

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI
TOIMETISED

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

742

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
МДП-СТРУКТУРЫ

Труды по электролюминесценции



TARTU 1986

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893.a. VIHK 742 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.г.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МДП-СТРУКТУРЫ

Труды по электролюминесценции

ТАРТУ 1986

Редакционная коллегия: К.-С.К. Ребане (председатель),
У.Х. Нымм, Э.К. Тальвисте

Ответственный редактор Т.В. Битова

Содержание

В.П. Васильченко, М.А. Войханский, Л.Л. Матизен. Свойства окиси иттрия как компонента тонкопленочных электролюминесцентных структур	5
V.P. Vasilchenko, M.A. Voyhanski, L.L. Matisen. The properties of yttrium oxide as a component of thin film electroluminescent structures. Summary	10
А.Х. Кийслер, А.Л. Теммо, <u>И.Ф. Тигане</u> . Химическое определение марганца и иттрия в электролюминесцентной системе $Y_2O_3 - ZnS: Mn - Y_2O_3$	II
A.H. Kiisler, A.L. Temmo, <u>I.F. Tigane</u> . Chemical Determination of Manganese and Yttrium in Electroluminescent System $Y_2O_3 - ZnS: Mn - Y_2O_3$. Summary	17
Б.А. Ковалев. Роль сульфида меди в механизме старения электролюминофоров переменного тока	18
B.A. Kovalyov. The role of copper sulphide in the mechanism of ageing electroluminescent phosphors at alternating current. Summary	46
И.-В.О. Тальвисте, <u>Э.К. Тальвисте</u> . Оценка диэлектрических характеристик активных областей электролюминесцентных конденсаторов	47
I.-V.O. Talviste, <u>E.K. Talviste</u> . Estimation of dielectric characteristics in the active regions of electroluminescent capacitors. Summary	55
К.Э. Таркпеа, А.Э.-Р. Отс. Ионные процессы и образование $V_S Cu$ -центра в монокристаллах ZnS	56
K.E. Tarkpea, A.E.-R. Ots. The ionic processes and the creation of $V_S Cu$ centres in ZnS single crystals. Summary	63
Ю.Я. Лембра. О схеме вычисления толщины пленки при вакуумном нанесении из некосинусного источника ...	64
J.J. Lembra. On the scheme of calculating the thickness of layer in vacuum deposition from noncosine source. Summary	71

Ю.Я. Лембра, Л.И. Селлиов. Распределение толщины пленки при вакуумном нанесении из наклонного косинусного источника с малой площадью	72
J.J. Lembra, L.I. Selliov. On the distribution of the thickness of the lauer in vacuum deposition from a small area cosine source inclined to the substrate. Summary	94
В.В. Неборакина, Л.И. Кромонов, А.-А.А. Таммик. Возможности повышения термоэлектрической эффективности пленочных термопар	95
V.V. Neboryakina, L.I. Kromonov, A.-A.A. Tamnik. On the possibilities of ingreasing the thermoelectric afficiency of thin film thermocouples. Summary	101
У.Х. Нымм. Анализ элементарности полос люминесценции в фосфорах типа $ZnS-Cu$	102
U.H. Nõmm. The elementariness of the luminescence bands in phosphors. Summary	113
И.А. Медведев. Многослойные коммутационные платы с использованием в качестве межслойной изоляции органического диэлектрика	114
I.A. Medvedev. Multilayer switch boards with organic dielectric as interlayer isolator. Summary	121

СВОЙСТВА ОКСИ ИТТРИЯ КАК КОМПОНЕНТА
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СТРУКТУР

В.П. Васильченко, М.А. Войханский, Л.Л. Матизен

Рассмотрены диэлектрические и химические свойства тонких пленок окиси иттрия с точки зрения их использования в тонкопленочных электролюминесцентных конденсаторах переменного тока (ТПЭЛК). Изучен процесс температурной формовки и механизм токопрохождения в этих пленках. На основе полученных данных уточняется эквивалентная схема ТПЭЛК.

Диэлектрик является важным компонентом тонкопленочных электролюминесцентных конденсаторов (ТПЭЛК). Как указывается в ряде работ (напр., /1/), задачей диэлектрика является стабилизация электрического пробоя в полупроводниковом слое ZnS , а также создание соответствующей поверхности раздела диэлектрик-полупроводник, с поверхностных состояний которой происходит туннельная эмиссия начальных носителей, ускоряющихся в электрическом поле и вызывающих ударное возбуждение центров свечения. Можно перечислить основные требования, предъявляемые к диэлектрику. Диэлектрик должен иметь хорошую адгезию как к проводящему слою, так и к слою полупроводника. Он должен быть плотным, не изменять свои свойства и не подвергаться разрушению при воздействии температурных циклов (по нашим измерениям, температура поверхности светящегося ТПЭЛК достигает $80-100^{\circ}C$). Диэлектрик должен иметь высокое пробивное напряжение, малые диэлектрические потери, высокую диэлектрическую проницаемость, не иметь сквозных пор и других дефектов при достаточно малых толщинах (должен иметь максимальную величину отношения ϵ/d).

Очень часто в ТПЭЛК в качестве диэлектрика используется окись иттрия Y_2O_3 .

Основные характеристики окиси иттрия приведены в табл. I.

Свойства пленок, полученных в разных работах, довольно хорошо совпадают друг с другом. Незначительные вариации существуют для пленок, полученных различными методами.

Таблица I. Основные физические свойства пленок Y_2O_3 толщиной 100–1000 нм

Table 1. The basic physical properties of Y_2O_3 thin films (with thickness of 100 - 1000 nm)

Плотность	кг/м ³	4,84 · 10 ³ /2/
Коэффициент термического расширения	град ⁻¹	9,6 · 10 ⁻⁶ /2/ 7,2 · 10 ⁻⁶ /9/
Диэлектрическая проницаемость	(ε)	12 - 16 /2/, /4/, /7/
Диэлектрические потери	δ = I кН	I - 50 · 10 ⁻³ /2/, /3/, /7/, /9/
Электрическая прочность	В/см	5 · 10 ⁶ /2/, /3/
Удельное сопротивление	Ом·см	1 · 10 ¹² - 110 ¹⁵ /2/, /3/, /4/
Постоянная решетки для ОЦК	нм	1,0604 /3/, /8/, /2/
Ширина запрещенной зоны	эВ	5,6 /2/, /6/
Температурный коэффициент емкости	град ⁻¹	I - 6 · 10 ⁻⁴ /2/, /3/
Число сквозных дефектов	см ⁻²	10-30 /2/, /3/

Оксид иттрия - химически активное соединение, хорошо реагирующее с водой, вплоть до образования гидроокиси. При комнатной температуре на воздухе Y_2O_3 - нестехиометрическое соединение, имеющее избыток иттрия. Как отмечается в обзоре /3/, взаимодействие пленки с кислородом является обратимым или квазиобратимым процессом.

Электропроводимость имеет примесный характер, связанный с нестехиометрическими дефектами. Концентрация и степень ионизации этих дефектов изменяется в зависимости от температуры и свойств окружающей среды.

При наличии избытка иттрия мы имеем преимущественно электронную проводимость, которая уменьшается с увеличением парциального давления кислорода и становится дырочной при больших парциальных давлениях /8/.

Энергия активации примесной электропроводности составляет около 0,8 эВ.

В качестве электродов нежелательны медь и золото, обладающие повышенной миграцией атомов в диэлектрике. Также нежелательны металлы с высокой температурой испарения. Атомы этих веществ, имея при испарении большие энергии, внедряются в диэлектрик, снижая его электрическую прочность. Наилучшими материалами считаются алюминий, индий, сурьма, хотя, используя алюминий, следует иметь в виду, что он является восстановителем для Y_2O_3 /2/.

Пленка Y_2O_3 , изученная нами, была получена методом электронно-лучевого испарения, который, по данным обзора /2/, позволяет получить наилучшие диэлектрические параметры. Пленка напылялась на стекло со слоем полупрозрачного проводящего SnO_2 , сверху наносили металлический электрод, в основном использовался алюминий. Толщина пленки окиси иттрия составляла 0,25 мкм, площадь - 0,16 см².

Другие параметры полученных пленок: удельное сопротивление $2 \cdot 10^{12}$ ом·см при 298 К; пробивное напряжение 30-40 В; 60-70 В импульсного напряжения; емкость - 4000 пФ.

Были изучены изменения емкости пленок в процессе формовки, а также механизм прохождения тока через пленки. Емкость пленок при прогреве до 440 К меняется на 18%. Это изменение емкости состоит из двух компонент: необратимого изменения и обратимого, соответствующего ТКЕ $2 \cdot 10^{-6}$ 1/град. Необратимое изменение составляет 10-14%, что может вызывать сдвиг вольт-яркостных характеристик в структуре $Y_2O_3 - ZnS - Y_2O_3$ на 10-12 В. Сдвиг такого порядка и отмечается на некоторых структурах. Более сильный сдвиг, наблюдавшийся у ряда образцов, может быть обусловлен как более неравновесным состоянием напыленных пленок Y_2O_3 , так и изменениями в пленке ZnS.

Несомненно, что диэлектрические пленки после их получения требуют стабилизации путем прогрева на воздухе при температуре до 300°C для завершения процессов окисления-восстановления в них, причем этот процесс желательно проводить до напыления верхнего электрода. Алюминий, как уже указывалось

ыше, является восстановителем для окиси иттрия, при высоких же температурах этот процесс протекает более интенсивно, при этом увеличивается проводимость и уменьшается электрическая прочность диэлектрика. Следует также учитывать то, что в процессе работы ТПЭЛК нагревается до 80-100°C и для повышения электрической прочности системы, возможно, следует использовать другой электрод.

Изучение вольт-амперной характеристики (ВАХ) пленки Y_2O_3 (см. рис.) показывает наличие двух четко выраженных участков: участок А - омическая проводимость с максимальными величинами плотностей токов $\sim 10^{-9}$ А/см²; участок Б - квадратичная зависимость тока от напряжения, указывающая на то, что электропроводность на данном участке определяется токами, ограниченными пространственным зарядом. Глубина уровней, рассчитанная из температурной зависимости ВАХ, составляет 0,78 эВ, что соответствует глубине доноров, обусловленных отклонениями от стехиометрии в сторону избытка иттрия /3/. Концентрация этих уровней, как показывают расчеты, довольно большая и может составлять $10^{18} - 10^{20}$ см⁻³ (неопределенность обусловлена отсутствием информации о подвижности электронов в окиси иттрия).

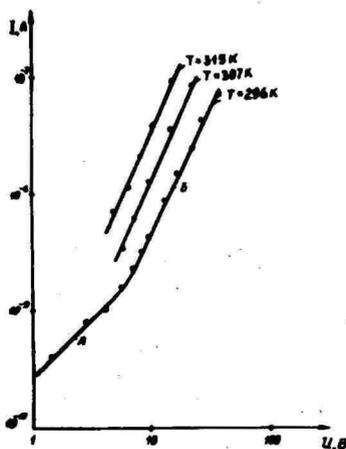


Рис. Вольт-амперная характеристика пленки Y_2O_3 при разных температурах. А - $I \sim U$; Б - $I \sim U^2$

Fig. The current - voltage characteristics of yttrium oxide film with different temperature,

Максимальные токи на квадратичном участке, который является рабочим в реальных электролюминесцирующих структурах, составляют $3 \cdot 10^{-7}$ А/см². Таким образом, это вполне реальный канал, поставляющий начальные электроны в пленку ZnS, который может особенно сильно проявляться на начальном участке вольт-яркостной характеристики, а также при больших рабочих напряжениях, когда рост яркости от приложенного напряжения незначителен, а сквозные токи довольно велики.

