

Tartu Riiklik Ülikool

Eksperimentaalfüüsika kateeder

Sublimeeritud ZnS elektroluminofoorid

Diplomitöö

Töö teostaja: füüsika osak. V

kursuse üliõp. U. S o h a

Juhendaja: v.-õp. A. H a a v

Tartu 1963

Sisukord

I peatükk. Sissejuhatus

- 1. Sissejuhatus lk. 3
- 2. Ülevaade kirjandusest 4

II peatükk. Eksperimentaalne osa

- 1. Alusplaat 8
- 2. Fosfoor 13
- 3. Elektroodid 20

III peatükk. Katsetulemuste analüüs

- 1. Katsete tulemused 23
- 2. Katsete reprodutseeritavus 28
- 3. Ohutustehnikast 30
- 4. Kokkuvõte 31
- Kasutatud kirjandus 32

I peatükk

Sissejuhatus.

1. Sissejuhatus.

Elektroluminestsentsi all mõistetakse teatud ainete (elektroluminofooride) elektriväljaga ergastamisel saadavat elektromagnetilist kiirgust. Lainepikkuse järgi kuulub see kiirgus spektri nähtavasse ja infrapunasesse piirkonda.

Elektroluminestsentsi tekkimise mehhanismi seletamiseks puudub veel üldtunnustatud teooria. Kõige rohkem levinenud oletuse järgi põhjustab ergastav elektriväli fosfooris leiduvate kiirgustsentrite ioniseerimise, seega ka polarisatsiooni välja tekke. Ergastava elektrivälja tugevuse vähenemisel fosfooris eksisteeriv polarisatsiooni väli tingib elektronide tagasipöördumise ioniseeritud kiirgustsentritesse ja nende rekombineerumise. Rekombineerumisega kaasneb valguse kvantide kiirgumine.

Elektroluminestsentsi rakendusviise on palju. Kuna tege mist on elektriväljaga ergastamisel ilmneva nähtusega, siis valmistatakse teaduslikuks uurimiseks ja praktiliseks kasutamiseks nn. elektroluminestsentskondensaatoreid. Elektroluminestsentskondensaator (edaspidi EL-kondensaator) erineb tavalisest kondensaatorist selle poolest, et dielektrikut asendab elektroluminofoori kiht ja üks elektrood on läbipaistev. Läbipaistev peab elektrood olema selleks, et elektriväljaga ergastamisel elektroluminofooris tekkiv kiirgus välja pääseks.

Elektroluminestsentskondensaatoreid, olenevalt nende

konstruktsioonist, kasutatakse eriotstarbeliste valgustitena, valguse võimendajais ning muundajais jm. Nende valmistamisel kasutatavate materjalide ning valmistamismeetodite täiustamisel võivad EL-kondensaatorid hakata konkureerima seni kasutatavate valgustitega real kasutusaladel, näiteks signaliseerimisseadmes. Seejuures on EL-kondensaatorite eeliseks nende ökonoomsus, suurtes piirides varieeritav heledus, töökindlus jne.

Käesolevas töös on püütud välja töötada elektroluminestsentskondensaatorite valmistamise metoodika fosforikihi^o pealekandmisega vaakuumaurustamise teel.

2. Ülevaade kirjandusest.

Elektroluminestsentskondensaatorite omadused sõltuvad nende valmistamisel kasutatud materjalidest ja valmistamise viisist. Jättes EL-kondensaatorite valmistamiseks kasutatavate materjalide küsimuse esialgu lahtiseks, vaatleme järgnevalt lähemalt valmistamismeetodeid.

EL-kondensaatorite kiirgusspektri koosseisu ning heleduse määrab eeskätt kasutatav fosfoor. Mugavam on töötada kondensaatoriga, mille fosfoorikiht on kindlas mehhaanilises ning elektrilises kontaktis elektrodidega. Fosfoori kandmiseks alusplaadile, mis on üheks elektrodiks, võib kasutada fosfoori pihustamist koos siduva ainega, sadestamist ja sublimeerimist.

Pihustamise ja sadestamise eeliseks sublimeerimisega võrreldes on tehnoloogia lihtsus ja võimalus töötada valmis fosfooridega. Dolgopolovi jt. (1) järgi küünib fosfoori pi-

hustamisega valmistatud EL-kondensaatori heledus ergastamisel 100 V pingega 5 kHz sagedusel²² 50 nitini. Pihustamisega valmistatud kihtide puuduseks on nende teralisus ja teatud ebaühtlus. Thorntoni järgi (2) sõltub valguse saagis nii fosfoori teralisusest kui ka fosfoorikihi paksusest. On ilmne, et sublimaatsfosfooride võimalused on siin märksa avaramad: kihi paksus on aurustatavate ainete hulga, sublimeerimisaja jne. muutmisega varieeritav mikroni murdosast mitmekümne mikronini (3). Sublimeeritud kihid on väga ühtlased ning peeneteralised. Näiteks õnnestus Zelikinil (10) $H_2 + HCl$ keskkonnas sublimeerida fosfoor, mille eraldusvõime oli 150 joont mm kohta. Sublimaatsfosfooride elektroluminestsentsi heleduse kohta leidub andmeid Vlasenko ja Popkovi, Thorntoni jt. töödes. Vlasenko ja Popkovi (4) $ZnS \cdot Mn$ sublimaatsfosfooride baasil valmistatud EL-kondensaatorite heledus küündis 200 nitini ($V = 4 \cdot 10^5$ V/cm, $f = 3$ kHz). Thorntoni poolt (5) $ZnS \cdot Cu$ fosfooride sublimeerimisega valmistatud EL-kondensaatorite heledus ulatus ca 300 nitini ($V = 100$ V, $f = 10$ kHz).

Toodud andmeist selgub, et eeliseid on mõlemal meetodil ning seni avaldatud andmete põhjal ei saa kumbagi kõigiti paremaks pidada. Perspektiivsem tundub olevat sublimeerimine, igatahes on ta kõige rohkem huvipakkuv nii suhteliselt vähema läbiuurituse kui ka fosfoori koosseisu ja valmistamistingimuste varieerimisvõimaluste rohkuse poolest.

Sublimaatsfosfooride valmistamise meetodeid on mitu. Cu-

²² Ergastamise tingimused märgime edaspidi sulgudes. Näiteks ($V = 100$ V, $f = 5$ kHz).

sano ja Studeri (6) meetod seisneb sublimeeritavate ainete reageerimises gaasilises faasis reaktsiooni käiguks piisaval temperatuuril. Reaktsiooni käigus saadav fosfoor sadestub alusplaadile. Malóševa ja Jógi (7) ning Kolleri ja Coghilli (8) artikleis on käsitletud sublimatefosfooride valmistamist aurustamisega vaakuumis või sobivalt valitud gaasides kas toatemperatuuril olevale või kuumutatavale alusele. Malóševa järgi saadakse $ZnS \cdot Cu$ sublimatefosfooride valmistamisel intensiivset fotoluminestsentsi omavad fosfoorid lähteainete aurustamisega vaakuumis või vesiniku atmosfääris kuumale (kuni $650^{\circ}C$) alusele. Fosfoorikihile aurustatakse peale $BaCl_2$ kiht. Seejärel kuumutatakse preparaati vaakuumis $600-650^{\circ}C$ temperatuuril ca 15 minuti jooksul.

Koller ja Coghill soovivad kaheastmelist protsessi sublimatefosfooride valmistamiseks. Lähteained, näiteks ZnS ja Cu , sublimeeritakse külmale alusele. Sellele järgneb kuumutamine H_2S ning HCl segust 10:1 vahekorras koosnevas atmosfääris $650^{\circ}C$ temperatuuril 30 min. jooksul. Toodud kaheastmelist protsessi on kirjeldatud ka Feldmani ja O'Hara töös (9). Thornton (5) kasutas seda meetodit eespool kirjeldatud EL-kondensaatorite valmistamisel.

