbi voolevas HCl ja inertse gaasi segus 1:4000 640°C juures.

Fotodelt on näha, et juhtival klaasil olevas fosfoorikihis on tekkinud palju suuremad mullid kui klaasil olevas fosfoorikihis.

Võrreldes omavahel fosfoorikihte, mis saadi vase aurustamisel luminofoorikihi peale või kahe luminofoorikihi vahele, selgus, et paksude vase kihtide korral olid esimesed fosfoori-

kihid parema kvaliteediga.

Kihid, mis olid saadud 3A-510 erinevate kiirustega aurustamisel, ei erinenud oma kvaliteedilt oluliselt üksteisest.

SnO_2 kihtide takistuste mõõtmine enne ja pärast kuumutamist näitas, et inertses gaasis 650°C juures kuumutamisel suurenevad SnO_2 kihtide takistused 2 - 4 korda, kui fosfoorikihtide paksus on 3 - 4 μm .

Kuna fosfoorikihita alusplaadi kuumutamisel samadel tingimustel vähenes juhtivus 1 - 2 korda (vt. lk.37), siis võib oletada, et fosfoorikihi ja juhtiva kihi vahel toimus mingi keemiline reaktsioon.

Kui SnO_2 kihile oli kantud fosfoorikihi asemel ZnS kiht, siis põhjustas see samuti SnO_2 kihi takistuse suurenemise kuumutamisel.

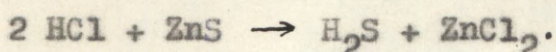
Seega võib arvata, et mullid, mis tekivad fosfoorikihis või ZnS kihis, on põhjustatud vastavalt SnO_2 kihi ja fosfoorikihi või SnO_2 kihi ja ZnS kihi vahel toimuvatest keemilistest reaktsioonidest.

Erinevate HCl kontsentratsioonidega keskkondades tehtud kuumutamised näitasid, et juhtiva kihi takistus pärast kuumutamist sõltus otseselt HCl kontsentratsioonist. Mida suurem oli HCl kontsentratsioon, seda suurem oli kihi takistus.

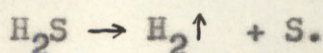
Kuumutamisel 650°C juures HCl ja inertse gaasi segus vahekorraga 1:8000 - 1:4000 vähenes SnO_2 kihi juhtivus 4-6 korda ning alates vahekorrast 1:1000 juhtivus pärast kuumutamist praktiliselt puudus.

Kuna juhtiva klaasi kuumutamisel HCl ja inertse gaasi segus 1:1000 vähenes SnO_2 kihi juhtivus ainult 3-4 korda,

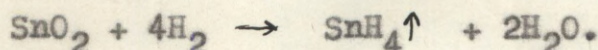
siis võib järeldada, et fosfoorikihi ja HCl vahel toimus keemiline reaktsioon, mille käigus tekkinud produkt reageeris juhtiva kihiga. Selleks on tõenäoliselt järgnev reaktsioon [30]:



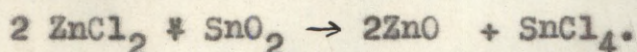
Tekkinud H_2S dissotseerub $600 - 700^\circ\text{C}$ juures:



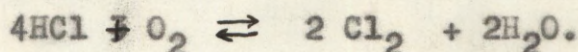
Vesinik reageerib aga juhtiva kihiga:



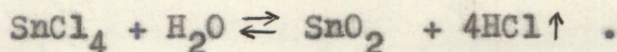
Samuti võib tsinkkloriid reageerida juhtiva kihiga:



Inertne gaas sisaldab alati hapnikku. Seega on kuumutamiskeskkonnas ka veeauru:



Järelikult võib toimuda hüdrolüüs:



Nendest reaktsioonidest on näha, et SnO_2 kihi hävimisel tekivad kergestilenduvad ühendid. Sellega võibki seletada mullitaoliste defektide tekkimist fosfoorikihis, kui kuumutamine toimub HCl ja inertse gaasi segus.

Katsetes, kus kihtide kuumutamisel kasutati kloori ja argooni segu, ei esinenud kloori kvartstorru sisselaskmise temperatuuri suurenedes märgatavat juhtiva kihi takistuse suurenemist.

Kloori sisselaskmise kõrgete temperatuuride $400-600^\circ\text{C}$ korral esines kuumutamisel fosfoorikihtide osaline või täielik äralendumine, olenevalt sisselaskmise temperatuurist. HCl ja argooni segu kasutamisel sellist nähtust ei esinenud. Millest selline erinevus tingitud on, ei ole selge.

Selline kihtide äralendumine esines samuti suure HCl kontsentratsiooniga HCl ja lämmastiku segus ($C_{HCl}:C_{N_2} = 1:100 - 1:10$) kuumutamisel. See on arvatavasti tingitud sellest, et lämmastiku suure hapnikusisaldavuse tõttu sisaldab kuumutamiskeskond sel juhul palju kloori.

Fotel 15 on fosfoorikihiga alusplaat pärast argoonis kuumutamist. Fotodel 16 ja 17 on fosfoorikihiga alusplaadid pärast kuumutamist, kus kloori sisselaskmine kvartstorru toimus vastavalt $500^{\circ}C$ ja $600^{\circ}C$ juures.

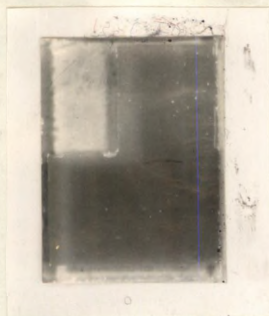


Foto 15. Fosfoorikihiga alusplaat pärast argoonis kuumutamist.



Foto 16 Fosfoorikihiga alusplaat pärast kloori ja inertse gaasi segus kuumutamist. Kloori kvartstorru sisselaskmine toimus $500^{\circ}C$ juures.

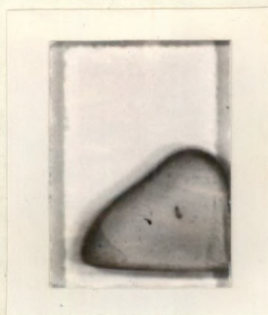
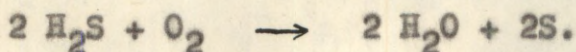


Foto 17. Fosfoorikihiga alusplaat pärast kloori ja inertse gaasi segus kuumutamist. Kloori kvartstorru sisselaskmine toimus $600^{\circ}C$ juures.

Kui HCl ja inertse gaasi segus kuumutamisel kasutati inertse gaasina suure hapnikusisalduvusega lämmastikku, siis ei olnud kuumutamisest tingitud SnO₂ kihi takistuse muutused nii suured kui argooni kasutamisel. See on seletatav sellega, et HCl ja ZnS reageerimisel tekkinud H₂S kui tugev redutseerija reageerib lämmastikus sisalduva hapnikuga:



§ 4. Katsed ЭА-510 ja CuCl₂ · 2H₂O.

Eelnevate katsetega selgus, et intensiivselt foto- ja elektroluminestseerivate sublumaatfosfooride saamiseks on vaja ЭА-510 aurustamisel saadud kihtidele täiendavalt juurde aurustada vaske ja kuumutada neid kihte kloori sisaldavas atmosfääris.

Kuna HCl täpne doseerimine oli raskesti teostatav ja HCl ning inertse gaasi segus kuumutamisel saadud kihid olid halva kvaliteediga, siis otsustati viia ka kaasaktivaator kloor fosfoorikihti aurustamise ajal.

CuCl₂ · 2H₂O on ühend, mis sisaldab mõlemat meid huvitavat elementi vaske ja kloori. Seetõttu tehti seeria katseid, kus aurustati ЭА-510 ja CuCl₂ · 2H₂O.

ЭА-510 ja vasega tehtud katsete käigus selgus, et 4-5 μm paksused fosfoorikihid jäävad väga halvasti alusplaadi külge kinni. Seetõttu valmistati CuCl₂ · 2 H₂O-ga tehtud katsetel kõik fosfoorikihid ühemad. Kõik kihid saadi 250 mg ЭА-510 aurustamisel, kusjuures h = 12 cm, p = 6 · 10⁻⁵.