Измерения, проведенные при разной полярности приложенного напряжения, показали различие в инжектирующей способности контактов SnO_2 и Al. Очевидно, этим объясняется асимметрия ТПЭЛК, проявляющаяся на волнах яркости и на волнах активного тока, причем эта асимметрия будет зависеть и от свойств окружающей среды для негерметизированного ТПЭЛК, ввиду неодинаковой адсорбции влаги и кислорода двух диэлектрических слоев вследствие их различного расположения. С другой стороны, существование такой асимметрии означает протекание постоянного тока через структуру, который должен подчиняться вышеуказанным закономерностям.

При рассмотрении реальной эквивалентной схемы ТПЭЛК, кроме емкости диэлектрических прослоек, следует также учитывать их нелинейное сопротивление, которое может оказывать влияние, например, на частотную характеристику величины прошедшего через структуру заряда.

Литература

1. Mach R., Müller G.O. Physical Concepts of High Field Thin Film Electroluminescence Devices. Review Article. - Phys. Stat. Solidi, A69, 1982, 11, p. 11 - 66.
2. Вдовин О.С. Пленки оксидов редкоземельных элементов в МДМ- и МДП-структурах. - Саратов: Изд-во Саратов.ун-та, 1983. - 161 с.
3. Серебренников В.В. Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике. Томск, 1979. - 144 с.
4. Богородицкий М.П. Электрические свойства оксидов редкоземельных элементов. - Докл. АН СССР, 1965, т.160, № 3, с. 578-581.
6. Дербенева С.С., Бацанов С.С. Ширина запрещенной зоны оксидов редкоземельных металлов. - Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 5, с. 1062-1063.

7. Tadashi Tsutsumi. Dielectric Properties of Y_2O_3 Thin Films Prepared by Vacuum Evaporation. - Japan J. Appl. Phys., 1970, v. 9, 7, p. 735 - 740.
8. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I - III групп / Под ред. Арсеньева П.А.-М.: Наука, 1983. - 280 с.
9. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Самсонова Г.В. - М.: Металлургия, 1978. - 472 с.

THE PROPERTIES OF YTTRIUM OXIDE AS A COMPONENT
OF THIN FILM ELECTROLUMINESCENT STRUCTURES

V. Vasilchenko, M. Voyhanski, L. Matisen

S u m m a r y

The dielectrical and chemical properzies of yttrium oxide thin films as componentd of double insulating alternating current thin film electroluminescent structures (ACTEL) have been reviewed in this paper. The capacitance change during temperature forming time has been studied. This change is related with humidity and oxygen adsorption and desorption processes. The mechanism of current conduction through the yttrium oxide thin film has been examined. The dominant mechanism of current conduction is space-charge limited current. The energetic depth of traps (0,8 e.v.) has been estimated. These traps are related with nonstoichiometric dopant of yttrium in the oxide films. The available data allowus to define more exactly the equivalent circuit of ACTEL.

ХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА И ИТТРИЯ
В ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СИСТЕМЕ $Y_2O_3-ZnS:Mn-Y_2O_3$

А.Х. Кийслер, А.Л. Теммо, И.Ф. Тигане

Определены концентрации марганца и иттрия в тонкопленочной электролюминесцентной системе $Y_2O_3-ZnS:Mn-Y_2O_3$. Анализ проводили спектрофотометрическим методом по реакции с формальдоксимом для марганца и по реакции с арсеназо III для иттрия. По площади анализируемого участка и концентрации иттрия в нем оценена толщина слоев диэлектрика в системе.

Выбор метода определения

Интерес к электролюминесцирующим (ЭЛ) пленкам $ZnS:Mn$, заключенным между двумя слоями диэлектрика (Y_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 и др.), обусловлен особенностями электрических и электролюминесцентных свойств этих систем, связанных в первую очередь с наличием марганца как легирующей примеси. Так, в работе /1/ показано, что легирование марганцем влияет на объемную проводимость ZnS в сильных полях, а последняя влияет на ширину петли гистерезиса яркости ЭЛ свечения этих систем. Известно также, что свойства памяти чувствительны к распределению и локализации марганца в объеме пленки ZnS . Однако оптимальная с точки зрения излучательных свойств концентрация марганца, а также его распределение в пленке ZnS , нанесенной, например, вакуумным испарением, как правило, не известны.

Целью данной работы являлось определение концентрации Mn в реальных системах диэлектрик- $ZnS:Mn$ - диэлектрик. При этом необходимо учитывать, что содержание марганца в пленке ZnS может зависеть и от подложки, на которую производилось осаждение пленки. В данном случае подложкой является

При выборе метода определения марганца в пленке ZnS не-

Обходимо учитывать, что анализ нужно проводить быстро из одной навески и малых количеств анализируемого вещества с наибольшей чувствительностью и достоверностью полученных результатов.

Этим требованиям, по нашему мнению, отвечает спектрофотометрический метод определения Mn по реакции с формальдоксидом /2, 3/. Выбранный метод не требует отделения марганца от ZnS и Y_2O_3 , что значительно упрощает выполнение анализа.

Чувствительность метода определения - $5 \cdot 10^{-6}$ %, относительная ошибка при анализе 0,5-1 мг пробы для определения марганца составляет 1-20% /2, 4/.

В данной работе исследовались ЭЛ-системы в виде индикаторных панелей, изготовленные по типичной технологии на стеклянной основе размерами 20 см x 15 см. Эти пластинки обладали следующими характеристиками: толщина пленки ZnS 1 мкм, толщина диэлектрических прослоек Y_2O_3 около 0,25 мкм; расчетная концентрация марганца в слое ZnS 0,5-1 вес %. Согласно этому, минимальное для анализа весовое количество Mn по /2, 4/ (0,5-1,0 мг) содержится на подложке с исследуемой пленочной системой площадью в $1,5 \times 1,5$ см². Для приготовления растворов для анализа объект разделялся на части с нужной площадью. Пластинки высушивались при 100°C до постоянного веса и взвешивались.

ZnS снимался со стеклянной подложки растворением в соляной кислоте. После этого подложка промывалась водой, сушилась и снова взвешивалась, а из полученного раствора определялось количество марганца. Для определения концентрации марганца в пленке необходимо определить также содержание иттрия в системе, так как при снятии ЭЛ-пленки с подложки Y_2O_3 также переводится в раствор. Содержание иттрия определялось спектрофотометрическим методом по реакции с арсеназо III /3, 5, 6/.

Определение иттрия

Иттрий дает в слабокислом растворе цветную реакцию с арсеназо III, являющуюся основой высокочувствительного фотометрического определения иттрия /2, 6, 7/.

В слабокислых растворах арсеназо III имеет красную окраску, а комплекс с иттрием - зеленую. Максимальная интенсивность окраски достигается при pH 2,5-3,5. На рис.1 пред-

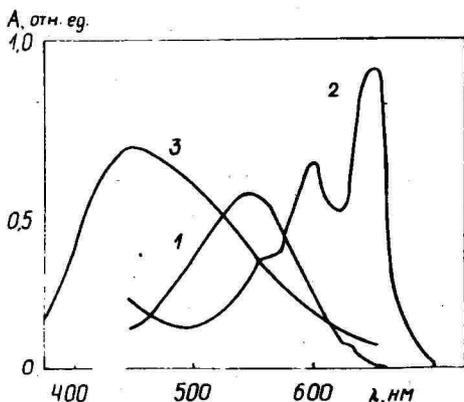


Рис. 1. Кривые поглощения растворов:

1.1. арсеназо III;

1.2. комплекса арсеназо III с иттрией;

1.3. комплекса формальдоксима с марганцем.

Fig. 1. Absorption spectra of solutions:

1 - arsenazo III,

2 - arsenazo III - yttrium complex,

3 - a formaldoxime-manganese complex.

ставлены кривые поглощения арсеназо III и его комплекса с иттрием при pH 3,0. Максимум поглощения этого комплекса находится при 650 мкм, молярный коэффициент погашения при этом составляет $5,5 \cdot 10^4$. В области максимума поглощения комплекса сам реагент практически не поглощает.

При практическом определении 1 мл анализируемого раствора переносился в мерную колбу на 50 мл, добавлялось 5 мл 0,015%-ного водного раствора арсеназо III и 20 мл буферной ацетатной смеси с pH 3,0. Раствор доводился до метки водой и фотометрировался на двухлучевом спектрометре Эреског М-40 при $\lambda = 650$ мкм в 10-миллиметровой кювете в сравнении с раствором чистого реагента при том же значении pH.

Содержание иттрия находилось по калибровочной кривой, построенной для содержания иттрия от 5 до 40 мкг в кювете на 10 мм. Стандартный раствор для строения калибровочной кривой готовился из Y_2O_3 марки "чда".

Определение марганца

Марганец в щелочных средах дает растворимое окрашенное в красновато-коричневый цвет соединение с формальдоксимом, кривая поглощения которого представлена на рис. 1. Молярный коэффициент погашения комплекса при $\lambda_{\text{макс}} = 455 \text{ мкм}$ равен $1,12 \cdot 10^4$. На этой реакции основан использованный нами метод определения марганца из исследуемого раствора.

20 мл исследуемого раствора переносилось в мерную колбу на 25 мл, прибавлялось 2 мл формальдоксима, 2 мл 10% КОН, 1 мл воды и перемешивалось. Для разложения формальдоксимата меди и железа раствор нагревался 20 мин при 70°C . После охлаждения раствор разбавлялся до 25 мл и измерялось поглощение в кювете с толщиной слоя 50 мм при 455 мкм по отношению к холостой пробе. Содержание марганца находилось по градуировочному графику в интервале от 1 до 15 мкг. Стандартный раствор марганца готовился из $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки "чда". Так как формальдоксим неустойчив, раствор приготавливался непосредственно перед определением.

Обсуждение результатов

Определение концентрации марганца в тонкопленочных электролюминесцентных конденсаторах показало, что на различных анализируемых участках ($1,5 \times 1,5 \text{ см}^2$) ЭЛ-панели концентрация марганца изменяется в пределах 0,24–0,87 вес %. Даже на соседних участках концентрация марганца может изменяться почти в три раза (рис. 2).

Из этого следует, что использованный метод пригоден для анализа ЭЛ-панелей с большой площадью. Существенное уменьшение исследуемого участка в данных пленках при используемом нами методе не представляется возможным, так как необходимое для анализа количество сульфида цинка определяется площадью анализируемого участка панели.