Kaheastmelise protsessi kasuks võib öelda, et see on tehniliselt lihtsam meetod kui aurustamine kuumale alusele. Sublimeerimisel kuumale alusele tuleb aluse temperatuuri tõusmisega üha rohkem ilmsiks aurustatava aine osakeste pörkumine aluse pinnalt. See on arvatavasti tingitud viimase molekulide soojuslikust võnkumisest. Aluse temperatuuril, mis tagaks aktivaatori difundeerumise põhiaine võresse aurustamise kestel,

muutub pörkumine aluselt väga oluliseks. Märkimisväärse fosfoorikihi saamiseks tuleb tõsta vaakuumkupli temperatuuri umbes sama kõrgele kui aluse temperatuuri (8). Vaakuumkupli punnemisohu vältimiseks vajatakse niisiis kvartskuplit. Kvartsi kalliduse tõttu pole see meetod vastuvõetav.

Käesolevas töös on kasutatud vaakuumaurustamise meetodit. Aurustamine toimub külmale alusele. Fosfoori formeerimiseks kuumutatakse saadud kihte õhus ja mitmesuguste gaaside keskkonnas.

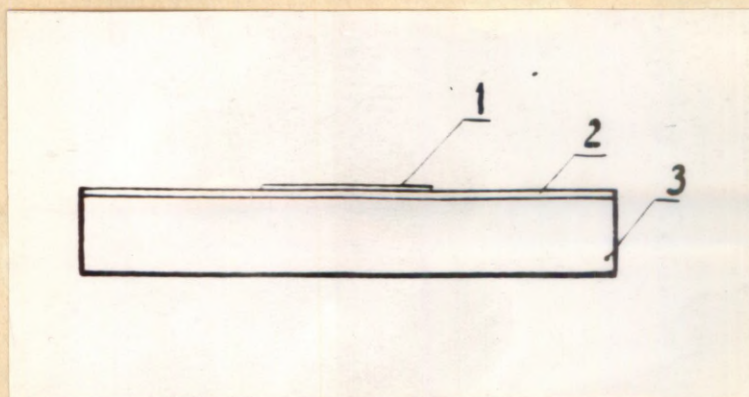
Feldmani ja O'Hara töös (9) juhitakse tähelepanu olulisele detailile kaheastmelise protsessi kasutamisel. Viimane pole mõeldav kuumutamiseteta (vt. II peatükk). Kuumutamisel muutub oluliseks aluse materjali õige valik. Aluse madal pehmenemise temperatuur võib põhjustada ebasoovitavate lisandite sattumise fosfoori koosseisu. Aluse ebasobiv joonpaisumise koefitsient võib põhjustada fosfoorikihtide lahtituleku. Samas artiklis rõhutatakse aluse piinliku puhtuse vajadust.

II peatükk

Eksperimentaalne osa

1. Alusplaat.

Elektroluminesentskondensaatori läbilõige on toodud joonisel 1.



Joonis 1. 1 - elektrood, 2 - fosfoor, 3 - alusplaat.

Vaatleme lähemalt EL-kondensaatori koostiselemente. Alustame alusplaadist.

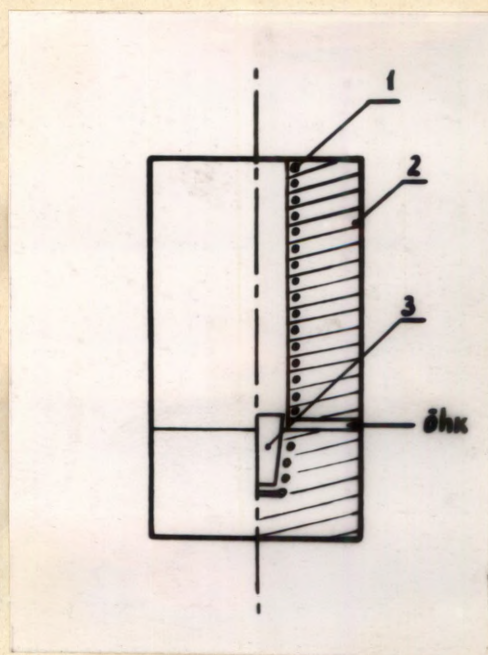
Alusplaat on EL-kondensaatori aluseks ja ühtlasi üheks elektroodiks. Seega nõutakse alusplaadilt elektrijuhtivust ning mehhaanilist tugevust. Alusplaat peab läbi laskma ergastamisel fosfoorikihis tekkiva kiirguse. Fosfoori formeerimisprotsessis teda kuumutatakse. Seega nõutakse alusplaadilt veel läbipaistvust ja termilist vastupidavust.

Sobivaim aluse materjal on klaas, kuna kvarts on kallis ja üldiselt ebasobiva joonpaisumiskoefitsiendiga. Parimal ju-

hul ühtib klaasi joonpaisumiskoeffitsient kasutatava fosfoori omaga (ZnS puhul $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), pehmenemise temperatuur on ca 800°C ja ta omab ruumilist juhtivust. Viimane nõue on põhjendatav klaaside juhtivaks muutmisel tavaliselt kasutatava SnO kihi kalduvusega reageerida mõnede fosfoori kuumutamisel huvi pakkuvate gaasidega (H_2S , HCl).

Taolise klaasi puudumisel võib kasutada teisi. Igal juhul on nõutav kasutatava klaasi kõrge pehmenemise temperatuur, et vältida võimalike lisandite sattumist fosfoori koosseisu preparaatide kuumutamisel.

Käesolevas töös on kasutatud tehases juhtiva kihiga kaetud 3 mm aknaklaasi ja fotoplaate. Viimaste katmine juhtiva kihiga toimus kohapeal joonisel 2 kujutatud ahju abil.



Joonis 2. Juhtiva klaasi valmistamisel kasutatud ahi.

1 - küttemähis, 2 - ahju korpus, 3 - tiigel SnCl_2 -ga.

Enne juhitava kihiga katmist klaasid puhastati mehhaanilistest lisanditest. Fotoplaatidelt eemaldati emulsioonikiht. Seejärel lõigati nad sobiva suurusega tükkideks ning paigutati 24 tunniks kroomseguusse. Kroomsegu kuumutamine $60-70^{\circ}\text{C}$ lähendas töötlemisaega mitmekordselt. Puhtuse kriteeriumi^K oli klaasitüki märguvus bidestillaadis: ühtlase märguvuse korral võis saavutatud puhtuse astet pidada küllaldaseks. Kroomsegu puhastamiseks loputati klaase korduvalt kraanivees ning keedeti seejärel 2 korda destilleeritud vees ning 2 korda bidestillaadis. Seejärel klaasid kuivatati termostaadis ca 100°C temperatuuril.

Klaaside katmine juhtiva kihiga toimus $\text{SnCl}_2 + \text{NH}_4\text{F}$ (5%) pürolüüsi meetodil ahju ning klaaside ca 400°C temperatuuril. Ühtlasema kihi saamiseks pöörati klaase horisontaaltasandis. Hapniku küllaldane juurdepääs kaetavaile klaasidele tagati ventilaatori abil. Valmistatud alusklaaside läbipaistvus ei jäänud maha tehases valmistatute omast. Võrreldes tehases valmistatutega on meie poolt juhtivaks tehtud klaaside ainsaks puuduseks nende takistuste ebahühtlus: sama suuruse juures olid tehase klaaside takistused 100 oomi piires, meil 50-500 oomi.