8.10^{-5} mm Hg, $v = 2,5$ mg/min.

või Täiendavalt aurustati 250 mg ЭА-510 kohta 1,1; 3,5; 11 ja 35 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aurustati kahe luminofoorikihi vahele.

Aurustamisel saadud kihte kuumutati argoonis $450 - 750^\circ\text{C}$ juures 30 minutit.

Need katsed näitasid järgmist:

250 mg ЭА-510 ja 35 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aurustamisel saadud kihid fotoluminestseerisid (1-2) juba pärast kuumutamist 500°C juures. Fotoluminesttsents oli maksimaalse intensiivsusega (7-8) 600°C juures kuumutatud kihtidel. 750°C juures kuumutamisel saadi fotoluminesttsentsi intensiivsuseks 4-5,

250 mg ЭА-510 ja 11 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aurustamisel saadud kihtidest fotoluminestseerisid need, mis olid kuumutatud $550 - 750^\circ\text{C}$ juures.

3,5 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ manustamisel valmistatud kihtide puhul oli madalamaks temperatuuriks, mille juures sai helen-davaid kihte 600°C .

1,1 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ valmistatud kihid hakkasid helen-dama pärast kuumutamist 650°C juures.

Kõigi viimatimainitud kolme $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ kontsentratsiooni korral olid maksimaalse heledusega $650 - 675^\circ\text{C}$ juures kuumutatud kihid.

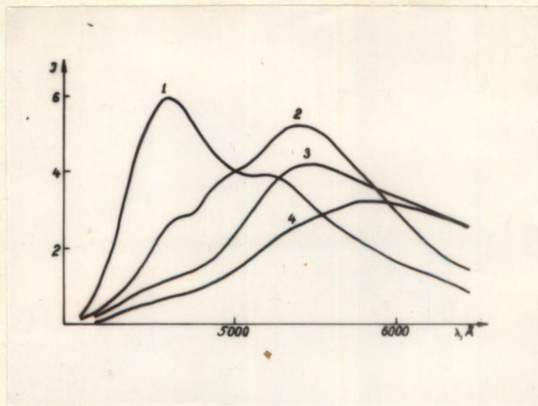
Fotoluminesttsentsi intensiivsus kõigi kasutatud $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ kontsentratsioonide puhul oli maksimaalset intensiivsust omavatel kihtidel peaaegu ühesugune (6-8).

$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ kontsentratsiooni suurendes nihkub aga fotoluminesttsentsi esinemispiirkond madalamate kuumutamis-

temperatuuride poole.

Väikeste $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kontsentratsioonide korral helen-
dusid $600 - 650^\circ\text{C}$ juures kuumutatud fosfoorikihid sinakas-
rohelistelt, $700 - 750^\circ\text{C}$ juures kuumutatud kihid aga kollakas-
rohelistelt.

Joonisel 21 on toodud näitena $250\text{ mg } \text{ЭА-510}$ ja $1,1\text{ mg}$
 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aurustamisel saadud ja erinevatel temperatuuridel
kuumutatud fosfoorikihtide fotoluminestsentsi kiirgusspekt-
rid.



Joonis 21. $250\text{ mg } \text{ЭА-510}$ ja $1,1\text{ mg } \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
aurustamisel saadud fosfoorikihtide fotoluminestsentsi
kiirgusspektrid: 1 - $T=650^\circ\text{C}$, alusplaat - harilik klaas +
 SnO_2 ; 2 - $T=675^\circ\text{C}$, alusplaat - $\text{TK-14}+\text{SnO}_2$; 3 - $T=700^\circ\text{C}$,
alusplaat - $\text{TK-14}+\text{SnO}_2$; 4 - $T=750^\circ\text{C}$, alusplaat - $\text{LK-5}+\text{SnO}_2$.

650°C juures kuumutatud kihi spektris (1) esineb inten-
siivne sinine kiirgusriba. $T=675^\circ\text{C}$ puhul (2) on sinise riba
intensiivsus väga väike, spektri maksimum asub aga 5400 \AA
juures. 700°C temperatuuril kuumutatud kihil (3) on kiirguse

maksimum 5500 Å juures ning 750°C temperatuuril (4) kuumutatud kihil 5800 Å juures.

ЭА -510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aurustamisel saadud fosfoorikihtidest esines elektroluminestsents 3,5 mg ja 11 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ga valmistatud kihtidel, milliseid oli kuumutatud 650 - 750°C juures.

Elektroluminestsents oli väga nõrk ja võib öelda, et praktiliselt $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ga tehtud katsetel elektroluminestseerivaid fosfoorikihte ei saadud.

Juhtivate kihtide takistuste mõõtmine näitas, et $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olemasolu fosfoorikihis ei põhjusta kuumutamisel SnO_2 kihi takistuse halvenemist.

Võrreldes erinevate $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kontsentratsioonidega fosfoorikihtide poolt põhjustatud takistuste muutusi osutus, et sama kuumutamistemperatuuri korral on nad omavahel võrdsed ja ei erine ЭА -510 aurustamisel saadud fosfoorikihi poolt põhjustatud takistuse muutusest.

Esitame alljärgnevalt katsetulemused 250 mg ЭА -510 ja 35 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aurustamisel saadud fosfoorikihtide kohta.

Selle katse ^{puhul} tulemuseil kasutati alusplaatidena SnO_2 kihita klaase ning ainete aurustamine toimus suhteliselt halvas vaakuumis ($p = 2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg).

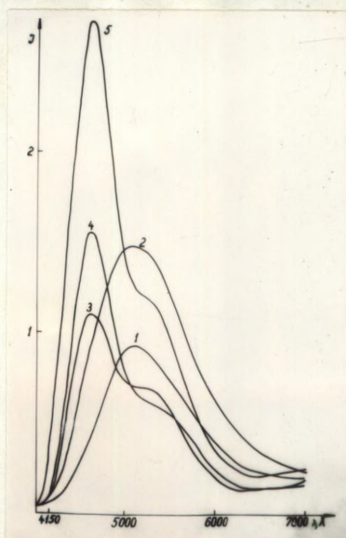
Algul aurustati ühelt laevukeselt 125 mg ЭА -510, seejärel 35 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning siis teiselt laevukeselt 125 mg ЭА -510. ЭА -510 laevukese temperatuur oli aurustamise ajal 1080°C.

Joonisel 22 on toodud erinevatel temperatuuridel kuumutatud fosfoorikihtide fotoluminestsentsi kiirgusspektid. Pre-

paraate kuumutati 30 minutit.

550°C ja 600°C juures kuumutatud kihtide (1 ja 2) spekter koosneb ainult rohelisest kiirgusribast maksimumiga 5100 Å. Pärast 650°C juures kuumutamist (3) ilmneb juba sinine kiirgusriba, mis on rohelisest ribast intensiivsem. Edasisel kuumutamistemperatuuri suurenemisel (4 ja 5) koosneb spekter juba põhiliselt sinisest ribast.

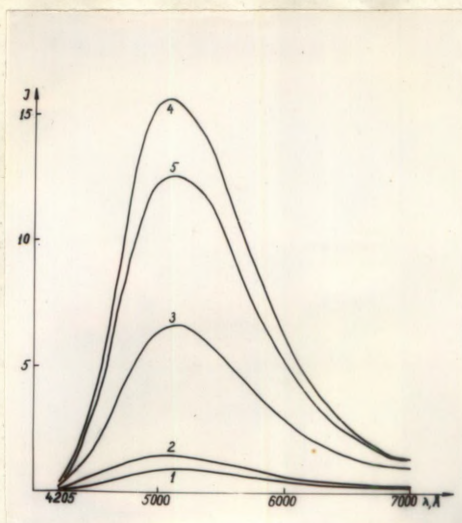
Joonisel 23 on toodud 600°C temperatuuril kuumutatud fosfoorikihtide fotoluminestsentsi kiirgusspektrid. Kõigil juhtudel oli alusplaadiks harilik klaas.