Как указано выше, для определения веса люминофора определялся и вес $\frac{1}{2}\text{O}_3$. Сравнение концентрации иттрия (рис. 2) на различных участках панели показывает, что эта концентрация также меняется в довольно широких пределах. Количество $\frac{1}{2}\text{O}_3$ в системе колеблется в пределах от 22,85 вес % до 49,32 вес %, чему соответствует содержание иттрия от 16,93 вес %

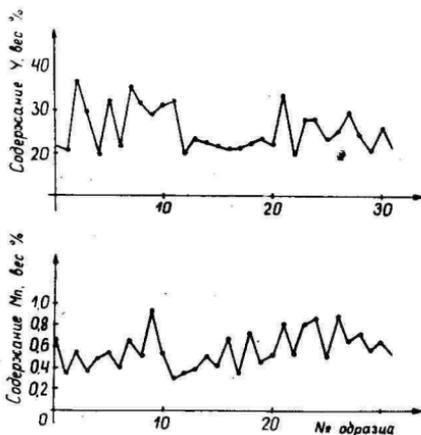


Рис. 2. Содержания иттрия и марганца в исследуемых образцах.

Fig. 2. The content of yttrium and manganese in the investigated samples.

до 36,54 вес %.

По площади анализируемого участка и по концентрации в нем оценена толщина слоя диэлектрика в системе. Она меняется в пределах 0,15 мкм – 0,37 мкм. Таким образом, среднее значение толщины пленки (0,26 мкм) соответствует толщине, предусмотренной технологией панелей (0,25 мкм), но имеются значительные отклонения по отдельным участкам панели ($\pm 0,1$ мкм).

Высокое содержание иттрия на единицу площади панели позволяет проводить анализ концентрации и толщины диэлектрического слоя по участкам, имеющим значительно меньшую площадь, по сравнению с примененной выше.

В данной работе площадь анализируемого участка подбиралась по марганцу. Оценка показывает, что для анализа аналогичной системы по содержанию иттрия достаточно площади анализируемого участка в несколько мм².

Литература

1. Mareello V., Onton A. The dependence of the memory effect on ZnS:Mn a-c thin films electroluminescence on Mn distribution. - J. Electrochem. Soc., 1980, 127, N 10 2220 - 2222.
2. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов / Пер. с англ. - М.: Мир, 1964. - 902 с.
3. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / Пер. с польск. - М.: Мир, 1971. - 501 с.
4. Методы анализа веществ высокой чистоты /Под ред. И.П.Али-марина. - М.: Наука, 1965. - 527 с.
5. Пешкова В.М., Громова М.И. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. - М.: Мир, 1965. - 175 с.
6. Саввин С.Б. Арсенazo III. - М.: Атомиздат, 1966. - 255 с.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.-Л., 1965. - 667 с.

CHEMICAL DETERMINATION OF MANGANESE AND
YTTRIUM IN ELECTROLUMINESCENT SYSTEM $Y_2O_3-ZnS:Mn-Y_2O_3$

A.H. Kiisler, A.L. Temmo, I.F. Tigane

S u m m a r y

The manganese and yttrium concentration in electroluminescent system $Y_2O_3 - ZnS: Mn - Y_2O_3$ has been determined in the form of thin film panels of the area 20×15 sq. cm. The analysis has been carried out by spectrometric method with formaldoxime reaction on manganese and arsenazo III reaction on yttrium. It has been ascertained that on the analyzed sections of EL panels in the area 1.5×1.5 sq. cm. the manganese concentration varies within the range of 0.24 - 0.87 weight per cent. The concentration of Y_2O_3 in the system varies within the range of 22.85 weight per cent which corresponds to yttrium content from 16.93 to 36.54 weight per cent. On the basis of the analyzed section and on the concentration in it the thickness of the dielectric layer in the system has been estimated. It varies within the range of 0.15 mkm - 0.37 mkm.

РОЛЬ СУЛЬФИДА МЕДИ В МЕХАНИЗМЕ СТАРЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИМИНОФОРОВ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Б.А. Ковалев

Показана определяющая роль состава сульфида меди в старении порошковых электролиминофоров. Выведены рекомендации по стабилизации их свечения.

В настоящее время промышленность выпускает электролиминофоры различных типов /1/. В ряде случаев их параметры не соответствуют уровню современных требований. В частности речь идет о постепенном уменьшении яркости (В) электролиминесценции (ЭЛ) в процессе работы электролиминофоров. Возможные причины, способствующие снижению яркости ЭЛ со временем, подробно рассмотрены в обзорных работах /2, 3/. Однако исследования последних лет /4, 5/ указывают на то, что определенную роль в механизме спада яркости играет вторая фаза - сульфид меди.

При рассмотрении механизма ЭЛ состав фазы сульфида меди не играл существенной роли и его принимали обычно соответствующим формуле Cu_2S . Изучение причин постепенного спада яркости работающих лиминофоров привело к необходимости более детального исследования характеристик фазы сульфида меди. Известно, что сульфид меди при комнатной температуре имеет несколько устойчивых модификаций (Cu_2S , $Cu_{4,96}S$, $Cu_{4,8}S$, $Cu_{4,76}S$), которые обладают различными электрическими, оптическими, структурными, кинетическими и др. свойствами /6/. Естественно, что параметры ЭЛ-излучения (яркость, стабильность) системы $Cu_{2-x}S - ZnS:Cu$ будут зависеть от модификации второй фазы, реально существующей в лиминофоре.

Люминесцентный метод анализа фазового состава сульфида меди

Существует ряд методов (электронно- и рентгенографические, термодинамические и др.) определения фазового состава веществ. Как правило, для них необходимы монокристаллы или

пленки. Электролюминофоры представляют порошок сульфида цинка с размерами частиц от 1 до 30 мкм, на фоне которого содержание второй фазы составляет доли процента. Все это затрудняет использование обычных методик. Поэтому идентификацию второй фазы проводили с помощью спектров оптического поглощения.

Для их определения использован прием, предложенный авторами работы /7/. Суть его заключается в сравнении спектров фотолюминесценции отмытого от поверхностной фазы и неотмытого люминофора. По различию спектров судили о спектре оптического поглощения фазы, расположенной на поверхности зерен. Определение спектров оптического поглощения в данной работе проводили сравнением спектров рентгенолюминесценции, измеренных на отмытых и неотмытых образцах. Выбор рентгеновского возбуждения обусловлен тем, что при электро- или фотовозбуждении спектры излучения люминофоров будут определяться как свойствами сульфида меди, так и плотностью возбуждения. Поэтому для сохранения одинаковой интенсивности возбуждения для всех исследованных образцов было использовано рентгеновское излучение.

Для проведения экспериментов партии люминофора делили на две части: одну оставили неотмытой, а вторую часть люминофора отмывали от поверхностного сульфида меди. Контроль за степенью отмытки осуществляли методом радикалорекомбинационной люминесценции. Полное удаление сульфида меди с поверхности частиц соответствовало максимуму интенсивности (сульфид меди не дает видимого свечения при возбуждении атомарным водородом) радикалолюминесценции. Образцы наносили осаждением на металлическую подложку слоем в один кристаллик. Измерения спектров рентгенолюминесценции проводили на установке УРС-60 с трубкой с медным антикатодом.

Оптическую ширину запрещенной зоны E_0 определяют по краю спектра собственного поглощения. Структура зон соединений $Cu_{2-x}S$ в литературе отсутствует, но ряд авторов /6, 8/ при интерпретации результатов исследований успешно пользуется структурой зон Cu_2O . Если воспользоваться этой схемой, то для стехиометрического соединения Cu_2S будут характерны не прямые переходы между потолком $3d$ - валентной подзоны меди и дном $4s$ - зоны проводимости меди, а для нестехиометрических соединений $Cu_{2-x}S$ - прямые переходы между потолком $3p$ -валентной подзоны серы, расположенной ниже первой валентной подзоны и дном $4s$ - зоны проводимости меди (рис. 1). В

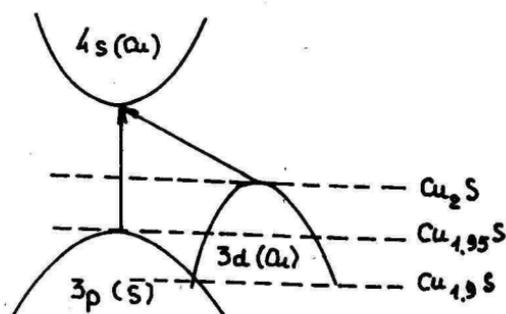


Рис. 1. Модель зонной структуры сульфида меди.

Fig. 1. Model of the zone structure of copper sulphide.

этом случае коэффициент поглощения будет описываться выражением $\alpha = A(E_0 - h\nu)^2 / 9$. Зная зависимость $\alpha^{1/2} \sim h\nu$, можно определить E_0 и идентифицировать Cu_{2-x}S . Зависимость $\alpha(h\nu)$ можно получить из сравнения спектров рентгенолюминесценции отмытых и неотмытых образцов, взяв отношение их интенсивностей

$$\alpha \sim I_{\text{отм.}} / I_{\text{неот.}} \quad (1)$$

В качестве примера представлены спектры поглощения второй фазы электролюминофоров голубого (рис. 2, кривая 1) и зеленого (рис. 2, кривая 2) цветов свечения. Сравнение спектров, полученных данным методом, с аналогичными спектрами поглощения, приведенными в работах /6, 7, 8/, позволяет утверждать, что они присущи сульфидам меди. Проведенные исследования позволили установить, что спектры оптического поглощения существенно отличаются не только у разных люминофоров, но это обнаружено даже для однотипных образцов.

Спектры оптического поглощения в координатах $\alpha^{1/2} - h\nu$ показаны на рис. 3. Из рисунка видно, что в электролюминофорах вторая фаза состоит из соединений сульфида меди, имеющие различные значения E_0 . Из множества измерений следует, что величина E_0 находится в пределах от 2,45 до 1,9 эВ. Причем большие значения E_0 , как правило, характерны для люмино-

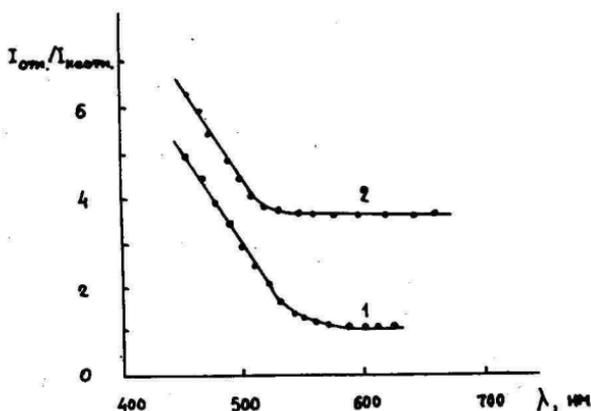


Рис. 2. Спектры оптического поглощения поверхностного сульфида меди: 1 - люминофор ЭЛС-455 В, 2 - ЭМ-510.

Fig. 2. Spectres of the optic adsorption of the surface copper sulphide. 1 - luminophor ELS - 455V, 2 - EM-510.

форов голубого, а меньшие - для люминофоров зеленого цветов свечения.

В работе /6/ приведены значения E_0 для соединений $Cu_{2-x}S$ определенные по краю собственного поглощения при комнатной температуре. Если сравнить их с полученными данными, то можно сделать вполне определенный вывод о составе второй фазы: вторая фаза в электролюминофорах переменного тока представляет собой сульфид меди нестехиометрического состава в виде модификаций от $Cu_{4,78}S$ до $Cu_{4,5}S$.