Juhtiva kihiga kaetud klaasid puhastati HNO_3 ning bidestillaadiga ja kuivatati termostaadis 100°C juures. Enne aurustamist puhastati klaasid lõplikult ioonpommitamisega.

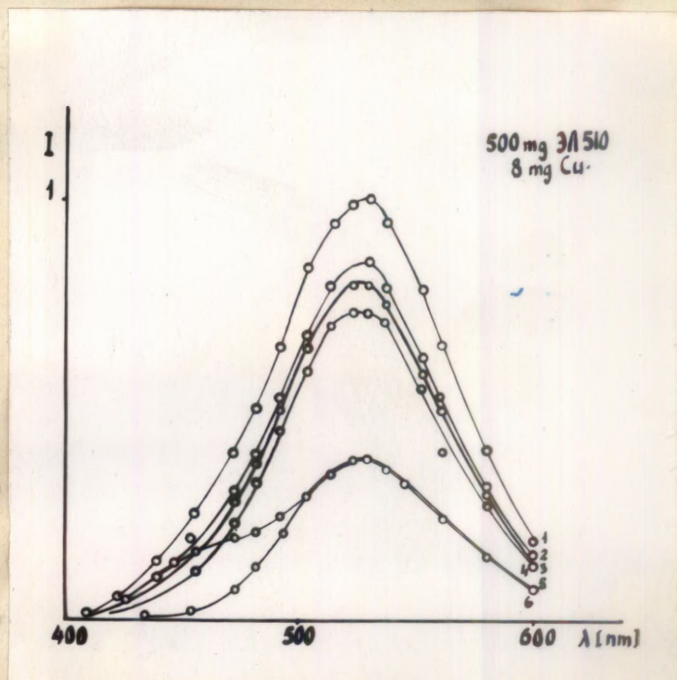
Huumlahendus toimus vaakuumkupli elektroodi külge kinnitatud, magnetiga väljaspoolt pööratava metallraami ning kupli alusplaadi vahel. Lahendusvool oli ca 10-30 mA, pinge 1-5 kV, rõõendus $4 - 2 \cdot 10^{-2}$ torri, pommitamise kestvus ca 15 minutit. Plaatidele aurustamine järgnes vaakuumi vahepeal rikkumata.

Kirjeldatud puhastusmeetod osutus katsetatuist parimaks. Juhul kui alusklaasi ning fosfoori joonpaisumise koefitsiendid suuresti erinevad (2-3 korda), on ta saadud kogemuste põhjal hädavajalik ühtlaste, mehhaaniliselt tugevate fosfoorikihtide valmistamiseks. Seejuures sõltub palju ka kuumutamise keskkonnast, temperatuuri tõstmise kiirusest jne. Kuid sellest lähemalt edaspidi.

Kuna valmistatud sublimatefosfooride keemilist analüüsi ei olnud aja puudusel võimalik teha, siis ei saa vastata küsimusele, millisel määral difundeeruvad aatomid alusest või juhtivast kihist fosfoori. Seega ei saa lõplikult lahendatuks lugeta ka alusklaasi sordi probleemi. Teatud ülevaate saab korraga erinevatele alustele aurustatud, samades tingimustes töödeldud ning mõõdetud fosfooride spektrite võrdlemisel. Spektrid on toodud joonisel 3. Võrdluseks on toodud tehasesaadud juhtivale klaasile sublimeeritud ja võimalikult ühesugustes tingimustes kuumutatud fosfooride spektrid (vt. joonis 4).

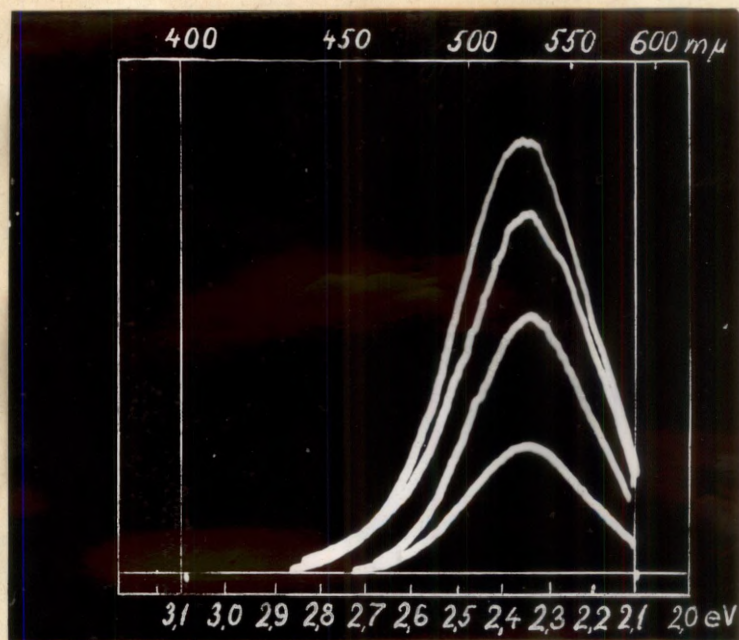
Joonis 3. Erinevatele alustele aurustatud fosfooride kiirgusspektrid.

1 - kvarts, 2 - juhtiva kihiga kaetud kvarts, 3 - fotoplaat, 4 - juhtiva kihiga kaetud fotoplaat, 5 - mittejuhtiv tehasesaadud klaas, 6 - tehasesaadud juhtiv klaas.



Fosfoori valmistamisel aurustati 8 mg Cu 500 mg ЭА-510 kohta. Kuumutamine toimus lämmastikus 600°C juures $\frac{1}{2}$ tunni kestel.

Joonisel 3 toodud spektrid mõeldeti seadmega, mis koosnes monokromaatorist УМ-2 , fotoelektronkordistajast ФЭУ-27 ja võimendajast väljundmõõteriistaga. Ergastamiseks kasutati elavhõbedalampi СВА-120 , millest saadav valgus läbis enne fosfoorile sattumist filtri УФС-2 .



Joonis 4. Samale alusele aurustatud fosfoori spektrid.

Fosfoori valmistamisel aurustati 4 mg Cu 500 mg ЭА-510 kohta. Kuumutamine toimus lämmastikus 600°C temperatuuril $\frac{1}{2}$ tundi. Aluse materjal on kõigil juhtudel sama.

Spektrid mõeldeti automaatspektrograafiga /16/.

Joonis 4 näitab, et katsetulemuste reprodutseeritavus on halb.

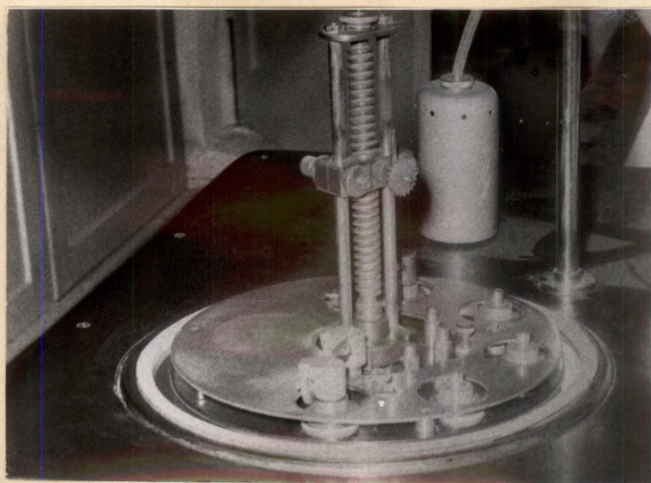
Joonisel 3 asuvad kõverad klaaside pehmenemistemperatuu-

ride järjekorras. Kõrgema pehmenemistemperatuuriga klaasile aurustatud fosfoori heledus on suurem. Kahest samale klaasile aurustatud fosfoorist on heledam see, mis on aurustatud mittejuhtivale klaasile. Graafikuist võib järeldada, et fosfooride heledus sõltub klaasi pehmenemise temperatuurist ja juhtivast kihist, kiirgusspektri kuju aga mitte.