Joonis 22. Erinevatel temperatuuridel kuumutatud fosfoorikihtide fotoluminestsentsi kiirgusspektid: 1 - T=550°C, alusplaat - harilik klaas; 2 - T = 600°C, alusplaat - harilik klaas; 3 - T = 650°C, alusplaat-LK-5; 4 - T = 700°C, alusplaat-LK-5; 5 - T=750°C, alusplaat -S48-3.

Jooniselt selgub, et spektrite kuju kuumutamisaaja muutudes ei muutu. Maksimaalse intensiivsusega fotoluminestsents on kihil, mida kuumutati 120 minutit.

Jooniste 22ja 23 põhjal võib öelda, et kuumutamistemperatuuri ja kuumutamisaaja varieerimisel saab erinevaid tule-



Joonis 23. 600°C temperatuuril kuumutatud fosfoorikihtide fotoluminestsentsi kiirgusspektrid: 1 - $t = 7,5$ min; 2 - $t = 30$ min.; 3 - $t = 60$ min.; 4 - $t = 120$ min.; 5 - $t = 240$ min.

musi. Esimesel juhul muutub kiirguse spektraalne koostis, kuna teisel juhul ei muutu.

Kuumutamistemperatuuri varieerimisega saadi maksimaalseks fotoluminestsentsi intensiivsuseks 1,8; aja varieerimisega saadi aga maksimaalseks intensiivsuseks 17.

Sellel aurusramisel saadud tulemused fotoluminestsentsi kohta erinesid eelnevatel katsetel saadud tulemustest, kus kuumutamistemperatuuri varieerimisega saadi 600°C juures kuumutatud fosfoorikihtide fotoluminestsentsi intensiivsuseks 7-8.

Samuti on oluline erinevus kiirgusspektrite vahel, sest eelnevatel katsetel ei täheldatud, et kuumutamistemperatuuri tõusuga fotoluminestsentsi värvus muutuks siniseks.

See on ilmikas näide selle kohta, kui erinevaid tulemusi võib saada katsetingimuste muutmisel.

Erinevad olid järgmised tingimused:

1) ЭЛ-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aurustamine toimus halvas vaa-

kuumis ($p = 2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg);

2) alusplaatidena kasutati juhtiva kihiga katmata klaasid;

3) ЭА-510 aurustamine toimus kahelt laevukeselt.

Tabelis 6 on esitatud andmed erinevatel alusklaasidel olevate fosfoorikihtide fotoluminestsentsi intensiivsuste kohta.

Tabel 6

Erinevatel alusklaasidel valmistatud fosfoorikihtide fotoluminestsentsi intensiivsused.

Preparaadi nr.	Alusklaas	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (min.)	Fotoluminestsentsi intensiivsus
1	harilik klaas	650	30	0,5
2	LK-5	650	30	0,78
3	TK-14	700	30	0,68
4	LK-5	700	30	0,9
5	LK-5	750	30	0,73
6	Э48-3	750	30	1,8

Võrreldes omavahel ühel ja samal temperatuuril kuumutatud erinevatel alusklaasidel olevate fosfoorikihtide fotoluminestsentsi intensiivsusi selgub, et intensiivsem fotoluminestsents on fosfoorikihil, mis on kuumuskindlamal klaasil.

Fotod 18, 19 ja 20 on tehtud erinevatel klaasidel olevatest fosfoorikihtidest, milliseid on kuumutatud 650°C juures. Nagu näha, on kõikide kihtide kvaliteet halb. Samuti on aga kõik kihid omavahel erinevad.

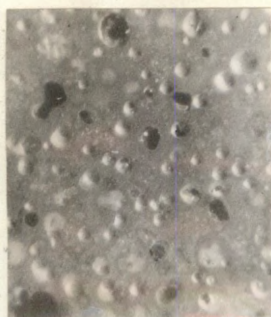


Foto 18. Harilikul klaasil olev fosfoorikiht.



Foto 19. Klaasil TK-14 olev fosfoorikiht.



Foto 20. Klaasil LK-5 olev fosfoorikiht.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suurte kontsentratsioonide (11 mg ja 35 mg) korral saadi kõigil katsetel halva kvaliteediga kihid. Kihtides olid suured mullid ja augud.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on suure aururõhuga aine ning kuumutamisel kasutatavate temperatuuride juures ta lendub.

Samuti võib arvata, et õhhis olev CuCl_2 vaatamata sellele, et ta on luminofoorikihiga kaetud, muutub õhus seistes $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kuumutamisel annab ta aga uuesti kristallvee ära juba 160°C juures [28]. Sellega võib seletada seda, miks ka madalatel temperatuuridel ($T=450^\circ\text{C}$) kuumutatud kihtide kvaliteet on halb.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aurustamisel esines aurustamise ajal aine tiiglist väljapaiskumine. Et vabaneda sellest, valmistati

"märjal meetodil" ЭА-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ segu ning aurustati seda.

Selliselt saadud fosfoorikihtidel oli kõrgem fotolumi-
nestsents kui $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning ЭА-510 eraldi aurustamisel saa-
dud fosfoorikihtidel.

Samuti ilmnes, et pärast sellise segu aurustamist, mis
toimus 1080°C juures, jäi tiiglissee punakas-pruun pulber, mis
sellel temperatuuril ära ei aurustunud. Alles pärast tiigli
temperatuuri tõstmist $\sim 1500^\circ\text{C}$ õnnestus aurustamine lõpuni
viia.

Selleks aineks, mis aurustus märksa kõrgemal tempera-
tuuril, oli arvatavasti Cu_2O , mis tekkis $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kaua-
aegse kuumutamise tõttu.

Kui laevukeses on küllalt suur kogus ainet - 250 mg,
siis võib arvata, et selles aines on aurustamise ajal küllalt
suur temperatuuri gradient. Vahetult laevukese pinnal on
temperatuur 1080°C ning seal toimub segu aurustumine. Laevukese
pinnalt kaugemal olevates aine kihtides võib temperatuur
olla aga tunduvalt väiksem, ning seal ei toimu aine aurustu-
mist. Seal toimub CuCl_2 kuumutamine aurustamistemperatuurist
madalamal temperatuuril. Neil tingimustel võib CuCl_2 muutuda
 CuCl , CuO ja Cu_2O [28].

Seega saame ЭА-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ segu aurustamisel
arvatavasti kihi, mis sisaldab CuCl_2 , CuCl , CuO ja Cu_2O .

Selliselt valmistatud kihtide kvaliteet oli lähtesegu
suure $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisaldavuse korral samuti halb. Mikrofoto
21 on tehtud selliselt valmistatud kihist. Kiht saadi 250
mg ЭА-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ segu aurustamisel, kusjuures

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisalduvus segus oli 0,16 g/g ЭА-510.



Foto 21. ЭА-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ segu aurustamisel saadud kiht: $T = 650^\circ\text{C}$; $t = 30$ min.; alusplaat - harilik klaas.

Kui ЭА-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aurustamisel saadud kihte kuumutati õhus, siis saadi intensiivsemalt fotoluminestseerivaid kihte kui argoonis kuumutamisel.

² SiO ja SiO₂ kihtidega tehtud katsed.

Rida ЭА-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aurustamisi viidi läbi SiO ja SiO₂ kihtidega kaetud juhtivatele klaasidele.

Tehti seeria katseid, kus aurustati 250 mg ЭА-510 ja 3,5 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erineva paksusega SiO kihtidele. 2,6 või 20 mg SiO aurustati vahetult enne ЭА-510 aurustamist juhtivale klaasile.

Tiigli ja alusplaatide vaheline kaugus oli nendel katsetel 12 cm.

2 ja 6 mg SiO aurustamise režiim on näidatud joonisel 3. 20 mg SiO aurustamisel toimus laevukestest läbiva voolutugevuse muutmine kolm korda aeglasemalt kui 2 ja 6 mg aurustamisel.

Aurustamisel saadud kihte kuumutati argoonis.

Tabelis 7 on toodud tulemused kuumutamisest tingitud SnO₂ kihi takistuste muutuste kohta. On kasutatud järgmisi

Tabel 7

SiO ja fosfoorikihiga kaetud SnO₂ kihtide kuumutamise argoonis.