Присутствие в электролюминофорах сульфида меди нестехиометрического состава, по-видимому, является обычным явлением, поскольку люминофоры получают не в замкнутом объеме. Даже при получении монокристаллов в отпаянных ампулах состав $Cu_{2-x}S$ всегда получается нестехиометрическим (наблюдается смещение в сторону увеличения содержания серы, хотя в исходной шихте заложены компоненты для образования стехиометрического состава) и близким к $Cu_{4,8}S$ /10/. Следует отметить, что состав сульфида меди очень чувствителен к технологии получения люминофоров: концентрации меди, скорости охлажде-

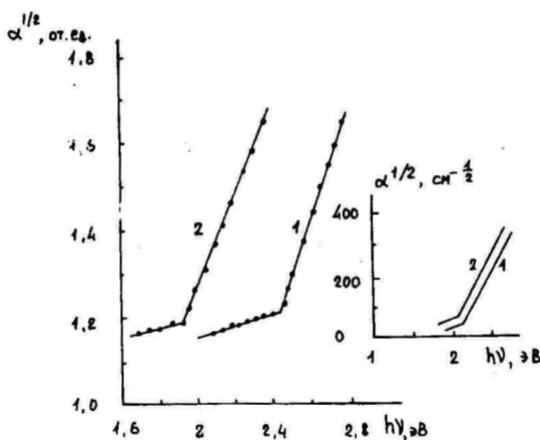


Рис. 3. Спектры оптического поглощения сульфида меди электролюминофоров голубого (1) и зеленого (2) цветов свечения. На вставке показаны спектры поглощения тонких пленок сульфида меди. 1, 2 - взяты из работы /8/.

Fig. 3. Spectres of copper sulphide optic adsorption, electroluminophor of light blue (1) and green (2) colour of luminescence. In the insertion the spectres absorbing the thin films of copper sulphide have been shown. 1, 2 - taken from the process.

ния, условий последующей термообработки продукта.

При изучении влияния концентрации меди на состав сульфида меди были приготовлены шихты с разным содержанием меди при прочих равных остальных компонентах. Условия синтеза для всех партий были совершенно идентичны.

Установлено, что увеличение концентрации меди в шихте способствует формированию на поверхности зерен люминофора сульфида меди разного состава. Чем выше концентрация меди при синтезе люминофоров, тем больше ее содержится в них и тем ближе состав сульфида меди к модификации $Cu_{2}S$ (табл. I).

Последующая термическая обработка готового продукта приводит к изменению состава сульфида меди. Установлено, что если в неотмытом люминофоре до перепрокалики присутствует сульфид меди типа $Cu_{4,75}S$, то после термообработки неотмы-

того образца при 650°C в течение 30–60 мин на воздухе образуется сульфид меди вида $Cu_{1,8-1,5}S$. Эти данные получены для конкретной партии ляминифора (вторая строчка табл. I). У других образцов сульфид меди может оказаться другого состава, но тенденция его изменения при термообработке сохраняется в направлении удаления серы из сульфида меди.

Таблица I

Влияние концентрации меди на состав сульфида меди

The effect of copper concentration on the composition of copper sulphide.

Концентрация меди в шихте, мас. %	Концентрация меди в ляминифоре, мас. %	Состав поверхностного сульфида меди
0,1	0,07	$Cu_{1,75}S$
0,25	0,12	$Cu_{1,75}S$
0,4	0,26	$Cu_{1,82}S$
0,8	0,35	$Cu_{1,5}S$

Таким образом, установлено, что в электролхаминифорах вторая фаза представляет нестехиометрический сульфид меди различных модификаций от $Cu_{1,75}S$ до $Cu_{1,5}S$. Проведенные многочисленные эксперименты не дали возможности обнаружить в ляминифорах фазы в виде сульфида одновалентной меди.

Имеются работы, в которых снижение V связывают с ухудшением свойств второй фазы /II/, либо конкретно указывается на то, что при старении происходит переход Cu_2S в CuS /I2/. Авторы цитируемых работ предполагают, что в генерации ЭЛ-излучения участвует вторая фаза в виде Cu_2S . Приведенные выше данные говорят об ином составе второй фазы.

В работе /I3/ для объяснения образования CuS при старении электролхаминифоров приведена реакция $Cu_2S + ZnS \rightarrow 2CuS + Zn$. Термодинамический расчет этой реакции при температурах от комнатной до 800°C показал, что рассматриваемая реакция не идет слева направо (изобарно-изотермический потенциал в указанных пределах температур практически не изменяется), и поэтому трудно представить появление сульфида двухвалентной меди в ляминифорах со временем.

Ниже описаны результаты изучения изменения фазового состава сульфида меди при старении электролхаминифоров. Методика определения состава второй фазы остается прежней с той лишь разницей, что спектры поглощения измеряли на состаренных ляминифорах. Для этого неомытый образец помещали в разборный электролхаминесцентный конденсатор (ЭЛК). В целях ис-

клучения протекания сквозных токов через зерна люминофора на электроды разборного ЭЛК наносили тонкий слой (10 мкм) лака ЭП-096. В таком конденсаторе люминофор подвергали многократному старению до $0,3 V_0$ при периодическом перемешивании.

После этого одну часть люминофора отмывали от второй фазы, другую оставляли неотмытой. На подготовленных образцах измеряли спектры рентгенолюминесценции, сравнивали их и идентифицировали состав второй фазы.

Из зависимости $\alpha^{1/2}$ от $h\nu$ (рис. 4) видно, что точка перегиба двух прямых спектров оптического поглощения для состаренных образцов смещается влево по оси энергий. Наблюдается уменьшение значений E_0 , что свидетельствует об изменении состава $Cu_{2-x}S$ в сторону увеличения содержания меди в нем.

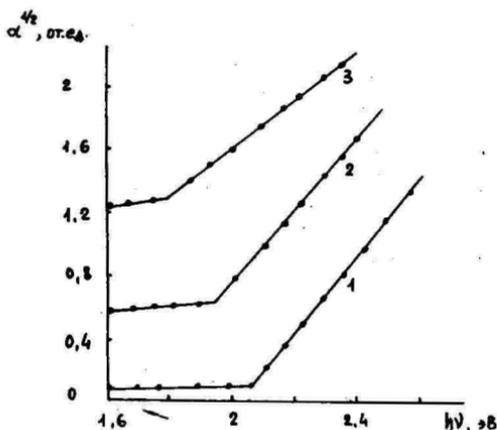


Рис. 4. Изменение при старении зависимости $\alpha(h\nu)$ электролюминофора зеленого цвета свечения ЭМ-510: 1 - до старения, 2 - после старения при 4-х кратном перемешивании и 3 - после 8-ми кратного перемешивания.

Fig. 4. Variability in the case of ageing depending on $\alpha(h\nu)$ electroluminophor of green luminescence EM-510. 1 - before ageing, 2 - after ageing in the case of 4-fold recombination and 3 - after 8-fold recombination.

Например, в свежем лимнофоре зеленого цвета свечения присутствует сульфид меди типа $Cu_{4,85}S$. В процессе работы происходит его изменение и в состаренном образце обнаружен сульфид меди вида $Cu_{4,06}S$ (рис. 4, кривые 1, 2). Чем больше степень старения, тем заметнее смещение в соединении $Cu_{2-x}S$ в направлении уменьшения индекса нестехиометрии X (рис. 4, кривые 1, 3).

Необходимо отметить, что полученные сведения об изменении состава сульфида меди сильно усреднены, так процессы генерации ЭЛ-излучения сосредоточены в очень малых объемах зерна и поэтому трудно получить образцы с равномерной степенью старения при перемешивании во всех направлениях. Очевидно, действительные изменения, происходящие в сульфиде меди при старении более существенны, чем удается получить из опыта. Тем не менее становится ясно, что в процессе старения вместе с изменениями, обнаруженными в местах концентрации электрического поля и на поверхности зерен [2], происходят изменения в сульфиде меди в направлении снижения величины X в $Cu_{2-x}S$.

Рентгенофотоэлектронный анализ состава сульфида меди

Для детального изучения сульфида меди, расположенного на поверхности электролиминофоров, использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Основные принципы метода заключаются в том, что на исследуемый объект направляют пучок монохроматического рентгеновского излучения с энергией фотонов $h\nu$. Фотоны возбуждают электроны со всех уровней атома, на которых энергия связи $E_{св}$ меньше $h\nu$, но с разной вероятностью, и поэтому линии в электронном спектре неодинаковы по интенсивности. Кинетическая энергия E_K электрона и энергия, которая необходима для его перевода с атомного уровня в вакуум, должна быть равна энергии рентгеновского фотона $h\nu$. Зная величину $h\nu$ и измерив E_K , определяют энергию связи электрона на уровнях в атоме $E_{св} = h\nu - E_K$. С помощью РФЭС получают спектры фотоэлектронов (РФЭС-спектры), по которым определяют качественный и количественный элементный состав приповерхностного слоя толщиной 10–20 Å. Более подробно о методе РФЭС и его возможностях можно узнать, например, из работы [14].

Для измерения РФЭС-спектров использована отечественная

установка типа СЭР-1. В качестве источника возбуждения применено характеристическое рентгеновское излучение MgK_{α_1, α_2} с энергией фотонов 1253,6 эВ. При изучении концентрационных распределений элементов в слое сульфида меди применен метод послыюного его травления ионами аргона с энергией 1,4 кэВ, плотностью тока 1 мкА/см² с последующим измерением и обработкой РФЭ-спектров. Калибровку спектрометра проводили по $4f_{7/2}$ - линии золота и 1s - линии углерода.

Электролиминоформы для исследований были приготовлены по известной технологии с содержанием меди 0,1; 0,25; 0,4 и 0,7 мас.%. Сульфид меди с поверхности частиц не удаляли. Полученные образцы были разделены на две серии. Затем образцы одной серии подвергали многократному старению в порошок, периодически перемешивая его. Далее на свежих и состаренных образцах измеряли РФЭ-спектры $2p_{3/2}$ - уровней меди и серы.

Из рассмотрения полученных экспериментальных данных видно, что с ростом концентрации меди в лимнофорах увеличивается интенсивность рентгеноэлектронных линий, снимаемых с поверхности сульфида меди (рис. 5). Степень роста интенсивности $2p_{3/2}$ - линии меди больше (рис. 5а) по сравнению с $2p_{3/2}$ - линией серы (рис. 5б).

Эффективная толщина (Λ^0) анализируемого слоя (при кинетической энергии $E_K > 150$ эВ) может быть определена по формуле /15/

$$\lambda_s = V E_K^{0,5} = V(\hbar\omega - E_{св})^{1/2}, \quad (2)$$

где $\hbar\omega$ - энергия рентгеновского фотона (для анода из магния энергия равна 1253,6 эВ), $E_{св}$ - энергия связи, которая составляет 932,5 и 164,2 эВ /14, 16/ для меди и серы соответственно, V - постоянная величина, равная 0,96 для неорганических материалов /15/.

Оценка глубины анализируемого слоя по выражению (2) показывает, что сбор данных для РФЭ-спектров производится из слоя толщиной 18-32 \AA . Необходимо подчеркнуть, что вклад поверхностного слоя в интенсивность рентгеноэлектронной линии составляет 95% от общей ее интенсивности /15/. Поэтому информацию из РФЭ-спектров получают о самом верхнем слое исследуемого вещества.