Joonis 4 näitab, et katsetulemuste reprodutseerimisel esinevate raskuste tõttu on kindlate järelduste tegemine ainuüksi joonisel 3 toodud spektrite põhjal enneaegne.

2. Fosfoor.

Aurustamisel kasutati standardset vaakumseadet Y BP-2. Seade võimaldab peale aurustamise ka katoodtolmustamise teostamist. Kaheksa paari sisseviikide, neist viie paari vesijahutusega kontaktide olemasolu võimaldab viie aine järjekust aurustamist. Preparaadihoidja asend on vaakuumi rikkumata muudetav kas horisontaal- või vertikaaltasandis.



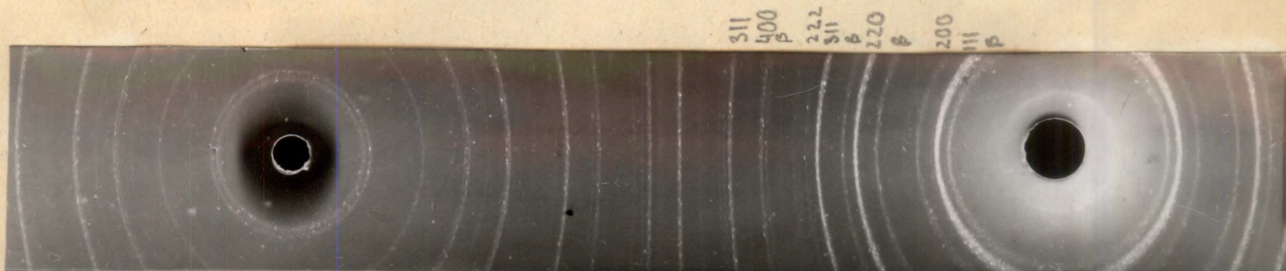
Joonis 5. Vaakumseadme kuplialune osa.

Vaakuumseadme kuplialuse osa foto on toodud joonisel 5. Puudub preparaadihoidja, lihtne metallraam.

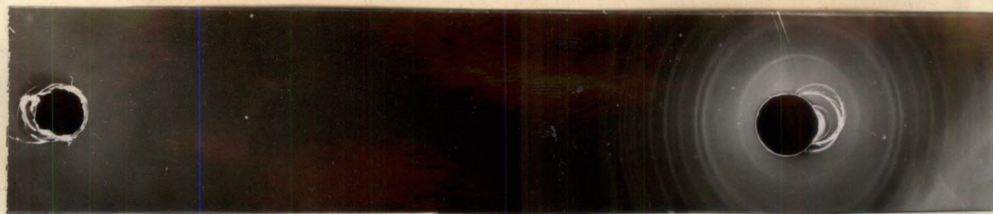
Vaakuumkupli all saadi hõrendus 10^{-4} torri umbes 30 minuti möödumisel difusioonpumba töölepanekust. Hõrendus mõõdeti ionisatsioonmanomeetriga ВМ-3.

Aurustamisel kasutati tehase "Красный Химик" elektroluminofoori ЭЛ-510. Katsetati ka puhta ZnS ja aktivaatoritega.

Joonisel 6 on toodud pulbrilise ЭЛ-510 röntgenogramm. Nagu näha, on tegu kuubilise ZnS-ga. Aktivaator röntgenogrammil ei ilmne.



Joonis 6. Pulbrilise ЭЛ-510 röntgenogramm.



Joonis 7. Külmale alusele sublimeeritud
ЭЛ-510 + PbCl₂ röntgenogramm.



Joonis 8. Külmale alusele sublimeeritud, 600°C temperatuuril lämmastikus 1/2 tunni jooksul kuumutatud $\text{ZnS} + \text{PbCl}_2$ röntgenogramm.

Röntgenogrammide ülesvõtmiseks kaabiti alusplaadilt pisut fosfoori, mis kanti liimi abil kvartsniidile. Eksponeerimise aeg oli umbes 1,5 tundi.

Külmale alusele sublimeeritud fosfoorist tehtud röntgenogrammil ei ilmne ZnS-le iseloomulikke jooni. Järelikult on tegu amorfse ZnS kihiga (joonis 7).

Joonisel 8 on jälle selgesti näha ZnS-le iseloomulikud jooned. Seega fosfoori kuumutamisel ta kristallstruktuur taastub. Röntgenogramm on tehtud külmale alusele sublimeeritud $\text{ZnS} + \text{PbCl}_2$ -st pärast fosfoori kuumutamist lämmastikus 600°C temperatuuril 1/2 tunni jooksul.

Aurustamine toimus tantaallaevukesest. Fosfoori kiiremaks ning ühtlasemaks aurustamiseks jagati laevuke vaheseinaga kaheks ning pulbrisse torgati augud.

Korraga aurustati 500 mg ZnS . Laevukese ja aluse vaheline ^{kaugus} ~~temperatuur~~ oli 9-10 cm.

Teades pulbrilise ZnS erikaalu ning fosfoorikihi kaalu on saadud kihi paksus ligikaudu hinnatav. Arvutuste järgi on

ta mikromeetri suurusjärgus.

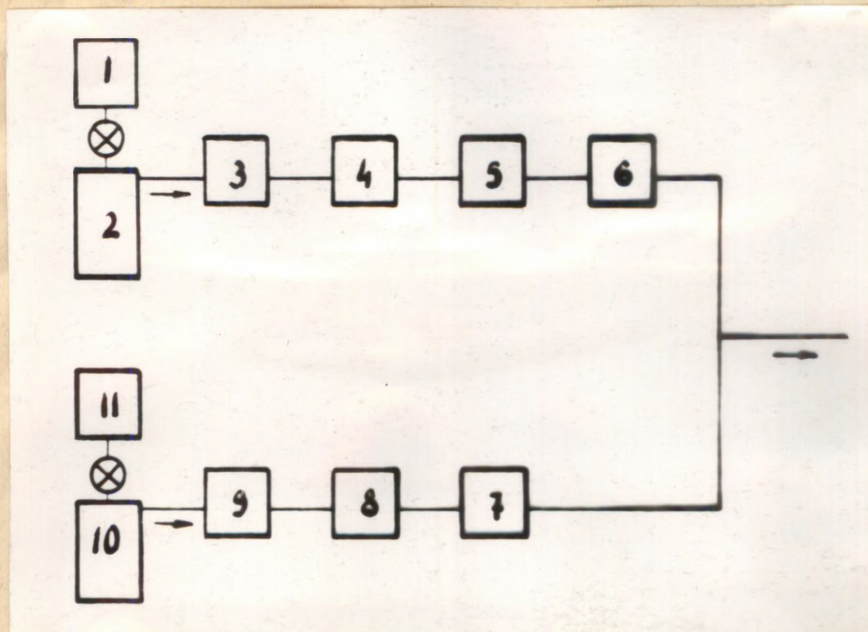
Suuremate fosfoorikoguste aurustamisega saadakse paksemad kihid. Thorntoni (5) järgi on tõenäoline teatud optimaalse kihipaksuse olemasolu. Käesolevas töös selle küsimusega lähemalt ei tegeldud, kuna kasutatud alusklaasile jäid paksemad fosfoorikihid õige halvasti kinni.

Laevukese temperatuur aurustamise ajal mõõdeti optilise püromeetriga. Kui laevukese temperatuur oli 1100°C , siis 500 mg Al-510 aurustamiseks kulus umbes pool tundi.