Preparaadi nr.	Aurutatud SiO kogus (mg)	T (C°)	t (min.)	R ₀ (Ω)	R (Ω)	$k = \frac{R}{R_0}$	R' ₀ (Ω)	R' (Ω)	$k' = \frac{R'}{R'_0}$	$K = \frac{k}{k'}$	
1	1 ^x	6	550	30	160	400	2,5	200	200	1,0	2,5
2	2 ^x	2	600	30	180	490	2,7	165	315	1,9	1,4
3	3 ^x	6	600	30	300	2500	8,3	210	275	1,3	6,4
4	4 ^x	20	600	30	155	4200	27	300	365	1,2	18
5	5 ^x	20	600	30	170	2000	12	200	280	1,4	8,6
6	6 ^x	20	600	30	230	4000	17	160	240	1,5	11
7	7 ^x	2	600	90	150	330	2,2	230	250	1,1	2,0
8	8 ^x	6	600	90	320	2000	6,3	260	360	1,4	4,5
9	9 ^x	20	600	90	160	5100	32	140	170	1,2	27
10	10 ^x	2	670	30	140	1400	10	150	850	5,7	1,8
11	11 ^x	6	670	30	150	2100	14	140	630	4,5	3,1
12	12 ^x	20	670	30	170	20000	120	210	880	4,2	29
13	13 ^x	20	660	90	180	6800	38	155	570	3,7	10
14	14 ^x	20	660	90	215	3200	15	290	860	3,0	5
15	15 ^{xx}	6	700	30	70	380	5,4	90	240	2,7	2
16	16 ^{xx}	6	750	30	130	820	6,3	90	240	2,7	2,3

x) Alusplaat - harilik klaas + SnO₂+SiO.

xx) Alusplaat - LK-5+SnO₂+SiO.

tähistusi: R_0 - SiO ja fosfoorikihiga kaetud SnO_2 kihi takistus enne kuumutamist; R - SiO ja fosfoorikihiga kaetud SnO_2 kihi takistus pärast kuumutamist; $k = \frac{R}{R_0}$; R'_0 - SiO ja fosfoorikihiga katmata SnO_2 kihi takistus enne kuumutamist; R' - SiO ja fosfoorikihiga katmata SnO_2 kihi takistus pärast kuumutamist; $k = \frac{R'}{R'_0}$; $K = \frac{k}{F}$.

Võrreldes omavahel SnO_2 kihi takistuse muutusi erineva paksusega SiO vahekihtide korral on selgesti näha, et SiO vahekihi paksuse suurenedes takistuse muutus samuti suureneb.

SiO kihiga kaetud SnO_2 kihtide kuumutamisel (vt. tabel 3) ei esinenud SnO_2 kihtide takistuste märgatavat muutust.

Seega juhul, kui SiO peal fosfoorikihti pole, SnO_2 kihi juhtivus kuumutamisel ei muutu. Kui SiO kiht on kaetud aga fosfoorikihiga, siis SnO_2 kihi juhtivus väheneb.

Selle tulemuse põhjal oletati järgmist.

1) Fosfoorikihi olemasolu SiO kihi peal takistab SiO kihi oksüdeerumist argoonis sisalduva hapniku toimel. SiO kiht, olles vahetus kokkupuutes SnO_2 kihiga, oksüdeerub sel juhul SnO_2 kihilt saadava hapniku arvel, kusjuures SnO_2 muutub SnO . Fosfoorikihi osa seisneb järelikult ainult selles, et ta isoleerib SiO kihi kuumutamistasfäärast. Järelikult peaks sel juhul SiO kihile kantud mingi teise ainekihi korral esinema samuti kuumutamisest tingitud SnO_2 kihi juhtivuse muutus.

2) Fosfoorikihi ja SiO kihi vahel toimub kuumutamisel mingi keemiline reaktsioon, mis põhjustab SnO_2 kihi juhtivuse muutuse.

Esimese oletuse õigsuse kontrollimiseks aurustati SiO kihi peale CaF_2 kiht, kusjuures see kiht oli sama paks kui fosfoorikiht.

Preparaatide kuumutamisel $550 - 650^\circ\text{C}$ juures selgus, et sel juhul SnO_2 kihi takistus ei suurenenud. See tähendab aga seda, et õige peaks olema teine oletus.

Järelikult võib arvata, et SiO kihi ja fosfoorikihi vahel toimub mingi keemiline reaktsioon.

Et veenduda täpsemalt, millised fosfoorikihi komponendid põhjustavad SnO_2 kihi juhtivuse muutuse, aurustati SiO kihile peale ZnS.

Osutus, et ZnS kiht põhjustas kuumutamisel umbes sama suure SnO_2 kihi takistuse muutuse kui fosfoorikiht.

Järelikult võib arvata, et ZnS ja SiO kihi vahel toimub kuumutamisel mingi keemiline reaktsioon, mis põhjustab SnO_2 kihi juhtivuse muutuse. Milline see reaktsioon on, seda käesoleva töö käigus kindlaks ei tehtud. Siinjuures peab märkima veel seda, et neil katsetel kasutatud SiO kiht sisaldas peale SiO veel SiO_2 ja Si (vt. lk. 40).

Fosfoorikihtide kvaliteet oli 2 ja 6 mg SiO aurustamisel saadud vahekihtide kasutamisel tunduvalt parem kui vahetult SnO_2 kihile kantud fosfoorikihtide korral.

Mikroskoopilisel uurimisel selgus siiski, et kihtides on väikesed mullikesed ka sel juhul, kui fosfoorikiht saadi ainult SnO_2 aurustamisel. Üksikutel juhtudel saadi aga SiO vahekihtide kasutades fosfoorikihid, millistel ei olnud mikroskoobiga vaatlemisel võimalik avastada ühtki mulli (vt. tabel 5 preparaadid 15 ja 16).

20 mg SiO aurustamisel saadud vahekihtidele kantud fosfoorikihid olid halva kvaliteediga, sest sel juhul jäid fosfoorikihid SiO kihile halvasti kinni.

Kui katsetel kasutati SiO₂ vahekihte, siis saadi parema kvaliteediga sublimatefosfoore kui SiO vahekihtide kasutamisel. Seda kinnitavad ka töös [30] esitatud tulemused.

Kõige parema kvaliteediga fosfoorikihte saadi SiO₂ vahekihtide kasutamisel, kui SiO₂ kiht valmistati järgmiselt:

Aurustati 5 mg SiO, joonisel 3 toodud režiimil, kusjuures tiigli ja alusplaatide vaheline kaugus oli 12 cm.

Aurustamisel saadud kihte kuumutati õhus 450°C temperatuuril 60 minutit.

Mikrofotod 22 - 25 on tehtud SiO₂ kihil valmistatud fosfoorikihtidest, mis saadi ЭА-510 ja CuCl₂ + 2H₂O erinevate kontsentratsioonidega segude aurustamisel. Kihte kuumutati 650°C juures 240 minutit.

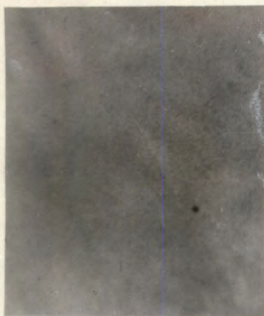


Foto 22. Alusplaadil harilik klaas + SnO₂+SiO₂ olev fosfoorikiht.

$$C_{\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$$

ЭА-510.



Foto 23. Alusplaadil harilik klaas + SnO₂+SiO₂ olev fosfoorikiht.

$$C_{\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}$$

ЭА-510.



Foto 24. Alusplaadil harilik klaas + SnO₂ + SiO₂ olev fosfoorikiht.

$$C_{\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}$$

ЭЛ-510.



Foto №. 25. Alusplaadil harilik klaas + SnO₂ + SiO₂ olev fosfoorikiht.

$$C_{\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ g/g}$$

ЭЛ - 510.