Интенсивность рентгеноэлектронной линии прямо пропорциональна концентрации изучаемого вещества /15/

$$I = K \cdot C \cdot G \cdot \lambda_s, \quad (3)$$

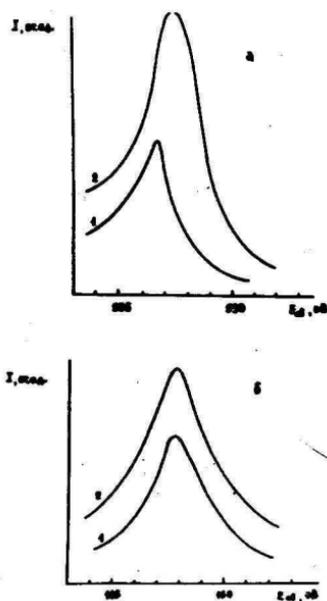


Рис. 5. Фотоэлектронные спектры $2p_{3/2}$ - уровня меди (а) и серы (б) поверхностного сульфида меди. Концентрация меди в люминофоре: 1 - 0,1; 2 - 0,25 мас. %.

Fig. 5. Photoelectric spectra $2p_{3/2}$ - the levels of copper (a) and sulphur (b) in the surface copper sulphide. The concentration of copper in luminophor: 1 - 0.1; 2 - 0.25 per cent of mass.

где K - приборный коэффициент, C - атомная концентрация элемента, G - сечение фотоионизации. При $E_k < 1,4$ кэВ, в соответствии с выражением (3), расчет относительного элементного состава слоя производят по формуле /15/

$$\frac{C_{Cu}}{C_s} = \left(\frac{I}{G} \right)_{Cu} : \left(\frac{I}{G} \right)_s \quad (4)$$

Индексы при буквенных обозначениях даны для нашего случая.

Используя экспериментально полученные интенсивности (площадь, ограниченная соответствующей кривой) рентгеноэлектронных линий, теоретические значения сечения фотоионизации

(15,9 эВ для меди и 1,745 эВ для серы /17/), определим относительный элементный состав приповерхностного слоя сульфида меди. Подсчет по выражению (4) дает соотношение элементов медь - сера равное 1,75 для концентрации меди 0,1 мас.% и 1,79 - для 0,25 мас.%.

При изучении элементного состава по глубине слоя использован метод послойного травления сульфида меди ионами аргона. При энергии ионов меньше 1,5 кэВ побочными эффектами, сопровождающими ионное травление (избирательное травление, вбивание ионов и т.д.), можно пренебречь, поскольку вероятность их существования в этих условиях пренебрежимо мала /18/.

С учетом сказанного, скорость распыления материала (A^0 /мин) определяется по формуле /17/

$$V_s = 0,06 \gamma \cdot j^+ \cdot A / \delta, \quad (5)$$

где γ - коэффициент распыления, атом/ион; j^+ - плотность тока ионов, мкА/см²; A - атомная масса; δ - плотность материала мишени, г/см³. При энергии ионов аргона коэффициент распыления составляет для меди 3,6, для серы 1,8 атом/ион /19/. С учетом плотности тока ионов 1 мкА/см² и удельного веса веществ (8,9 г/см³ для меди и 2,07 г/см³ для серы /20/) скорость распыления составляет 1,55 и 1,65 A^0 /мин для меди и серы соответственно. Таким образом, можно принять скорость распыления сульфида меди около 1,6 A^0 /мин.

Послойный анализ сульфида меди показал, что РФЭ-спектры изменяются: снижается интенсивность рентгеноэлектронной линии $2p_{3/2}$ - уровня меди и практически не изменяется интенсивность линии $2p_{3/2}$ - уровня серы (рис. 6).

По формулам (3, 4) проведена оценка изменения отношения медь - сера по толщине слоя сульфида меди. Оказалось, что с ростом глубины анализа (увеличения времени травления) изменяется профиль распределения меди, а концентрация серы остается постоянной. Это приводит к снижению относительного атомного соотношения медь - сера в направлении к границе раздела сульфид меди - сульфид цинка (рис. 7). Причем на поверхности лимнофоров величина C_{Cu}/C_s существенно выше, чем у границы раздела, и соответственно больше в тех лимнофорах, которые приготовлены с высоким содержанием меди.

С помощью послойного анализа осуществлена оценка толщины слоя сульфида меди, образующегося в процессе синтеза на по-

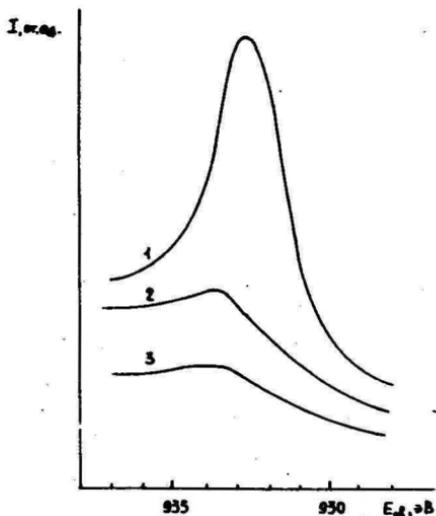


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры $2p_{3/2}$ - уровня меди поверхностного сульфида меди: 1 - до травления, 2 - после травления ионами аргона в течение 30 мин, 3 - в течение 60 мин. Электролюминофор с концентрацией меди 0,25 мас. %.

Fig. 6. Photoelectric spectra $2p_{3/2}$ - the levels of copper in the surface copper sulphide.

1 - before the excitement, 2 - after the excitement with argon ions in the course of 30 min., 3 - in the course of 60 min. Electroluminophor with copper concentration 0.25 per cent of mass.

верхности электролюминофоров. Метод определения заключается в измерении интенсивности $2p_{3/2}$ - линии цинка при последнем травлении. Резкий рост интенсивности рентгеноэлектронной линии цинка (при измерении РФЭ-спектров сульфида меди $2p_{3/2}$ - линия цинка просматривается, но ее интенсивность мала) свидетельствует о том, что начинается диагностика основы диоксида.

Зная скорость распыления сульфида меди и время, затрачиваемое на это, легко найти толщину слоя $d_{Cu_2S} = V_s \cdot t$

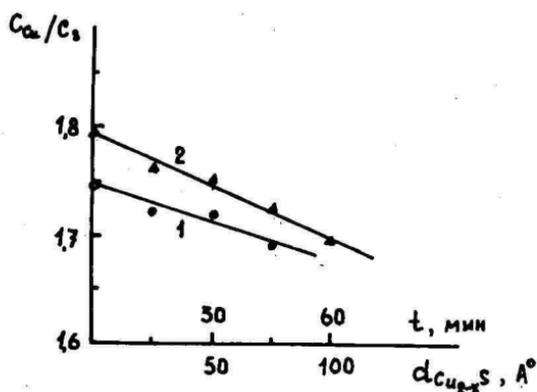


Рис. 7. Элементный состав сульфида меди в электролюминофорах с концентрацией меди 0,1 (1) и 0,25 мас. % (2).

Fig. 7. The element composition of copper sulphide in electroluminophors with copper concentration 0.1 (1) and 0.25 per cent of mass (2).

Определенная таким способом величина d составляет 75–100 Å. Причем меньшее значение соответствует люминофору с концентрацией меди 0,1, а большее – 0,25 мас.%. По-видимому, толщина слоя сульфида меди в 100 Å на поверхности зерен представляется вполне реальной величиной.

В процессе работы люминофоров происходит изменение РФЭ-спектров $2p_{3/2}$ – линии меди. Характер этих изменений направлен на увеличение интенсивности рентгеноэлектронных линий (рис. 8). Причем изменение РФЭ-спектров меди прослеживается по всей анализируемой толщине слоя сульфида меди (рис. 8). РФЭ-спектры $2p_{3/2}$ – линии серы в процессе старения не изменяются и остаются по форме и интенсивности такими же, как до старения (рис. 5б). Следует подчеркнуть, что на рис. 8 показана часть экспериментальных данных. Аналогичные результаты получены на всей серии исследованных люминофоров. Анализ результатов с помощью формул (3–5) рентгенофотозлектронных спектров показан на рис. 9.

Видно, что при старении электролюминофоров происходит

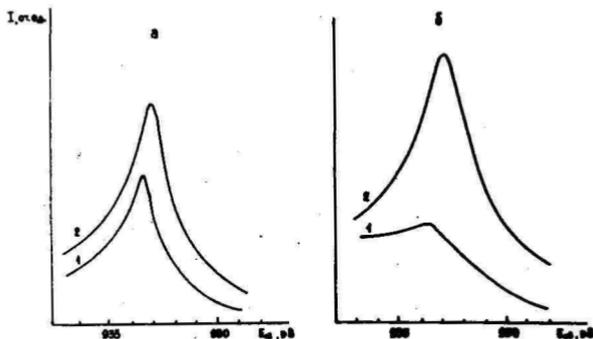


Рис. 8. Фотоэлектронные спектры $2p_{3/2}$ - уровня меди на поверхности (а) и в глубине (б) слоя сульфида меди: 1 - до старения, 2 - после старения. Концентрация меди в электролюминофоре составляет 0,25 мас. %.

Fig. 8. Photoelectric spectra $2p_{3/2}$ - the level of copper on the surface (a) and in the depth (b) of the copper sulphide layers. 1 - before ageing, 2 - after ageing. The concentration of copper in electroluminophors forms 0.25 per cent of mass.

рост отношения медь - сера. Причем ответственным за это увеличение является прирост атомов меди (интенсивность $2p_{3/2}$ - линии меди растет, а $2p_{3/2}$ - уровня серы остается неизменной) в слое $Cu_{2-x}S$. Характер изменения со временем отношения медь - сера зависит от условий получения образцов. Так, например, в свежих образцах с содержанием меди 0,1 - 0,25 мас. % отношение медь - сера составляет 1,75-1,78 и снижается с глубиной анализа до 1,7, а в состаренных - эта величина больше (1,82-1,86) и растет с продвижением в глубь слоя до 1,87-1,9 (рис. 9 а, б).

В несостаренных люминофорах с концентрацией меди 0,4-0,7 мас. % отношение медь - сера на поверхности $Cu_{2-x}S$ равно 1,83-1,95, а в глубине слоя - 1,7-1,78. После старения эти величины возросли на поверхности сульфида меди до 1,9-1,95.

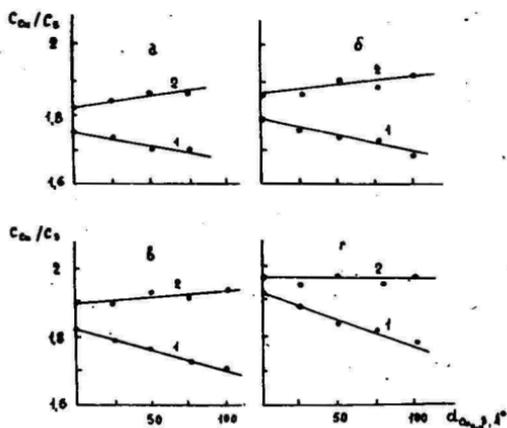


Рис. 9. Изменение элементного состава по толщине слоя сульфида меди до (1) и после (2) старения. Концентрация меди в электролюминофорах составляет: а - 0,1; б - 0,25; в - 0,4; г - 0,7 мас. %.