Preparaatide kuumutamisel kasutati ahju ЛЭТ040/500 . Preparaadid paigutati suletud otsaga kvartstorusse. Toru teine ots suleti kummkorgiga, millest viisid läbi kvartstorud gaaside sisse- ja väljajuhtimiseks. Kuumutamistemperatuuri mõõdeti kvartstoru otsa vastu surutud termopaariga $\Gamma\text{p-XA}$.

Kuumutamine toimus õhus, lämmastikus, H_2S ja HCl segus omavahel ja inertsete gaasidega. Lämmastik saadi balloonest. H_2S ja HCl tootmiseks, kuivatamiseks ja doseerimiseks kasutatud seadme skeem on toodud joonisel 9.

HCl saadi kontsentreeritud väävelhappe reageerimisel kontsentreeritud soolhappega. Reaktsiooni käigus eralduv kloorvesinik juhiti gaasi rõhu stabiliseerimiseks manostaati (9) ja sealt reomeetrisse (8). Reomeeter oli kalibreeritud vastava gaasi voolu kiiruse määramiseks. Reomeetrist juhiti HCl läbi kuivatamiseks ettenähtud kontsentreeritud väävelhappega täidetud klaasõu (7) kuumutatavasse kvartstorusse. Ühendustorudena kasutati klambritega suletavaid kummivoolikuid.



Joonis 9. HCl ja H₂S tootmiseks kasutatava seadme skeem.

1 - anum 10% H₂SO₄-ga, 2 - anum N₂S vesilahusega, 3 - manostaat, 4 - reomeeter, 5 - anum CaCl₂-ga, 6 - anum P₂O₅-ga, 7 - anum kontsentreeritud H₂SO₄-ga, 8 - reomeeter, 9 manostaat, 10 - anum kontsentreeritud H₂SO₄-ga, 11 - anum kontsentreeritud HCl-ga, @ - ventiil.

H₂S saadi 10% H₂SO₄ ja Na₂S reageerimisel. Reaktsiooni käigus saadav väävelvesinik juhiti läbi manostaadi reomeetrisse, mille abil valiti vajalik gaasi ruumkiirus. Reomeetrist juhiti H₂S veeaurude püüdjasse, mis koosnes CaCl₂ ja P₂O₅-ga täidetud klaasanumaist. Veepüüdjaist juhiti H₂S kuumutatavas kvartstorru.

Gaaside tootmiseks kasutatavate reaktsioonide kiirusi ning seega ka neis eralduvate gaaside voolamise kiirust reguleeriti ventiilidega.

Pärast puhta Zn-510 aurustamisel saadud fosfoorikihtide kuumutamist õhus või HCl ja H_2S segus omavahel või inertsete gaasidega omasid nad õige intensiivset fotoluminestsentsi. Fotoluminestsents ilmnes ka $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ ja $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$, Al fosfooride valmistamisel kirjeldatud meetodil. Aurustatavate ainete vahekord oli seejuures 1-3 mg Cu 500 mg ZnS kohta $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ fosfooride ja 3-10 mg Al 500 mg ZnS kohta $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$, Al fosfooride puhul. Aktivaatori juurde aurustamisel katsetati ka CuS , Cu_2S ja CuCl_2 -ga, mis andsid umbes sama tulemusi. Fotoluminestsents ilmnes sinakasrohelistest punakasoranži spektripiirkonnani.

Nii valmistatud sublimaatsfosfooridel puudus elektroluminestsents. Zn-510 puhul on nähtavasti põhjuseks kasutatava fosfoori komponentide erinevad aururõhud ning alusplaadilt tagasipõrkumist arvestavad akkomodatsiooni koefitsiendid. Seetõttu erineb sublimaadi koostis lähteaine omast, eriti aurustamisel dünaamilise vaakuumi tingimustes.

Zn-510 -ga saadud kogemusi arvestades võib $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ ja $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$, Al sublimaatsfosfooridega tehtud katsete ebaõnnestumise põhjuseks pidada aurustatavate ainete ebaõigeid vahekordi, osaliselt ka alusplaatide puhastamise meetodite mitterahuldavust. Rahuldav meetod töötati välja hiljem, Zn-510 -ga sooritatud katsete ajal.

Elektroluminestsents ilmnes fosfoorides, millele Zn-510 aurustamisel lisati vaske või seatina. Katsetati PbCl_2 ja metalse vasega. Vasepuru saadi 99,98% puhta elektrolüütilise vase viilimisel ainult selleks kasutatava viiliga. Valmistatud fosfooride heledus oli suurim 4 mg Cu või 100 mg PbCl_2

aurustamisel 500 mg Mn-510 kohta. PbCl_2 lisamine andis sinise, vase lisamine kuumutamise tingimustest olenevalt sinise või rohelise elektroluminestsentsi.

Vaakuumseadme konstruktsioon ei võimaldanud Mn-510 ja aktivaatori samaaegset aurustamist erinevaist tiigleist. Võib arvata, et sel juhul tuleb aurustatud kihtide koosseis ühtlasem. Jääb ära tunduvalt erineva joonpaisumise koefitsiendiga vahekiht fosfooris. Lisandite difusioon põhjainesse hõlbustub. Seega võiks see meetod anda senisest paremaid tagajärgi.

Teatud huvi võiks pakkuda ka CuS , Cu_2S või CuCl_2 aurustamine lisandina Mn-510 -le. Sel juhul pole tarvis viilida metalset vaske. Seega langeb ära fosfooride rauaga aktiveerimise võimalus. Pealegi etendab CuS kirjanduse andmeil (14) suurt osa $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ fosfooride elektroluminestsentsis. CuCl aurustamine võiks anda võimaluse koos aktivaatoriga ka koaktivaatori lisamiseks fosfoorile.

Preparaate kuumutati $\text{CaCl}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ lõksuga kuivatatud lämmastikus. Temperatuur tõsteti umbes ühe tunni jooksul 600°C . Sel temperatuuril hoiti preparaate ca 1/2 tundi.

H_2S või $\text{HCl} + \text{H}_2\text{S}$ lisamine lämmastikule põhjustas tehtud katseis juhtiva kihi hävinemise. Kuumutamisel kasutatava kvartstoru seintele sadestus väävel. Järelikult lagunes H_2S 600°C temperatuuril koostisosadeks. Tõenäoliselt taandas tekkinud vaba vesinik SnO metalseks Sn-ks , mis omakorda reageeris fosfoori koosseisu kuuluvate ainetega.

HCl lisamisega lämmastikule tehtud katsete vähene arv ja seadmete pundulikkus ei võimalda midagi kindlat öelda HCl mõjust sublimaatsfosfooride elektroluminestsentsile. Tehtud katseis põhjustas HCl lisamine lämmastikule suuremas vahekor-

ras kui 1:10 fosfoorikihtide hävimise nende kuumutamisel.

Kuumutamise keskkonna küsimuse lõplikuks lahendamiseks vajatakse ilmselt seadet, mis võimaldab keskkonna kõigi komponentide täielikku kontrollimist. Kasutatud seade jättis veeauru ning hapniku hulga küsimuse, seega ka nende mõju fosfoorile, mõnevõrra lahtiseks, kuna kasutatud keemilised niiskusepüüdjad ei võimalda reguleerimist (vt. joonis 9). Niiskusepüüdjate eemaldamisel süsteemist jäid fosfoorikihid väga halvasti kuumutamisel aluse külge.

3. Elektroodid.

EL-kondensaatori üheks elektroodiks on juhtiv alusklaas. Teiseks elektroodiks oli fosfoorile sobiva suurusega aurustatud metallikiht.