Fotodelt on näha, kuidas CuCl₂·2H₂O kontsentratsiooni suurenemine põhjustab kihi kvaliteedi halvenemise.

Fotel 22 kujutatud kiht on peaaegu ilma defektideta.

Fotel 23 on näha juba väikesed mullikesed.

Suurte CuCl₂·2H₂O kontsentratsioonide (fotod 24 ja 25) puhul on kihis tekkinud juba ^(palju) suuri mulle.

ЭЛ-510 ja CuCl₂·2H₂O aurustamisel saadud fosfoorikihtide elektroluminestsentsi kontrollimiseks valmistati SEL-kondensaatorid nii, nagu on näidatud joonisel 13.

Suurem isolatsioonitakistus ja läbilöögipainge oli sellistel kondensaatoritel, milliste puhul löikejoonele oli aurustatud SiO ja CaF₂ kiht.

Kondensaatorid, kus löikejoonele oli aurustatud ka fosfoorikiht (13-c), lühistusid sageli löikejoonel.

§ 5. KATSED ЭЛ-510 ja PbCl₂.

Nende ainete kasutamisel valmistati kolme erineva paksusega (1 μm : 2,5 μm ja 5 μm) fosfoorikihte, mis saadi

250, 500 või 1000 mg PbCl_2 -aurustamisel. Algul aurustati 125, 250 või 500 mg PbCl_2 ühelt laevukeselt, siis PbCl_2 ja seejärel 125, 250 või 500 mg PbCl_2 teiselt laevukeselt. PbCl_2 -aurustamine toimus vaakuumis 10^{-4} - $2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg tiigli temperatuuril olles 1080°C , kusjuures tiigli ja alusplaatide vaheline kaugus oli 12 cm. Tiiglina kasutati vaheseinata laevukest.

PbCl_2 aurustati $2 \cdot 10^{-2}$; $6,3 \cdot 10^{-2}$ või $2 \cdot 10^{-1}$ g/g PbCl_2 .

Alusplaatidena kasutati juhtivaid klaase, millel pool pinda oli eelnevalt kaetud SiO_2 kihiga. SiO_2 kihtide valmistamine toimus vahetult enne PbCl_2 ja PbCl_2 aurustamist.

Fosfoorikihte kuumutati argoonis $500 - 750^\circ\text{C}$ juures 30 minutit, kusjuures $V = 40$ ml/min. Pärast sellist kuumutamist saadi roheliselt fotoluminestseerivaid fosfoorikihte.

Kõige intensiivsem fotolumineststsents (10-12) oli suurima PbCl_2 kontsentratsiooniga ja $5 \mu\text{m}$ paksustel kihtidel. Õhemate kihtide ning väiksemate PbCl_2 kontsentratsioonide korral oli fotolumineststsents tunduvalt nõrgem (1-2) ning esines ainult $650 - 750^\circ\text{C}$ juures kuumutatud kihtidel.

Võrdsete paksustega kihtide korral oli intensiivsem fotolumineststsents suurema PbCl_2 kontsentratsiooniga kihtidel. Sama PbCl_2 kontsentratsiooniga kihtidest helendusid paremini paksemad kihid.

Kihtide kuumutamisel varieeriti samuti kuumutamisaega 7,5 minutist kuni 480 minutini, kusjuures $T = 600^\circ\text{C}$.

Pärast 7,5 - 60 minutilist kuumutamist esines intensiivne fotolumineststsents (9-11) kõige suurema PbCl_2 kontsentratsiooniga $5 \mu\text{m}$ paksustel kihtidel. Teised kihid helen-

dasid väga nõrgalt (0,1 - 0,5).

Kui kihte kuumutati 240 või 480 minutit, siis fotolumi-
nestseerisid kõik kihid intensiivsemalt (0,5 -13).

Õhematel kihtidel esines kuumutamisaaja pikenedes kiirem
fotoluminestsentsi intensiivsuse kasv kui paksematel kihti-
del. Mingisugusest kuumutamisaajast alates oli õhema kihi
fotoluminestsentsi intensiivsus suurem kui paksemal kihil.
Näiteks oli pärast 240 minutilist kuumutamist keskmise $PbCl_2$
kontsentratsiooniga kihtidest intensiivseim fotoluminest-
sents (3,8) kõige õhemal kihil ning nõrgeim fotoluminest-
sents (0,6) kõige paksemal kihil.

Kui keskmise $PbCl_2$ kontsentratsiooniga $5\mu m$ paksust kihti
kuumutati õhus 7,5 minutit, siis oli kihi fotoluminestsentsi
intensiivsus 3,8. Pärast 30 minutilist õhus kuumutamist saadi
aga väga intensiivselt heleduv (18,75) kiht. Argoonis 30 mi-
nutit kestnud kuumutamise korral oli sellise kihi fotolumi-
nestsentsi intensiivsus kõigest 0,18.

Nagu näha, põhjustas õhus kuumutamine fotoluminestsentsi
intensiivsuse märgatava suurenemise. Selle põhjal võib ole-
tada, et 0,05% hapnikusisaldavusega argoonis kuumutamise
korral kuumutamisaaja pikenedes tingitud fotoluminestsentsi
intensiivsuse suurenemine on tingitud tõenäoliselt kihi oksü-
deerumisest.

Enamike preparaatide puhul oli SiO_2 kihi peal oleva
fosfoorikihi fotoluminestsentsi intensiivsus 2-4 korda nõr-
gem kui vahetult SnO_2 kihil oleva fosfoorikihi fotolumi-
nestsentsi intensiivsus.

Kõigil üheksakümnel ЭА-510 ja $PbCl_2$ aurustamisel saadud

fosfoorikihil puudus elektroluminestsents.

Fosfoorikihtide mikroskoopilisel uurimisel ilmnes, et pärast kõige suurema $PbCl_2$ kontsentratsiooniga kihtide kuumutamist $500 - 650^{\circ}C$ juures olid kihtides tekkinud mustad tähekesed kujulised moodustised (edaspidi "tähekesed"), mille tõttu fosfoorikihid olid tumeda värvusega (vt. fotod 26 ja 27). Kuumutamistemperatuuri tõusuga nende tähekestete arv muutus väiksemaks, kuid nende suurus kasvas (võrdle fotosid 26 ja 27).

Pärast kuumutamist 700 või $750^{\circ}C$ juures jäid nendest tähekestest järgi valged laigud (vt. foto 28).

Plaadi sellel poolel, kus fosfoorikihi all oli SiO_2 kiht, oli tähekesi alati rohkem kui plaadi teisel poolel.

Pärast erinevate $PbCl_2$ kontsentratsioonidega $5\mu m$ pakuste fosfoorikihtide kuumutamist ilmnes, et kõige suurema $PbCl_2$ kontsentratsiooniga kihis oli alati kõige rohkem suuri mulle (vt. foto 29).

Seega põhjustab suur $PbCl_2$ sisalduvus kihis tähekestete ja mullide tekkimise.

Võib arvata, et kuumutamisel toimub järgmine keemiline reaktsioon:

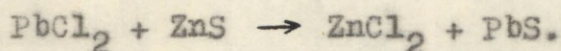




Foto 26. 550°C juures
kuumutatud fosfoorikiht:
 $C_{\text{PbCl}_2} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ g/g } \text{ЭЛ-510}$
 $d = 1 \mu\text{m}$; $t = 30 \text{ min.}$; alus-
plaat - harilik klaas + SnO_2 .



Foto 27. 650°C juures kuumu-
tatud fosfoorikiht:
 $C_{\text{PbCl}_2} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ g/g } \text{ЭЛ-510}$;
 $d = 1 \mu\text{m}$; $t = 30 \text{ min.}$; alus-
plaat - harilik klaas + SnO_2 .



Foto 28. 700°C juures
kuumutatud fosfoorikiht:
 $C_{\text{PbCl}_2} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ g/g } \text{ЭЛ-510}$;
 $d = 1 \mu\text{m}$; $t = 30 \text{ min.}$; alus-
plaat - $\text{IK-5} + \text{SnO}_2$.