Fig. 9. Change in the element content depending on the thickness of the copper sulphide layer before (1) and after (2) ageing. Copper concentration in electroluminophors forms: a)- 0.1; б)- 0.25; в)- 0.4; д)- 0.7 per cent of mass.

По мере продвижения в глубь слоя $Cu_{2-x}S$ отношение медь - сера постепенно увеличивается, и максимальным изменением при старении подвергается слой, прилегающий к границе раздела фаз - сульфидов меди и цинка (рис. 9 б).

Таким образом, сведения о фазовом составе поверхностного сульфида меди, полученные в результате изучения спектров оптического поглощения, подтверждаются рентгеноэлектронным анализом $Cu_{2-x}S$. Они свидетельствуют о том, что в электролюминофорах сульфид меди представляет в разной степени нестехиометрические соединения не только в образцах с разным содержанием меди, но является фазой переменного состава в одном и том же образце. В процессе работы люминофоров происходит переход сульфида меди из одной модификации $Cu_{2-x}S$ в другую с меньшим x .

Известно, что в местах генерации ЭЛ-излучения действует сильное электрическое поле. Под действием этого поля положительные ионы меди (междоузельные) дрейфуют к границе раздела фаз $Cu_{2-x}S - ZnS:Cu$ в направлении из сульфида цинка (поле сосредоточено в основном в сульфиде цинка) к сульфиду меди.

Соединения $Cu_{2-x}S$ представляют собой разупорядоченные структуры с большой концентрацией собственных дефектов. Преобладающим типом дефектов в сульфидах меди являются вакансии меди V_{Cu}^- /6/. Например, при 300 К концентрация вакансий в Cu_2S составляет 10^{19} см^{-3} , а в $Cu_{1.8}S - 7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Механизм диффузии в этих соединениях является вакансионным /6/.

Следовательно, в процессе старения пришедшие ионы меди из мест генерации ЭЛ-излучения перемещаются по вакансиям, рекомбинируют с ними и изменяют фазовый состав сульфида меди в направлении увеличения концентрации меди. Ускорить изменение состава $Cu_{2-x}S$ может напряжение, непосредственно приложенное к сульфиду меди. Подобные эффекты были обнаружены в фотопреобразователях типа $Cu_{2-x}S - CdS$ /21/.

Рост содержания меди в $Cu_{2-x}S$ со временем приводит к изменению параметров гетероперехода $Cu_{2-x}S - ZnS:Cu$ (высоты и ширины потенциального барьера, характера токопрохождения, условий генерации неравновесных носителей и т.д.), а также яркости ЭЛ. Кроме того, от типа сульфида меди, присутствующего в люминофоре, существенным образом будет зависеть скорость изменения его состава при работе, а следовательно, и степень спада яркости свечения.

Влияние модификации сульфида меди на характеристики электролюминофоров

Разные сульфиды имеют различные электрические и физико-химические свойства /6/ (табл. 2). Это приводит к необходимости учитывать роль этих свойств в механизме старения при работе системы $Cu_{2-x}S - ZnS:Cu$.

Для удобства дальнейших рассуждений о снижении яркости ЭЛ из-за изменения сульфида меди при старении построены равновесные энергетические диаграммы гетеропереходов $Cu_{2-x}S - ZnS:Cu$ (рис. 10) по методике, описанной в работе /22/. Данные для построения гетеропар взяты из многих работ /6, 8, 10, 21, 23-27/, усреднены и сведены в табл. 3.

Приведенные энергетические диаграммы возможно гипотетичны, поскольку соответствующие гетеропары, в полном смысле

Свойства соединений Cu_{2-x}S

Table 2

The properties of Cu_{2-x}S junctions

Тип сульфида меди	Температура существования, °С	Ширина запрещенной зоны, эВ		Концентрация носителей, см^{-3}
		оптическая	термическая	
$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	25-103,5	1-1,25	1,5	$3,5 \cdot 10^{18}$
$\text{Cu}_{1,96}\text{S}$	25-93	1,3-1,7	1,65	$(2-4) \cdot 10^{19}$
$\text{Cu}_{1,8}\text{S}$	25-83	2,35	2,2	$1,5 \cdot 10^{21}$
$\text{Cu}_{1,75}\text{S}$	25-77	2,35	2,4	$3 \cdot 10^{21}$

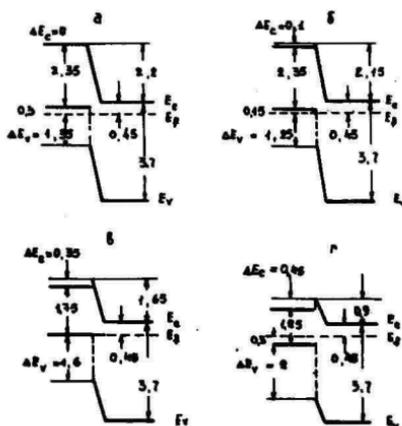


Рис. 10. Энергетические диаграммы гетеропереходов

$\text{Cu}_{2-x}\text{S}-\text{ZnS}:\text{Cu}$.

а - $\text{Cu}_{1,75}\text{S}-\text{ZnS}:\text{Cu}$; б - $\text{Cu}_{1,8}\text{S}-\text{ZnS}:\text{Cu}$;

в - $\text{Cu}_{1,96}\text{S}-\text{ZnS}:\text{Cu}$; г - $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}:\text{Cu}$.

Все значения приведены в эВ.

Fig. 10. Energy diagrams of heterojunctions

$\text{Cu}_{2-x}\text{S}-\text{ZnS}:\text{Cu}$.

а - $\text{Cu}_{1,75}\text{S}-\text{ZnS}:\text{Cu}$; б - $\text{Cu}_{1,8}\text{S}-\text{ZnS}:\text{Cu}$;

с - $\text{Cu}_{1,96}\text{S}-\text{ZnS}:\text{Cu}$; д - $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}:\text{Cu}$.

All the values have been reduced in eV.

этого слова, не были получены. Однако проведенные исследования указывают на возможность существования в лимнифорах гетеропереходов отмеченных типов.

Таблица 3

Основные параметры сульфидов цинка и меди

Table 3

The basic parameters of zinc and copper sulfides

Параметры	Вещества				
	ZnS	Cu ₂ S	Cu _{4,0c} S	Cu _{4,7} S	Cu _{4,75} S
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,7	1,25	1,7	2,35	2,35
Электронное сродство, эВ	3,9	4,35	4,25	-	-
Уровень Ферми, эВ					
$E_C - E_F$	0,2-0,45	-	-	-	-
$E_F - E_V$	-	0,3	0	-0,15	-0,3
Концентрация нескомпенсированных доноров, см ⁻³	$10^{16} - 10^{18}$	-	-	-	-
Концентрация нескомпенсированных акцепторов, см ⁻³	-	10^{18}	$2 \cdot 10^{19}$	$1,5 \cdot 10^{21}$	$3 \cdot 10^{21}$

Из анализа равновесных энергетических диаграмм следует, что изменение состава сульфида меди очень сильно видоизменяет структуру гетероперехода Cu_{2-x}S - ZnS:Cu. Переход от Cu_{4,75}S к Cu₂S приводит к тому, что в зоне проводимости (валентной зоне) гетероперехода появляется разрыв ΔE_C (ΔE_V). Этот разрыв обусловлен разницей в величинах ширины запрещенной зоны и энергии электронного сродства контактирующих пар. Величины ΔE_C и (ΔE_V) имеют максимальные значения при образовании гетероперехода Cu₂S - ZnS:Cu. Кроме того, в гетероструктуре появляется потенциальный барьер треугольного типа (рис. 10).

Проанализируем возможные пути проникновения электронов в область сильного поля на конкретных примерах. В случае приложения напряжения в запиорном направлении к структурам Cu_{2-x}S - ZnS:Cu при некотором значении V дно зоны проводимости ZnS:Cu опускается ниже потолка валентной зоны Cu_{2-x}S, и тогда станет возможным переход электронов из сульфида меди в сульфид цинка в направлении, указанном стрелкой I (рис. II).

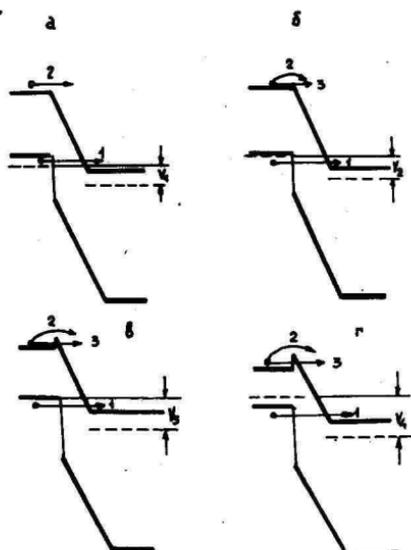


Рис. II. Энергетические зонные диаграммы гетеропереходов, включение в заборном направлении:

а - $\text{Cu}_{1.75}\text{S} - \text{ZnS}:\text{Cu}$; б - $\text{Cu}_{1.8}\text{S} - \text{ZnS} - \text{ZnS}:\text{Cu}$
 в - $\text{Cu}_{1.96}\text{S} - \text{ZnS}:\text{Cu}$; г - $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS}:\text{Cu}$
 $V_1 V_2 V_3 V_4$.

Fig. 11. Energy zone diagrams of heterojunctions, with the connection in the barrier direction.

а - $\text{Cu}_{1.75}\text{S} - \text{ZnS}:\text{Cu}$; б - $\text{Cu}_{1.8}\text{S} - \text{ZnS} - \text{ZnS}:\text{Cu}$
 с - $\text{Cu}_{1.96}\text{S} - \text{ZnS}:\text{Cu}$; д - $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS}:\text{Cu}$
 $V_1 V_2 V_3 V_4$.

Если в зоне проводимости сульфида меди появятся тепловые электроны, то не исключено надбарьерное проникновение электронов в область сильного поля (рис. II, стрелка 2). Однако этот путь становится маловероятным в структурах б-г, так как из-за разрыва в зонах проводимости на границе раздела появляется дополнительный треугольный потенциальный барьер. Этот барьер может быть преодолен посредством туннелирования элек-

тронов сквозь его (рис. II, стрелка 3). По-видимому, в гетеропереходах $Cu_{2-x}S - ZnS : Cu$ основным способом введения носителей в барьер является туннельный эффект /28/, и этот факт подтвержден экспериментально в работе /27/ при изучении токопрохождения в пленочных структурах аналогичного типа.

Расчет прозрачности барьера гетероперехода $Cu_2S - ZnS : Cu$, сделанный в работе /28/, привел к зависимости туннельного тока от напряжения

$$I \sim \exp \left(- \frac{x\sqrt{2m} \Delta^{3/2}(0)}{3e\hbar\sqrt{V}} \right), \quad (6)$$

где $x = \sqrt{2e/\epsilon n}$; \hbar - постоянная Планка, m - эффективная масса электрона, $\Delta(0)$ - высота барьера в начале перехода.