Elektroodi pealekandmine on seotud rea probleemidega. Maddocksi ja Thuni (11) järgi on sobivaim elektroodi materjal alumiinium. Alumiiniumi aurustamise temperatuur on suhteliselt madal, liikuvus pinnal väike. Seetõttu on tekkivate lühiste arv minimaalne. Harperi artiklis (12) toodud andmete kohaselt võib alumiiniumkontakti aurustada vahetult fosfoorile. Enamik teisi metalle nõuab isolaator-vahekihtide kasutamist elektroodi ja fosfoori vahel.

Käesolevas töös kasutati teise elektroodi materjalina eranditult alumiiniumi.

Sublimaatsfosfooride kihi paksus on tavaliselt mõne mikromeetri piirkonnas. Kuumutamisel muutuvad nad poorseiks. Seega tekib elektroodi fosfoori pinnale aurustamisel kergesti lühis.

Lühiste vältimiseks on kahtlemata kõige otstarbekam kuid ka kõige raskem parandada kihtide kvaliteeti, s.t. vähendada nende poorsust.

Tõenäoliselt õnnestub seda teha sobivaima kuumutamiskeskonna valikuga. Külmutuslõksude tarvituselevõtt loob eeldused veeauru osa väljaselgitamiseks. Alusklaasi puhtuse osas on raske midagi veel ära teha, kunaioonpommitamist peetakse üheks parimaist puhastusmeetodeist.

Teine võimalus seisab lühiste likvideerimises voolutõukega, milleks rakendatakse kondensaatorile sobivalt valitud pinge (3). Viimase võimalusena tuleb arvesse vahekihtide kasutamise elektrodide ja fosfoori vahel.

Vahekihi materjalile esitatavad nõuded sõltuvad ta paigutusest alusplaadi ja fosfoori või fosfoori ja pealmise elektroodi vahel. Esimesel juhul on nõutav temperatuurikindlus, väike neeldumiskordaja, suur läbilöögipingega, sobiv joonpaisumiskoeffitsient, hea siduvus alusklaasi ja fosfooriga ning suured elektrilised kaod. Viimasel juhul piisab suurest läbilöögipingest ning kadudest, heast siduvusest ja hügrokoopuse puudumisest.

Käesolevas töös katsetati peamiselt LiF-ga, mis andis fosfoori pinnale aurutatuna rahuldavaid tulemusi. LiF on hügrokoopne ja see võib põhjustada valmistatud EL-kondensaatori parameetrite kiire ajalise muutumise. Kihtide hermetiseerimisega õnnestub seda siiski vältida, kuna sublimaatfosfoor on niiskusevaba.

Vahekihtide paigutus fosfoori pinnale annab häid tagajärgi ainult sileda, ühtlase pinna puhul, kuna konaruste ümb-

ruses võivad lühised ikkagi tekkida. Seetõttu näib perspektiivsem nende aurustamine juhtiva klaasi ja fosfoori vahele, sest juhtiv klaas on fosfoori pinnast märksa siledam. Kvartsiiga tehtud katsed ei andnud küll tagajärgi, kuid korralike kvartsikihtide aurustamisel esinevate raskuste tõttu (3) ei saa selle põhjal veel midagi öelda. Sobivamaks materjaliks kui kvarts on SiO_2 , mille aurustumise temperatuur on ca 1250°C .

Harperi järgi (12) pakuvad mõne nanomeetri paksused vahekihid huvi veel EL-kondensaatorite optiliste ning elektriliste omaduste parandamise seisukohalt. Valmistatud fosfoorikihtide ebatasasus sundis esialgu töötama paksemate vahekihtidega.

Aurustatava elektroodi kvaliteet sõltub ta paksusest. Väga õhukese elektroodi puhul on jälgitav elektroluminestsentsi pilt märksa teralisem; elektroodi võib kergesti vigastada. Elektroodi paksus on eriti oluline voolujuhi külgekinnitamisel, kuna nii juhtiv liim kui Woodi metall tungivad õhukesest elektroodist läbi ja tekitavad lühise.

III peatükk

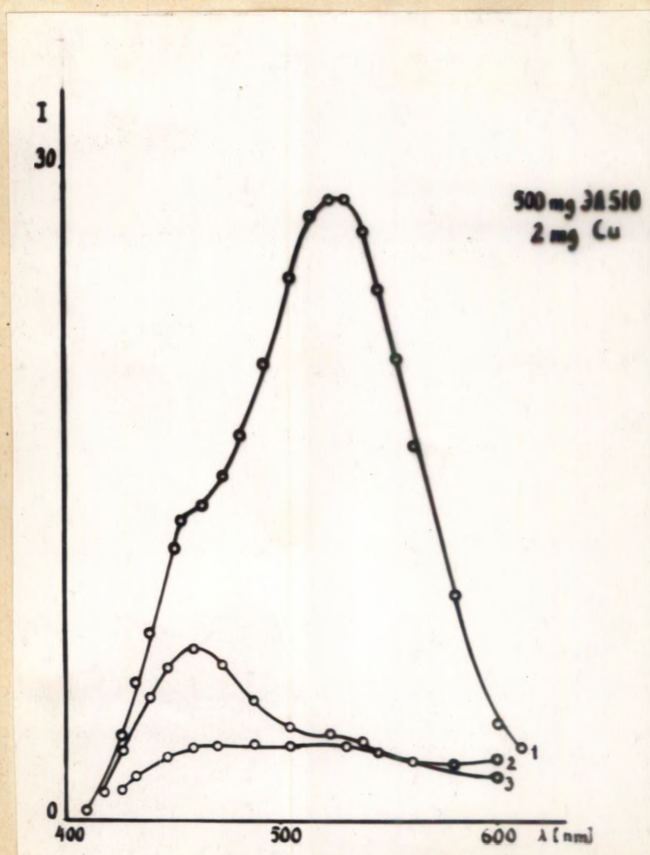
Katsetulemuste analüüs.

1. Katsete tulemused.

Katsete tulemuste illustreerimiseks mõõdeti mõne valmistatud EL-kondensaatori foto- ja elektroluminestsentsi spektrid. Mõõtmisel kasutati seadet, mis koosnes monokromaatorist УМ-2, fotoelektronkordistajast ФЭУ-27 ja alalisvoolu võimendajast väljundmõõtriistaga. Ergastusallikaks oli fotoluminestsentsi spektrite mõõtmisel elavhõbedalamp СВА-120 filtri-гауфс -2, elektroluminestsentsi spektrite mõõtmisel helisagedusgeneraator 3Г -2.

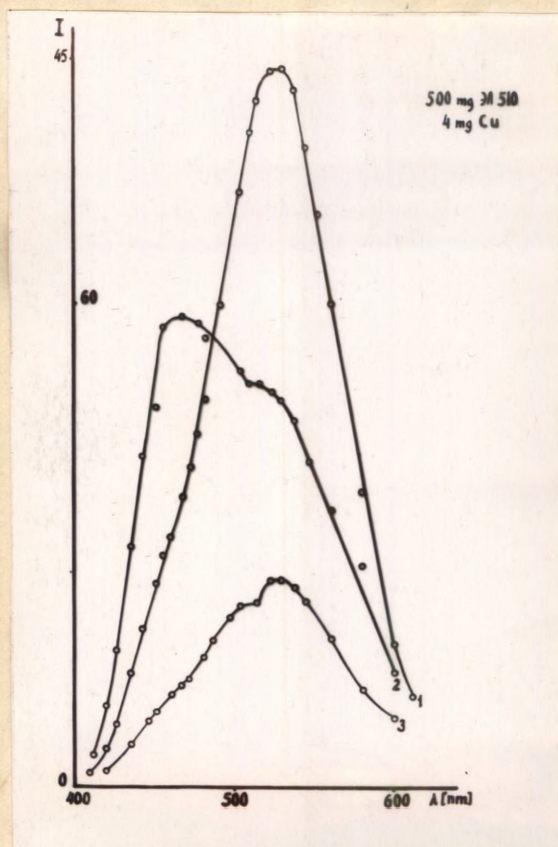
Graafikute koostamisel on kasutatud erinevaid skaalasiid foto- ja elektroluminestsentsi spektritele. Suhtelised ühikud on kõigi graafikute puhul samad.