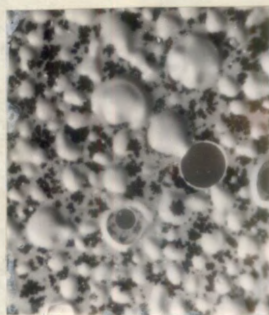


Foto 29. 600°C juures kuumu-
tatud fosfoorikiht:
 $C_{\text{PbCl}_2} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ g/g } \text{ЭЛ-510}$;
 $d = 5 \mu\text{m}$; $t = 30 \text{ min.}$; alus-
plaat harilik klaas + SnO_2 .



Foto 30. 600°C juures
kuumutatud fosfoorikiht:
 $C_{\text{PbCl}_2} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ g/g } \text{ЭЛ-510}$;
 $d = 1 \mu\text{m}$; $t = 30 \text{ min.}$; alus-
plaat -harilik klaas+ SnO_2 .



Foto 31. 750°C juures
kuumutatud fosfoorikiht:
 $C_{\text{PbCl}_2} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ g/g } \text{ЭЛ-510}$;
 $d = 1 \mu\text{m}$; $t = 30 \text{ min.}$; alus-
plaat -S48-3+ SnO_2 .

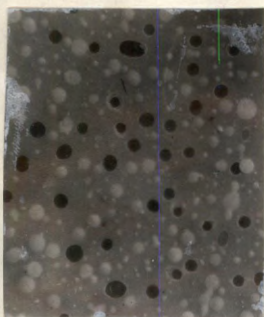


Foto 32. 600°C juures
kuumutatud fosfoorikiht:
 $C_{\text{PbCl}_2} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ g/g } \text{ЭЛ-510}$;
 $d = 2,5 \mu\text{m}$; $t = 30 \text{ min.}$; alus-
plaat -harilik klaas+ SnO_2 .



Foto 33. 750°C juures
kuumutatud fosfoorikiht:
 $C_{\text{PbCl}_2} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ g/g } \text{ЭЛ-510}$;
 $d = 2,5 \mu\text{m}$; $t = 30 \text{ min.}$;
alusplaat -S48-3+ SnO_2 .

$ZnCl_2$ ja $PbCl_2$ on kergestilenduvad ained ning põhjustavad arvatavasti mullide tekkimise. Tähekesed on aga arvatavasti PBS kristallikeste kogumikud.

Erinevatel temperatuuridel kuumutatud kihtide võrdlemisel ilmnes, et $700-750^{\circ}C$ juures kuumutatud kihtide kvaliteet on parem $550-650^{\circ}C$ juures kuumutatud kihtide kvaliteedist (võrdle fotosid 30 ja 31 ning 32 ja 33). Seda täheldati muuseas ka $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ -ga tehtud katsetel. Samuti ilmnes, et õhemate kihtide kvaliteet on parem kui paksematel kihtidel (võrdle fotosid 30 ja 32 ning 31 ja 33).

SnO_2 kihi takistuste mõõtmine näitas, et $PbCl_2$ olemasolu kihis põhjustab SnO_2 kihi takistuse suurenemise kuumutamisel. SiO_2 ja fosfoorikihiga kaetud SnO_2 kihi takistus suurenes kuumutamise tõttu umbes sama palju kui fosfoorikihiga kaetud SnO_2 kihi takistus.

§ 6. KATSED LUMINOFOORIDEGA nr.1, nr.2,
nr.5 ja nr.8.

Eelnevate katsetega tehti kindlaks, et intensiivselt foto- ja elektroluminestseerivate fosfoorikihtide saamiseks madalatel kuumutamistemperatuuridel on vaja, et fosfoorikiht sisaldaks tunduvalt rohkem vaske ja kloori kui 3A-510. Et vabaneda aktivaatorite aurustamisest, valmistati meie laboratooriumis rida tunduvalt suurema aktivaatori ja kaasaktivaatori sisalduvusega luminofoore kui seda on 3A-510. Käesolevas töös kasutati neist luminofoore Nr.1, Nr.2, Nr.5 ja Nr.8.

Fosfoorikihtide saamiseks aurustati 250-500 mg luminofoori, kusjuures tiigli ja alusplaatide vaheline kaugus oli 9 cm. Kihte kuumutati inertses gaasis 600-750°C juures 30 minutit.

Luminofoorist Nr.1 valmistatud fosfoorikihtidel esines pärast kuumutamist fotoluminestsents, mille intensiivsus oli 1-5.

Mõnedel kihtidel täheldati ka rohelist elektroluminestsentsi.

Luminofoorist Nr.2, mille Pb sisalduvus on 10 korda suurem, kui luminofooril Nr.1, saadi väga tumeda värvusega kihte, mis jäid alusplaadile halvasti kinni. Neil fosfoorikihtidel esines ainult väga nõrk fotoluminestsents.

Luminofooride Nr.5 ja Nr.8 aurustamisel saadud kihtide võrdlemine pärast kuumutamist näitas, et parema foto- ja elektroluminestsentsi andis luminofoor Nr.8, mis sisaldas suhteliselt palju kloori.

§ 7. KATSETULEMUSTE ANALÜÜS.

Käesolevas töös saadi kõige intensiivsemalt foto- ja elektroluminestseerivaid fosfoorikihte katsetel, kus $\text{Э}\Lambda$ -510 ja vase aurustamisel saadud kihte kuumutati HCl ja inertse gaasi segus.

Nii saadi sublimatefosfoore, mille fotoluminestsentsi intensiivsus moodustas maksimaalselt 3/10 aurustamiseks kasutatud lähteluminofoori $\text{Э}\Lambda$ -510 fotoluminestsentsi inten-

siivsusest.

Võrreldes seda tulemust kirjanduses toodud andmetega võib väita, et see ei ole halb tulemus. Koller ja Coghill [2] said näiteks kaheastmelist meetodit kasutades fotoluminestseerivaid kihte, mille heledus oli 1/10 - 1/5 aurustamiseks kasutatud lähteluminofooride heledusest.

Tunduvalt halvemad on käesolevas töös saadud tulemused elektroluminesttsentsi kohta.

Parima SEL-kondensaatori heledus oli 3 nitti ($U=5 \cdot 10^4$ v/cm, $f = 10$ kHz). Võrreldes seda heledust kirjanduses esitatud tulemustega (vt. sissejuhatus) võib öelda, et see heledus on väga väike.

Väike heledus oli tingitud sellest, et fosfoorikihid olid halva kvaliteediga. Seetõttu sai elektroluminesttsentsi ergastamiseks kasutada ainult väga madalat pinget, sest kõrgema pinge korral kondensaatorid lühistusid.

Teiseks põhjuseks, miks ei saadud suure heledusega elektroluminestseerivaid sublimaatfosfoore, oli katsete halb reprodutseeritavus.

Katsete halva reprodutseeritavuse põhjustasid järgmised asjaolud:

1) Kasutatud juhtivate klaaside SnO_2 kihi omadused olid muutlikud.

2) Ainete aurustamine toimus suhteliselt halvast ning muutavas vaakuumis.

3) Puudusid vahendid aktivaatorit sisaldavate ühendite aurustamisrežiimi täpseks kontrollimiseks.

4) HCl ja inertse gaasi segu ning kloori ja inertse

gaasi segu valmistamise ja doseerimise süsteemid ei võimaldanud HCl ja kloori doseerimist teostada küllaldase täpsusega.

5) Puudusid vahendid kuumutamiskeskonna lisandite (hapnik, veeaur jt.) kontsentratsiooni täpselt määramiseks ja reguleerimiseks.

Kokkuvõttes võib öelda, et käesolevas töös kasutatud aparaat ei võimaldanud roheliselt elektroluminestseerivate fosfoorikihtide reprodutseerimist.

Mis puutub fotoluminestsentsisse, siis fotoluminestsentsi reprodutseeritavus oli tunduvalt parem kui elektroluminestsentsi reprodutseeritavus. See on tingitud sellest, et fotoluminestsents ei ole nii tundlik katsetingimuste muutuste suhtes kui elektroluminestsents.