Согласно выражению (6) и исходя из реально существующих типов гетеропереходов в электролиминофорах вида $Cu_{4,75-4,8}S - ZnS : Cu$, основной вклад в величину тока, входящего в область сильного поля, будет вносить переход I (рис. II). При прочих равных условиях величина тока будет зависеть от $\Delta(0)$. Анализ схемы гетеропереходов (рис. IO) показывает, что величина $\Delta(0)$ изменяется от 0,15 эВ для $Cu_{4,75}S - ZnS : Cu$ до 0,75 эВ для $Cu_2S - ZnS : Cu$. Это означает, что при равном внешнем напряжении яркость лимнофоров с разной сульфидной фазой будет неодинакова: величина V будет больше у лимнофоров, содержащих сульфид меди типа $Cu_{4,75}S$, по сравнению с образцами, имеющими сульфид меди с меньшим индексом стехиометрии.

Подтверждением правильности такого взгляда может служить следующий опыт. Термической обработкой неостылых лимнофоров в течение времени от 0,5 до 6 ч удается осуществить последовательный переход от одной модификации сульфида меди к другой по схеме $Cu_{4,75}S(0) \rightarrow Cu_{4,8}S(0,5) \rightarrow Cu_{4,3}S(3) \rightarrow Cu_{4,3c}S(6 \text{ ч})$. Эти опытные данные относятся к конкретному лимнофору $ZnS : Cu$, At , концентрация меди в шихте которого составляла 0,3 мас.%. В другом лимнофоре с иной концентрацией меди длительность термообработки, необходимая для перевода сульфида меди из одной модификации в другую, существенно изменится.

На полученной серии образцов измерены некоторые характеристики: спектры излучения, яркость и стабильность. Обнаружено, что термически не обработанный лимнофор имеет спектр

излучения с максимумом в зеленой полосе, равным 520 нм. После получасовой обработки максимум спектра смещается к 530 нм, дальнейшее увеличение времени термообработки не приводит к заметным изменениям в спектрах ЭЛ.

Зависимость яркости свечения от типа сульфида меди имеет более сложный характер: величина яркости растет при переходе от $Cu_{4,75}S$ до $Cu_{4,2}S$. После достижения максимальной величины V уменьшается, и люминофор с фазой в виде $Cu_{4,96}S$ имеет самую низкую яркость свечения (рис. 12, кривая 1).

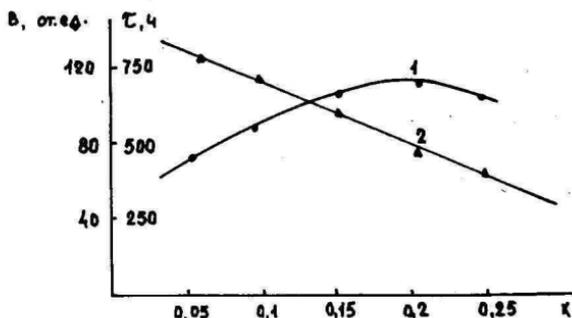


Рис. 12. Зависимость яркости (1) и времени полуспада (2) люминофора от индекса нестехиометрии сульфида меди. Режим испытаний: 150 В, 5 кГц, температура 300 К.

Fig. 12. The dependence of luminophor brightness (1) and the time of half-decay (2) on the index of nonstoichiometric copper sulphide. Regime of the test: 150 V, 5 kHz, temperature 300 V.

Стабильность исследованных люминофоров растет, максимальной стабильностью обладают люминофоры со второй фазой, близкой к Cu_2S (рис. 12, кривая 2). Испытания на стабильность проведены в твердых ЭЛК при одинаковой начальной яркости.

В чем причины влияния типа сульфида меди на яркость ЭЛ? Поскольку $B \sim I$ (согласно выражению 6), то зависимость B от $\Delta^{3/2}(0)$ при прочих неизменных других параметрах в координатах $\ln B - \Delta^{3/2}(0)$ должна представлять прямую линию. Справедливость этого утверждения была проверена по экспериментальной зависимости яркости ЭЛ от типа сульфида меди (рис. 12) и значениям $\Delta(0)$, полученным из зонных диаграмм соответствующих гетеропереходов $Cu_{2-x}S - ZnS:Cu$ (рис. 10). С учетом разумных допущений, например, о неизменности M , N и других параметров при температурном воздействии на лиминофоры в целях перевода $Cu_{2-x}S$ из одной модификации в другую с меньшим x , получено удовлетворительное согласие опытных данных и теоретической зависимости B от $\Delta(0)$ (рис. 13).

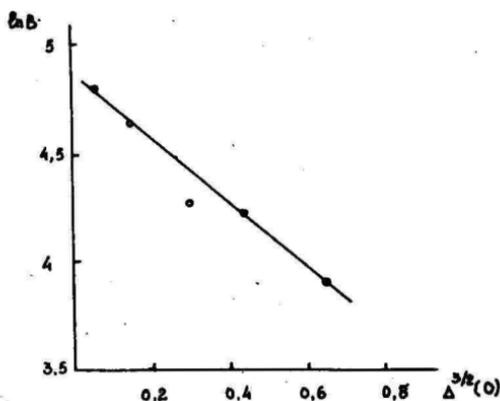


Рис. 13. Зависимость яркости свечения от величины $\Delta^{3/2}(0)$.

Fig. 13. Dependence of the luminescence brightness on the magnitude $\Delta^{3/2}(0)$.

Следовательно, влияние природы сульфида меди на яркость ЭЛ заключается в снижении тока, входящего в область сильного поля, при переходе $Cu_{2-x}S$ в соединение с меньшим индексом нестехиометрии.

Подтверждением правильности такого взгляда может служить

следующее. Были взяты люминофоры, имеющие вторую фазу в виде соединений $Cu_{4,75}S$ и $Cu_{4,6}S$, на которых измерены вольт-яркостные характеристики. Установлено, что зависимость яркости от напряжения у них различная. Так, параметр b , входящий в известное выражение $B \sim \exp(-b/\sqrt{V})$, равен 74 для первого образца и 85 - для второго (рис. 14, кривые 1,2). Первый образец, составленный до 0,3 Во, имеет вольт-яркостную характеристику, почти совпадающую (но смещенную по оси ординат) с таковой люминофора, вторая фаза которого состоит из $Cu_{4,6}S$ (рис. 14, кривые 2, 3).

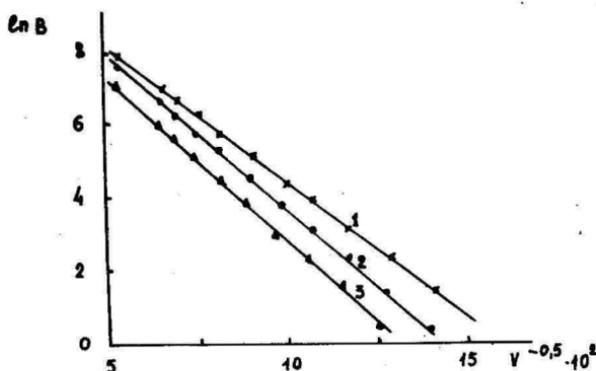


Рис. 14. Вольт-яркостные характеристики электролюминофора. 1 - вторая фаза типа $Cu_{1,75}S$ 2 - $Cu_{1,6}S$ и 3 - первый образец, но состаренный до 0,3 Во при 150 В, 5 кГц, температуре 300 К.

Fig. 14. Volt-brightness characteristics of electro-luminescent phosphors. 1 - the second phase of the type $Cu_{1,75}S$, 2 - $Cu_{1,6}S$ and 3 - the first model, but aged up to 0,3 Vo at 150 V, 5 kHz, and temperature 300 V.

Исследуемые электролюминофоры отличаются друг от друга только природой второй фазы и поэтому естественно неодинаковую яркость образцов связать с изменениями, происходящими в сульфиде меди при температурной обработке. Если рассматри-

вать гетеропереход $Cu_{4,98}S - ZnS:Cu$, то из зонной схемы следует, что у данной структуры значение $\Delta(0)$ больше по сравнению с гетеропарой $Cu_{4,75}S - ZnS:Cu$ (рис. 10). Яркость свечения определяется током (при прочих постоянных других параметрах), входящим в область сильного поля. Величина тока, согласно формуле (6), зависит от $\Delta(0)$: ток тем меньше, чем больше $\Delta(0)$. Поэтому снижение яркости ЭЛ при переходе к сульфиду меди с меньшим X происходит из-за уменьшения величины первоначального тока.

Выше отмечалось, что при работе люминофоров под действием сильного поля, сосредоточенного в барьере, ионы меди из сульфида цинка попадают в сульфид меди, в котором они имеют возможность перемещаться по вакансиям V_{Cu}^- , встраиваться в них, накапливаться в сульфиде меди и изменять его состав в сторону увеличения содержания меди. При переходе от сульфида меди $Cu_{4,75}S$ к Cu_2S существенно уменьшается концентрация вакансий. Это приводит к снижению скорости диффузии ионов меди в $Cu_{2-x}S$ и, следовательно, к уменьшению вероятности изменения состава второй фазы. В данной ситуации вторая фаза не претерпевает существенных изменений и спад яркости ЭЛ, связанный с изменениями сульфида меди со временем, почти полностью (для сульфида меди близкого к Cu_2S) исключается. Поэтому люминофоры, имеющие сульфид меди с меньшим X , обладают повышенной стабильностью (рис. 12, кривая 2).

В практике применения и исследования электролюминофоров часто наблюдается такой факт: чем выше яркость свечения одноступенчатых люминофоров, тем хуже их стабильность. Если принять во внимание результаты настоящих исследований, в частности, данные рис. 12, то подобная связь между яркостью и стабильностью, по всей вероятности, обусловлена типом сульфида меди, присутствующего в этих люминофорах.

Используя данные рис. 12 и 14, можно оценить вклад второй фазы в спад яркости ЭЛ. Из вольт-яркостных характеристик свежего люминофора (рис. 14, кривая 1), этого же люминофора, но состаренного до 0,3 Во (рис. 14, кривая 3), и несостаренного люминофора с сульфидом меди $Cu_{4,98}S$ (рис. 14, кривая 2) следует, что процент спада яркости в режиме испытаний 150 В, 5 кГц, обусловленный переходом сульфида меди из $Cu_{4,75}S$ в $Cu_{4,98}S$ (данные люминесцентного анализа) составляет 34% (из рис. 12 эта величина равна 29%). Остальные 36% из 70% общего спада связаны с другими факторами.

Таким образом, для конкретных образцов, при старении их

до 0,3 Во, вклад, связанный с изменением свойств второй фазы, составляет 40–50% от общего спада яркости ЭЛ. Очевидно, процент спада будет варьироваться в зависимости от типа второй фазы и степени старения люминофоров. При неблагоприятной ситуации максимальный спад, обусловленный второй фазой, может составлять более 50% (рис. 12, кривая I).

Возможные пути стабилизации параметров электролюминофоров

Совокупность экспериментальных данных показывает, что стабильность электролюминофоров в значительной степени определяется фазовым составом сульфида меди: чем ближе сульфид меди к соединению Cu_2S тем стабильнее люминофоры. Практически близкие взгляды на механизм старения электролюминофоров прослеживаются в работах /29–32/.