Kiirguse maksimumid ilmnevad spektri rohelises ja sinises piirkonnas. Spektri sinises osas oleva maksimumi intensiivsus kasvab ergastuspinge sageduse suurenemisel. Kovtonjuki artiklis (15) seletatakse neid fakte mittetasakaaluliste laengukandjate erinevate eluigadega mitut tüüpi kiirgustsentreid omavais fosfoorides. Viimaste hulka kuulub ka ZnS.

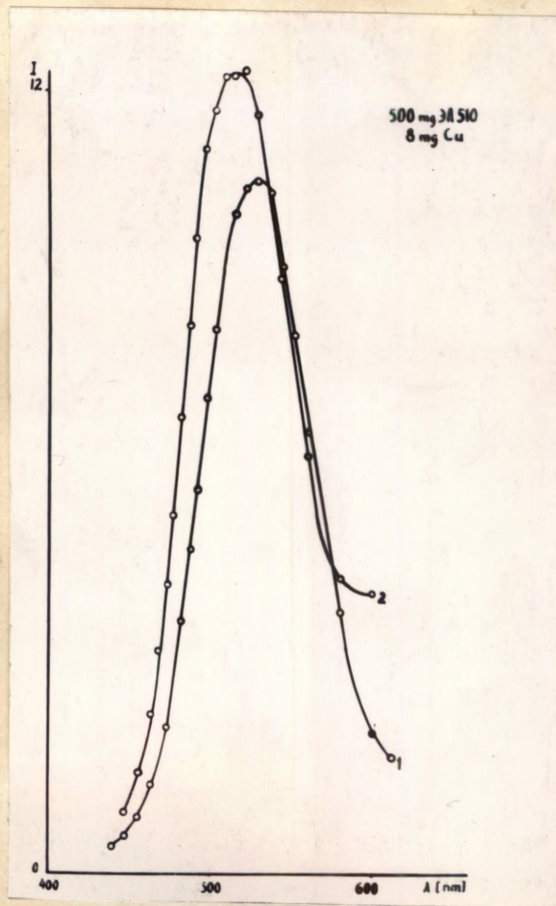


Joonis 10. EL-kondensaatori foto- ja elektroluminestsentsi spektrid. Kondensaatori valmistamisel aurustati 500 mg Zn-510 kohta 2 mg metalset vaske.

1 - fotoluminestsentsi kiirgusspekter,
2 - elektroluminestsentsi spekter ($V = 40$ V, $f = 10$ kHz), 3 - elektroluminestsentsi spekter ($V = 40$ V, $f = 400$ Hz).



Joonis 11. EL-kondensaatori foto- ja elektroluminestsentsi spektrid. Kondensaatori valmistamisel aurustati 4 mg metalset vaske 500 mg 3A-510 kohta.
1 - fotoluminestsentsi kiirgusspekter,
2 - elektroluminestsentsi spekter ($V = 15$ V, $f = 10$ kHz), 3 - elektroluminestsentsi spekter ($V = 15$ V, $f = 1$ kHz).



Joonis 12. EL-kondensaatori foto- ja elektroluminestantsi spektrid. Fosfoori valmistamisel aurustati 8 mg metalset vaske 500 mg 3A-510 kohta. 1 - fotoluminestantsi kiirgusspekter, 2 - elektroluminestantsi spekter (V = 40 V, f = 10 kHz).

Elektroluminestsentsi spektrite intensiivsuste võrdlemine näitab, et optimaalne 500 mg Al-510 -le aurustamisel lisatava vase hulk on umbes 4 mg.

Mõne EL-kondensaatori heledused mõõdeti fotomeetriga BEM 57. Fosfoori puhul, mille valmistamisel 500 mg Al-510 kohta aurustati juurde 4 mg vaske, saadi järgmised tulemused.

Ergastav pinge: 50 V

Sagedus: 400 Hz 1 kHz 10 kHz

Heledus: 1,8 nitti 2,3 nitti 2,5 nitti

100 mg PbCl_2 aurustamisega 500 mg Al-510 kohta valmistatud EL-kondensaatori heleduseks mõõdeti:

Ergastav pinge: 50 V

Sagedus: 400 Hz 1,2 kHz 10 kHz

Heledus: 0,95 nitti 1,12 nitti 0,32 nitti.

Vase lisamist võib nähtavasti pidada otstarbekamaks.

Vase kontsentratsiooni mõju fosfooride elektroluminestsentsi heledusele ei saa lugeda üheselt kindlakstehtuks, kuna puuduvad andmed sublimeeritud kihtide keemilise analüüsi kohta. Lähteainete sama vahekorra juures saadi valmistamistingimustest sõltuvalt erineva heledusega fosfoore (vt. joonis 3 ja joonis 4).

Näitena on toodud EL-kondensaatori heledused, mille valmistamisel aurustati 1 mg Cu 500 mg Al-510 kohta.

Ergastav pinge: 50 V

Sagedus: 400 Hz 1 kHz 10 kHz

Heledus: 0,95 nitti 1,4 nitti 6 nitti

Maksimaalne heledus 10 kHz 80 V juures (läbilöögipinge) ulatus 18 nitini.

Saadud tulemuste suur kõikumine sunnib lähemalt vaatlema kihtide omaduste reprodutseeritavust.

2. Katsete reprodutseeritavus.

On selge, et katsed peavad andma korratavaid tulemusi kõigi katsetingimuste taastamisel.

Vaatleme katsete tingimuste reprodutseerimist takistavaid asjaolusid.

Alusklaas.

Tehasest saadud juhtiva klaasi omadustes esineb pärast klaasi puhastamist lahkumine takistustes 100-400 oomi piires. Meie poolt juhitavaks muudetud klaaside puhul on takistuste kõikumine veelgi suurem. Pehmenemise temperatuuride kohta puuduvad täpsed andmed. Joonis 3 järgi võib oletada juhtiva kihi teatud mõju foto- ja elektroluminestsentsi spektritele. Takistuste erinevus kõneleb juhtiva kihi omaduste erinevusest. Selle mõju täpsem hindamine näib olevat teostatav ainult subliimeeritud fosfoorikihtide keemilise analüüsi abil.

Fosfoor.

ЭА-510 koosseisu homogeensuse kohta andmed puuduvad.

Kaalumisel esinev ebatäpsus ei ületanud $\pm 0,5$ mg (0,1%)

ЭА-510 ja $\pm 0,1$ mg (4-8%) lisandite puhul. Arvestades fosfoori teatud väljapaisumist laevukesest intensiivse ioonpommitamise ning aurustamise ajal muutub kaaluliste vahekordade ebamäärasus veelgi suuremaks.

Täpsemate kaaludega töötamine ning laevukese temperatuuri ettevaatlik tõstmine võimaldavad antud viga vähendada.

Laevukese temperatuuri mõõtmisel optilise püromeetriga

oli mõõtmistulemuse võimalik viga umbes $\pm 50^{\circ}\text{C}$. Andmete puudumise tõttu Эл-510 koosseisu ning selle komponentide aurõhkude kohta on võimatu midagi kindlat öelda laevukese temperatuuri kõikumisest tingitud fosfooride koosseisu ebahütluse kohta. Tuleb piirduda märkusega vaakuumi ning laevukese küttevoolu stabiilsuse vajaduse kohta.