Võrreldes omavahel töös teostatud katseid reprodutseeritavuse seisukohalt võib öelda, et kõige kergemini reprodutseeritavad olid need katsed, kus aurustati luminofoori ja kuumutati aurustamisel saadud kihte inertses gaasis. Kõige halvemini reprodutseeritavateks katseteks olid need, kus aurustati Zn-510 ja vaske ning kuumutati aurustamisel saadud kihte HCl ja inertse gaasi või kloori ja inertse gaasi segus.

Zn-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ga tehtud katsete puhul ilmsid suured erinevused katsetulemustes. Seetõttu, et $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ga aurustamine on väga halvasti reprodutseeritav.

Zn-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aurustamisel saadi kõrgemalt fotoluminestseerivaid fosfoorikihte kui Zn-510 ja vase aurustamisel. Paremini helenduvate kihtide fotoluminestsentsi intensiivsus oli neil katsetel 8. Helenduse maksimaalne intensiivsus oli neil kihtidel väiksem, kui vasega valmistatud

kihtidel, kuid fotoluminestsents esines kõige suuremate CuCl_2 kontsentratsioonide korral juba 500°C juures kuumutatud kihtidel. Vasega tehtud katsete puhul oli madalaimaks kuumutamise temperatuuriks, mille juures sai veel helenduvaid kihte, 600°C , kusjuures kihtide paksus oli enamikel juhtudel $2 - 4 \mu\text{m}$.

Kahjuks ei varieeritud $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ga teostatud katsetel kihi paksust. Kõikide valmistatud kihtide paksus oli $1 \mu\text{m}$.

Sn-510 ning Sn-510 ja PbCl_2 -ga katsetades ilmes aga, et 30 minutilise kuumutamisaaja puhul on paksematel ($4-5 \mu\text{m}$) kihtidel fotoluminestsents intensiivsem ning esineb tunduvalt madalamate kuumutamistemperatuuride korral kui õhematel kihtidel.

Arvestades seda tulemust võib arvata, et Sn-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aurustamisel saadud kihtidel võib esineda intensiivne fotoluminestsents pärast inertses gaasis 500°C juures kuumutamist.

Sn-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aurustamisel saadud fosfoorikihtide kvaliteet oli $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suurte kontsentratsioonide korral pärast kuumutamist väga halb. Kui Sn-510 ja vase aurustamisel saadud fosfoorikihi halva kvaliteedi põhjustasid HCl ja inertse gaasi segus kuumutamisel keemilised reaktsioonid SnO_2 kihi ja fosfoorikihi vahel, siis antud juhul põhjustas fosfoorikihi halva kvaliteedi CuCl_2 vahekihi olemasolu fosfoorikihis.

Kui valmistada aurustamisel kiht, milles CuCl_2 on ühtlaselt jaotatud kogu kihi ulatuses, siis sellise fosfoorikihi kvaliteet oleks arvatavasti tunduvalt parem kui käes-

olevas töös saadud fosfoorikihtidel. Selleks tuleks aurustada Zn-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ samaaegselt kahest erinevast tiiglist. Käesolevas töös seda ei tehtud, sest vaakuumseadmel

YBP-2 ei saa kahte ainet samaaegselt aurustada. Zn-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ segu aurustamine ühest tiiglist ei andnud aga kvaliteedilt paremaid kihte kui Zn-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aurustamine eraldi tiiglitest.

Antud töö ~~teostatud~~ katsetulemuste põhjal võib öelda, et Zn-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aurustamisel saadud kihte argoonis kuumutades ei ole võimalik saada intensiivselt elektroluminestseerivaid sublimatefosfoore.

Zn-510 ja PbCl_2 aurustamisel saadud kihtidest esines argoonis 30 minutit toimiva kuumutamise korral intensiivsem fotoluminestsents (12) $5\ \mu\text{m}$ paksusega kõige suurema PbCl_2 kontsentratsiooniga kihtidel. Kui PbCl_2 sisaldavaid kihte kuumutada aga hapnikku sisaldavas keskkonnas, siis võib saada veelgi intensiivsemalt fotoluminestseerivaid fosfoorikihte (20).

Teostatud katsete põhjal võib väita, et Zn-510 ja PbCl_2 aurustamisel ei ole võimalik saada elektroluminestseerivaid fosfoorikihte, kui kihte kuumutatakse argoonis.

Seda, et U.Soha sai siniselt elektroluminestseerivaid sublimatefosfoore 500 mg Zn-510 ja 100 mg PbCl_2 aurustamisel (vt.lk. 7) võib seletada sellega, et ta kuumutas fosfoorikihte lämmastikus, mille hapnikusisalduvus on tunduvalt suurem kui argoonil.

Samuti selgus, et ta teostas vaheldumisi kuumutamisi

lämmastikus ning HCl ja lämmastiku segus, kusjuures lämmastikus kuumutamise korral ta kasutas sama kvartstoru ja sama kummist ühendusvoolikut gaasi kvartstorru juhtimiseks, mida HCl ja inertsegaasi segus kuumutamise korralgi. Käesoleva töö käigus tehti kindlaks, et sellisel juhul on lämmastikus kuumutamisel saadud katsetulemused ebaõiged, sest tegelikult toimub kuumutamine HCl ja lämmastiku segus. Pärast suure HCl kontsentratsiooniga HCl ja inertse gaasi segu kasutamist on kvartstoru ja kummivooliku seintele adsorbeerunud HCl hulk väga suur. See ^{HCl} avaldab mõju katsetulemustele mitmel järgneval lämmastikus kuumutamisel.

HCl olemasoluga kuumutamiskeskkonnas võib seletada ka teisi U.Soha ja käesoleva töö tulemuste lahkuminekuid. U.Soha väidab näiteks, et roheliselt elektroluminestseerivaid sublimaatsfosfoore saab 500 mg $\Theta\Lambda$ -510 ja 1-8 mg vase aurustamisel saadud kihtide kuumutamisel. Lämmastikus 600°C juures. Käesolevas töös tehti kindlaks, et $\Theta\Lambda$ -510 ja vase aurustamisel saadud kihid elektroluminestseerivad tõesti, kuid mitte pärast lämmastikus, vaid pärast lämmastiku ja HCl segus kuumutamist, kusjuures kuumutamistemperatuur peab olema kõrgem kui 600°C .

Teostatud katsete põhjal võib öelda, et kõige lihtsam on saada foto- ja elektroluminestseerivaid fosfoorikihte, kui aurustada valmis luminofoori ja kuumutada aurustamisel saadud kihte inertses gaasis.

Kloriidide fosfoorikihti sisse viimine aurustamisprotsessis selliselt, nagu seda tehti käesolevas töös, põhjustab

fosfoorikihtide halva kvaliteedi ning ei ole seetõttu perspektiivne.

Kui on vajalik viia luminofoori aurustamisel saadud kihti täiendavalt kloori, siis tuleb seda teha luminofoori ja kloori sisaldava ühendi samaaegse aurustamise või kloori sisaldavas keskkonnas kuumutamise teel.

Kirjanduse andmeil [2], [16] toimub ZnS fosfooride kuumutamine HCl ja H₂S segus vahekorraga 1:10 - 1:1.

H₂S mõjul SnO₂ kiht hävib. Seetõttu kuumutati käesolevas töös ЭА-510 ja vase aurustamisel saadud kihte HCl ja inertse gaasi segus. Selgus, et sellisel juhul peab gaasisegu HCl sisaldavus olema tunduvalt väiksem kui HCl ja H₂S segu kasutamisel.

Kuna väikeste HCl kontsentratsioonide doseerimine on tülikas ja ebatäpne, siis tuleb kuumutamisele HCl ja inertse gaasi segus eelistada kuumutamist HCl ja H₂S segus. Sel juhul tuleb kasutada muidugi mingist muust ainest juhtivat kihti või kaitsekihti SnO₂ ja fosfoorikihi vahel.

KOKKUVÖTE.

Käesolevas töös uuriti roheliselt foto- ja elektroluminestseerivate sublimaatsfosfooride saamise võimalusi.

Tehti kindlaks, et fosfoorikihtidel, mis saadakse elektroluminofoori ЭЛ-510 aurustamisel, esineb pärast kuumutamist inertses gaasis $680-750^{\circ}\text{C}$ juures fotoluminestsents.

Elektroluminestseerivaid ja intensiivselt fotoluminestseerivaid fosfoorikihte saab, kui ЭЛ-510 ja vase aurustamisel saadud kihte kuumutada HCl ja inertse gaasi või kloori ja inertse gaasi segus.

Intensiivselt fotoluminestseerivad samuti ЭЛ-510 ja $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aurustamisel saadud fosfoorikihid, kui neid kuumutada inertses gaasis $600-675^{\circ}\text{C}$ juures, ning ЭЛ-510 ja PbCl_2 aurustamisel saadud kihid, kui neid kuumutada hapnikku sisaldavas keskkonnas $550-750^{\circ}\text{C}$ juures.

Luminofooridest Nr.1, Nr.5 ja Nr.8 võib valmistada elektroluminestseerivaid fosfoorikihte.

Juhtiva klaasi kuumutamine inertses gaasis temperatuuril, mis on lähedane klaasi pehmenemise temperatuurile, põhjustab SnO_2 kihi juhtivuse vähenemise.

Alates temperatuurist 550°C põhjustab fosfoorikihi ja SnO_2 kihi vaheline vastastikune toime kuumutamisel SnO_2 kihi juhtivuse muutuse ja defektide tekkimise fosfoorikihis.

Kuumutamisel HCl ja inertse gaasi segus toimub SnO_2

kihi hävimine keemiliste reaktsioonide käigus.

Kuumutamisel $550-750^{\circ}\text{C}$ juures SiO kiht reageerib fosfoorikihiga, mille tõttu SnO_2 kihi juhtivus väheneb.

Lõpetades tänan oma juhendajat vanemõpetajat A. Haava pideva tähelepanu, asjalike õpetuste ja nõuannete eest. Ühtlasi tänan ka kõiki teisi Eksperimentaalfüüsika kateedri töötajaid, kes abistasid mind käesolevas töös.

Tartu, 12. detsembril 1964. a.

J. Elmelo.

Резюме.

Целью настоящей дипломной работы являлось изучение возможностей приготовления фото- и электролюминесцирующих сублимат-фосфоров с зеленым свечением.

Исходным веществом для приготовления фосфоров служил в основном электролюминофор ЭЛ-510. Метод получения фосфора состоял в последовательном испарении в вакууме ЭЛ-510 и активатора, с последующей термической обработкой образца.

В работе показано, что электролюминесцирующие и ярко фотолуминесцирующие фосфоры можно получить после прокалывания сублимированных пленок из электролюминофора ЭЛ-510 с добавочным количеством меди в атмосфере инертного газа + HCl . Яркие фотолуминесцируют также слои, полученные возгонкой ЭЛ-510 и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, если их прокалывать в атмосфере инертного газа и слои, полученные возгонкой ЭЛ-510 и PbCl_2 , если их прокалывать в атмосфере, содержащей кислород.

Kasutatud kirjandus.

1. U. Soha, Sublimeeritud ZnS elektroluminofoorid, Diplomitõõ, Tartu, 1963.
2. L. Koller, H. Coghill, J. Electroch.Soc., 107, 973, 1960.
3. C. Feldman, M. O'Hara, JOSA, 47, 300, 1957.
4. F. Studer, D. Cusano, JOSA, 45, 493, 1955.
5. А.Ф. Малышева, X. Ёнги, Труды ИФА АН ЭССР, № 17, 105, 1961.
6. Я.М. Зеликин, ПТЭ, № 2, 130, 1962 .
7. В.И. Долгополов и др., Светотехника, № 11, 24, 1962.
8. В.В. Голубец, Материалы УП совещания по люминесценции, Тарту, 1959, стр. 353.
9. Ф.И. Коломойцев и др., Опт. и спектр., 15, 89, 1963.
10. Н.А. Власенко, Материалы УП Совещания по люминесценции, Тарту, 1959, стр. 365.
11. Н.А. Власенко, Ю.А. Попков, Опт. и спектр., 8, 81, 1960.
12. Н.А. Власенко, Е.Н. Павлова, Опт. и спектр., 13, 550, 1962.
13. Н.А. Власенко, Автореферат канд. диссер., Харьков, 1960.
14. К.В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, Москва, 1954 .
15. W. Thornton, J. Appl. Phys., 30, 123, 1959.
16. О.Н. Казанкин и др., Материалы УП Совещания по люминесценции , Тарту, 1959, стр. 270.
17. N.L. Glinka, Üldine keemia, Eesti Riiklik Kirjastus, Tallinn, 1959.
18. Ф.Д. Клемент, Опт. и спектр., 1, 571, 1956.
19. Е.Н. Павлова, И.К. Шклярский, Сборник статей I, 1963, стр. 261.

20. А.А. Бундель, А.И. Русанова, Материалы У Сопещания по люминесценции, Тарту, 1957, стр. 30.
21. Ф.Д. Клемент, А.Ф. Малышева, И.Л. Ильева, Труды ИФА АН ЭССР, № 6, 193, 1957 .
22. Никаидо Ясунори, Фурукоси Мицуо, Симада Кэйхо , "Дэнки цусин гаккай дзасси", J. Inst. Electr. Commun. Engis Japan, 45, nr.7, 887, 1962.
23. Е.И. Блажнова, Г.А. Круглова, Материалы УП Сопещания по люминесценции, Тарту, 1959, стр. 373.
24. А. Fischer, Н. Moss, J. Appl. Phys., 34, 2112, 1963.
25. Л. Холланд, Нанесение тонких пленок в вакууме, Госэнергоиздат, Москва-Ленинград, 1963 .
26. К. Друмеллер, Современная вакуумная техника, Издательство иностранной литературы, Москва, 1963 .
27. Tehase "Krasnõi Himik" andmed ЭЛ-510 valmistamise metoodika kohta.
28. Б.В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, Москва, 1954 .
29. И.Ф. Тигане, ФТТ (в печати).
30. Отчет о выполнении работы по дополнению к договору № 12, ТГУ кафедра экспериментальной физики, Тарту, 1964.

SISUKORD.

	lk.
Sissejuhatus	1
I peatükk. Lähtematerjalid ja aparatuur.	
Sublimatelektroluminesentskondensaatorite valmistamise ja uurimise meetodika	8
§ 1. Alusplaat	9
1° Juhtivate SnO ₂ kihtide valmistamine	10
2° SiO ja SiO ₂ kihtide valmistamine	12
§ 2. Fosfoor	15
1° Lähteained sublimatefosfooride valmistamiseks	15
2° Aurustamine	17
a) ЭА-510 aurustamine	17
b) Aktivaatoreid sisaldavate ainete aurustamine	21
3° Kuumutamine	23
§ 3. Elektrood ning kaitsekiht	29
§ 4. Sublimatefosfooride uurimiseks kasutatud aparatuur ja uurimise meetodika	32
§ 5. Ohutustehnikast	34
II peatükk. Teostatud katsed ja nende analüüs	35
§ 1. Katsed alusplaadiga	35
1° Ioonpommitamine	35
2° Juhtivate klaaside kuumutamine mitme- sugustes keskkondades	36

3 ^o SiO ja SiO ₂ kihtide valmistamine ning SnO ₂ +SiO kihtide kuumutamine inertses gaasis	40
§ 2. Katsed elektroluminofooriga ЭА-510	43
§ 3. Katsed ЭА-510 ja vasega	50
1 ^o ЭА-510 ja vase aurustamisel saadud fosfoorikihtide foto- ja elektro- luminescents	50
2 ^o Fosfoorikihtide kvaliteet	61
§ 4. Katsed ЭА-510 ja CuCl ₂ .2H ₂ O	67
§ 5 Katsed ЭА-510 ja PbCl ₂	81
§ 6 Katsed luminofooridega Nr.1, Nr.2, Nr.5 ja Nr.8	87
§ 7 Katsetulemuste analüüs	88
Kokkuvõte	95
Kasutatud kirjandus	97