Näib, et on otstarbekas muuta laevukeste konstruktsiooni, kuna 500 mg fosfoori kogust ei saa enam kuidagi pidada punktallikaks, 1-8 mg Cu kogus seda aga ligikaudu on 9-10 cm kauguse puhul alusklaasi ja laevukese vahel. Holland (13) soovib aurustatava aine ühtlase jaotuse tagamiseks ringikujulisi laevukeste kombinatsioone.

Kuumutamine.

Preparaate hoiti eksikaatoris. Mõnetunnine viivitus nende kuumutamisega ei avaldanud kihtide kvaliteedile märgatavat mõju.

Kuumutamise temperatuuri mõõtmisel esinev juhuslik viga ei tohiks ületada $10-15^{\circ}\text{C}$, mida võib pidada ebaoluliseks. Kasutatud toruahjude konstruktsiooni ning kvartstoru neisse ulatamise sügavust (ca 25 cm) arvestades näib vähe tõenäolisena preparaadi temperatuuri märgatav erinevus mõõdetavast kvartstoru välisseina temperatuurist. Täitegaaside aeglane läbivoolamine (mõni milliliiter minutis) kinnitab seda oletust, kuna aeglaselt voolava gaasi jahutav toime pole suur.

Kasutatud lämmastiku lisandite sisaldavuse kohta andmed puuduvad. Veeauru hulga kohta süsteemis ei saa ka midagi öelda. Temperatuuri reguleerimist võimaldavad külmutuslõksud on igatahes otstarbekamad kasutatud keemilistest niiskusepüüd-

jaist. Nende puhul on peale muu garanteeritud ka lisandite juurdetuleku ohu puudumine.

Edaspidi tuleb nähtavasti teostada kuumutamiskeskonna gaaside keemiline analüüs, näiteks gaaskromatograafia meetodil. Ainult sel juhul on reaalne reprodutseerimise küsimuse lahendamine 100% kindlusega. Käesolevas töös polnud kõigi ideede realiseerimine aja puuduse tõttu võimalik.

Elektroodid.

Elektroodide reprodutseerimine on kõige lihtsam, piirdu- des aurustatava aine hulga ning aurustamistingimuste reprodut- seerimisega.

Vahekihi materjali ning paksuse mõju EL-kondensaatorite spektraalsetele omadustele on lahtine küsimus. Optimaalne paksus näib olevat mõne nanomeetri suurusjärgus. Lühiste vas- tu kasutatavad vahekihid on paksemad. Arvestades õhukeste kih- tide omaduste sõltuvust kihi paksusest võib oletada optimaal- se paksuse olemasolu ka sel juhul.

3. Ohutustehnikast.

Käesoleva töö teostamisel oli tegu keemiliselt aktiivse- te ainetega, kõrgepingega jne. Töötamisel jälgiti järgmisi ohutustehnika reegleid.

1. Töö HCl, H₂S, H₂SO₄ jt. keemiliselt aktiivsete ainete- ga toimus tõmbekapis. Töö juures kasutati kummikindaid ja kum- mipõlle.

2. Gaasiballoonid olid kinnitatud seina külge.

3. Vaakuumpoppel kaeti töötamise ajal alati kaitsevõrega.

4. Kasutatavate seadmete metallkorpused maandati.

Kokkuvõte.

Sublimaatfosfooride valmistamisel toodud metoodika järgi on oluline kõigi kasutatavate materjalide härmine puhtus.

Tööprotsessi kiirendamiseks on otstarbekas töötada alusplaadi materjaliga, mille paisumiskoeffitsient ühtib kasutatava fosfoori omaga.

Aurustamisprotsess peab reprodutseeritavuse huvides toimuma pidevalt kontrollitava vaakuumi ning laevukese temperatuuri tingimustes.

Kuumutamisel tuleb erilist tähelepanu pöörata veeauru hulga süsteemis.

Fosfooride koosseisu ning selle kaudu lähteainete hulga, samuti tehnoloogilise protsessi ühe või teise faktori mõju üle otsustamiseks fosfooride heledusele ja spektraalseile omadustele on hädavajalik keemiliste uurimismeetodite (näiteks kvantitatiivne spektraalanalüüs) rakendamine.

Toodud tulemused on suure arvu uurimata jäänud võimaluste tõttu esialgsed ega iseloomusta meetodis peituvaid väljavaheteid kuigi täielikult.

Autori arvates võib neid pidada lootustandvaiks.

Lõpetades pean meeldivaks kohuseks tänada oma juhendajat sm. A. Haava pideva tähelepanu, abi ja asjalike nõuannete eest. Ühtlasi tänan kõiki Eksperimentaalfüüsika kateedri töötajaid, kellele abi säästis mulle palju väärtuslikku aega.

Soha

Tartu, 16. aprill 1963.

Kasutatud kirjandus

1. В.И. Долгополов и др. Электрولуминесцентные панели. Светотехника. 244-26, № II, 1962.
2. W.A. Thornton. Effects of phosphor powder dispersion in electroluminescent lamps. J. Appl. Phys., 32, 2379-2385, No. 11, 1961.
3. Микроминиатюризация радиотехнической аппаратуры. Судпромгиз, Ленинград, 1962.
4. И.А. Власенко, Ю.А. Попков. Исследования электрولуминесценции сублимиат-фосфора ZnS·Mn. Оптика и спектроскопия, VIII, № I, 1960.
5. W.A. Thornton. Electroluminescent thin films. J. Appl. Phys. 30, 123, No. 1, 1956.
6. D. Cusano, F.J. Studer, U.S. Patent 2685530.
7. А.Ф. Малышева, Х. Ынги. Получение и исследование сублимиат-фосфоров на основе сульфида цинка. Труды ИФА Акад. Наук ЭССР, № 17, 1961.
8. L.R. Keller and H.D. Coghill. Formation of phosphor films by evaporation. Journal of the Electrochemical Society, 107 973, No. 12, 1960.
9. C. Feldman and M. O'Hara. Formation of luminescent films by evaporation. Journal of the Optical Society of America, 47, 300-305, No. 4, 1957.
10. Я.М. Зеликин. Изготовление и свойства сублимированных слоев люминесцирующих окиси и сульфида цинка. НТЭ, 130-132, № 2, 1962.

11. F.S. Maddocks and R.E. Thun. Properties of evaporated film capacitors. Journal of the Electrochemical Society, 109, No. 2, 1962.
12. W.J. Harper. Some Effects of the electric contact in films of electroluminescent ZnS·Cu, Cl. Journal of the Electrochemical Society, 109, No. 2, 1962.
13. L.Holland and W.Steckelmacher. The distribution of thin films condensed on surfaces by the vacuum evaporation method. Vacuum, 11 No. 4, 1952.
14. S.Larach and R.E. Schrader. Chemical evidence for a barrier in electroluminescent zinc sulfide phosphors. J.Phys. Chem. Solids. 3, 159-160, No. 1/2, 1957.
15. Н.Ф.Ковтонец. К вопросу о частотной зависимости электролюминесценции и родственных явлений в полупроводниках. Оптика и спектроскопия. Сборник статей. Издательство Акад.Наук СССР. Москва, Ленинград, 1963.
16. В.И.Кийс, Ч.Х.Нымм, А.Я.Паз, В.А.Реэбен. Автоматический спектрограф на базе монохроматора УМ-2. Труды ИФА Акад. Наук ЭССР, № 17, 1961.