При синтезе в образцах обычно получают нестехиометрические соединения $Cu_{4,75-4,8}S$. Перевод сульфида меди из одной модификации в другую с более высоким содержанием меди можно осуществить термической обработкой соответствующего сульфида меди /23/. Варьировать состав $Cu_{2-x}S$, т.е. изменять индекс нестехиометрии X, можно введением в сульфид меди донорной примеси /33/. Целесообразно применять предварительное старение люминофора при высоких напряжениях, частоте и температуре с целью быстрого перевода $Cu_{2-x}S$ из одной модификации в другую, более стабильную, с последующим восстановлением яркости свечения /34/.

Очевидно, радикальный путь улучшения характеристик электролюминофоров заключается в замене $Cu_{2-x}S$ на более стабильную фазу с электрофизическими свойствами, идентичными сульфиду меди $Cu_{4,75-4,8}S$, и параметрами кристаллической решетки, совпадающими с сульфидом цинка. Такая замена предполагает сохранение условий для получения высокой яркости (см. рис. 12, кривая I, соответствие максимума яркости определенному типу сульфида меди) при одновременном повышении стабильности (переход ко второй фазе другой природы) люминофоров.

Некоторые способы стабилизации второй фазы реализованы на уровне лабораторного эксперимента. Полученные результаты описаны в работе /4/; из них следует, что только устранение спада яркости по причине изменения свойств второй фазы со временем позволяет получать люминофоры с повышенной стабильностью. Таким образом, сведения, приведенные в настоящей ра-

боте, показывают, что одним из приоритетных направлений в стабилизации свойств электролюминофоров является оптимизация фазового состава сульфида меди на уровне близком к Cu_2S .

Литература

1. Люминесцентные материалы и химические вещества: Каталог. Черкассы, 1983. - 80 с.
2. Ковалев Б.А. Деградационные явления в электролюминофорах переменного тока. - Уч. зап. Тарт. ун-та, 1982, вып. 632, с. 21-49.
3. Веревкин Ю.Н. Деградационные процессы в электролюминесценции твердых тел. - Л.: Наука, 1983. - 122 с.
4. Ковалев Б.А., Цюрупа О.В. Повышение стабильности электролюминесцентных источников света. - Светотехника, 1983, № 8, с. 14-16.
5. Верецагин И.П., Ковалев Б.А., Цюрупа О.В. Изменение состава фазы сульфида меди при старении электролюминофоров. - ЖФХ, 1984, т. 58, №-9, с. 2631-2632.
6. Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения A_2B^{IV} . - М.: Металлургия, 1980. - 132 с.
7. Власенко Н.А., Кононец Я.Ф. Оптические и электрические свойства пленок сульфида меди. - УФХ, 1971, т. 16, № 2, с. 237-243.
8. Васильченко В.П., Каск А.К. Об идентификации поверхностной фазы в электролюминофорах постоянного поля. - Уч. зап. Тарт. ун-та, 1978, вып. 466, с. 42-45.
9. Панков Л. Оптические процессы в полупроводниках /Пер. с англ. под ред. Е.И. Алферова, В.С. Вавилова. - М.: Мир, 1973. - 456 с.
10. Сорокин Г.П., Андроник И.Я., Ковтун Б.Е. Структура и электрические свойства монокристаллов $Cu_{2-x}S$ - Неорганические материалы, 1975, т. II, № 12, с. 2129-2132.
11. Пекерман Ф.М., Козлова Н.А., Петошина Л.Н., Казанкин О.Н. Исследование стабильности электролюминофоров. - В кн.: Химия и технология люминофоров. М.-Л.: Химия, 1964, с. 40-54.
12. Запелешко Н.Н., Данилов В.П., Веревкин Ю.Н. Электронно-микроскопическое исследование процессов старения электролюминофоров. - В кн.: Электролюминесценция твердых тел и ее применение. Киев: Наукова думка, 1973, с. 197-200.

13. Данилов В.П., Заплешко Н.Н., Миронов К.Е. Механизм твердофазных реакций на границе фаз $ZnS - Cu_2S$ - В кн.: Технология производства и исследование лиминофоров. Ставрополь, 1981, вып. 20, с. 78-83.
14. Карлсон Т. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. - Л.: Машиностроение, 1981. - 248 с.
15. Нефедов В.И. Физические основы рентгеноэлектронного анализа состава поверхности. - *Atomki közlismenyeki*, 1980, т. 22, № 4, с. 243-266.
16. Электронная спектроскопия / Под ред. К. Зигбана. - М.: Мир, 1979. - 582 с.
17. Методы анализа поверхностей / Под ред. А. Зандерн. - М.: Мир, 1979. - 582 с.
18. Брагин В.Г., Шабанов И.Н. и др. Применение пенной пушки для рентгеноэлектронного анализа поверхности твердых тел. - Поверхность: Физика, химия, механика, 1982, № II, с. 105-110.
19. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Пер. с англ. под ред. В.И. Раховского. - М.: Мир, 1981. - 468 с.
20. Справочник химика.-М.-Л.: Химия, 1964, т. 2. - 1701 с.
21. Карпенко И.В., Ксендзацкая Ю.Н., Лисенков Т.В. и др. Тонкопленочные фотопреобразователи на основе гетеропереходов $Cu_{2-x}S - CdS$, $Cu_{2-x}S - CdTe$, $Cu_{2-x}Te - CdTe$ - В кн.: Физические процессы в гетеропереходах: Тез. докл. Всесоюз. конф. Кишинев, 1974, с. 100-101.
22. Милнс А., Ройхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник / Пер. с англ. под ред. А.А. Гишпиуса. - М.: Мир, 1975. - 432 с.
23. Самсонов Г.В., Дроздов С.В. Сульфиды. - М.: Металлургия, 1972. - 304 с.
24. Сорокин Г.П., Идриган Г.З. Ширина запрещенной зоны Cu_2Se , Cu_2Te , Cu_2S . - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1975, т. II, № 2, с. 351-352.
25. Георгобини А.Н. Стеблин В.И. Электролюминесценция гетероперехода $ZnS - Cu_2S$. - ФТП, 1967, т. I, № 6, с. 931-933.
26. Павелец С.Ю., Федорус Г.А. Особенности прохождения тока и параметры зонной диаграммы гетеропереходов $Cu_{2-x} - CdS$. - ФТП, 1976, т. 10, № 9, с. 1745-1747.

27. Горбик П.П., Комащенко В.Н., Федорус Ф.А. Механизм токопрохождения и зонная диаграмма гетероперехода сульфид меди - сульфид цинка. - ФТП, 1980, т. 14, № 7, с. 1276-1280.
28. Георгобиани А.Н. Электролюминесценция кристаллов. / Тр. ФИАН. М., 1963, т. 23, с. 3-63.
29. Матизен Л.Д., Таммик А.-А.А. Влияние условий отжига на стабильность ZnS -электролюминофоров. - Уч. зап. Тарт. ун-та, 1982, вып. 592, с. 75-81.
30. Pakeva S.N., Kolentsov K.M. On the role of moisture in the ageing and restoration processes in ZnS:Cu Electroluminophors. - J. Luminescence, 1984, v. 29, p. 31-38.
31. Pakeva S.N., Dafinova R. Electroluminophors on the Basis ZnS:Sn. - Phys. Stat. Sol. (a), 1983, k77 - k80.
32. Katsuhiko H., Haruki K., Bunjiro T. A. C. powder Electroluminescence Maintenance Improvement. - J. Electrochem. Soc., 1983, v. 130, N 12, p. 2448 - 2452.
33. Гезалов В.И. Волны зарядовой плотности и структурный переход в $Cu_9S_8Cu_{2-x}S$. - ФТП, 1981, т. 23, вып. II, с. 320I-32II.
34. Ковалев Б.А. Механизм увеличения стабильности регенерированных электролюминофоров. - Уч. зап. Тарт. ун-та, 1984, вып. 692, с. 108-III.

THE ROLE OF COPPER SULPHIDE IN THE MECHANISM OF
AGEING ELECTROLUMINESCENT PHOSPHORS AT ALTERNATING CURRENT

B. Kovalyov

S u m m a r y

By using the luminescent method and the method of X-ray electronic spectroscopy it has been shown that nonstoichiometric copper sulphide $Cu_{1.75-1.8}S$ is present in electroluminescent phosphors. In the process of luminophor activity a recombination of copper sulphide from one modification $Cu_{2-x}S$ to another, with lesser X content, takes place. The observable changes of the mechanism have been investigated. Taking into account the actually existing modifications of copper sulphide, built in the heterojunction scheme $Cu_{2-x}S-ZnS : Cu$, the effect of a concrete type of heterojunction on the brightness and stability of electroluminescent phosphors has been pointed out. The estimation of the extent of changes in the properties of copper sulphide, with the time of brightness decay, shows that the quantity of loss varies depending on the type of the second phase in the initial luminophor as well as on the degree of its ageing, amounting to more than 50 per cent.

The recommended ways of improving the properties of electroluminescent phosphors include the optimization of copper sulphide phase content to the level approximately the same as that of Cu_2S or the change of $Cu_{2-x}S$ into a more stable phase, with its electrophysical characteristics close to $Cu_{1.75-1.8}S$ and the parameters of crystal lattice corresponding to those of zinc sulphide.

ОЦЕНКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВНЫХ ОБЛАСТЕЙ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

И.-В.О. Тальвисте, Э.К. Тальвисте

Предложена и рассчитана эквивалентная схема электролюминоцентного конденсатора с явным выделением в ней активных (излучающих) областей.

Известно, что электролюминоспирующие ("активные") области как в порошковых /1/, так и в пленочных /2/ ЭЛ-конденсаторах занимают малую долю от всего объема люминофора. При этом размеры собственно светящейся области меняются как с напряжением возбуждения, так и с его частотой /3/. Это необходимо учесть при составлении эквивалентной схемы ЭЛК с активными областями. В простейшем случае эта схема имеет вид, приведенный на рис. 1. Параллельное звено $R_{10}(R_1)C_{10}(C_1)$ относится к собственно светящимся областям. Вместе с последовательной цепочкой $R_{20}(R_2)C_{20}(C_2)$ оно представляет полную активную область, внутри которой происходит пространственное перераспределение возбуждающего тока. Предполагается, что изменение емкостей $C_{10} \rightarrow C_1$ и $C_{20} \rightarrow C_2$ с напряжением и есть результат этого пространственного перераспределения тока и вместе с тем свечения. Здесь имеется в виду, что наиболее эффективные электролюминофоры не являются сегнетовыми диэлектриками и истинного изменения емкости вследствие нелинейной поляризуемости люминофора не происходит. В то же время изменение сопротивлений потерь $R_{10} \rightarrow R_1$ и $R_{20} \rightarrow R_2$ при увеличении напряжения возбуждения ΔU_B происходит в результате увеличения концентрации носителей, т.е. имеет истинно нелинейный характер.

Пассивная часть ЭЛ-слоя изображена постоянной емкостью C_3 на рис. 1. Потерями в этой части слоя пренебрегают.

Уравнения для активной (Z_{R0}, Z_R) и реактивной (Z_{C0}, Z_C) составляющих полного импеданса цепи (рис. 1), для двух наборов значений R и C ($R_{10}, C_{10}, R_{20}, C_{20}$ и R_1, C_1, R_2, C_2), соответствующих двум значениям напряжения воз-

буждения, отличающимся на ΔU_p , имеют вид (I)-(4).

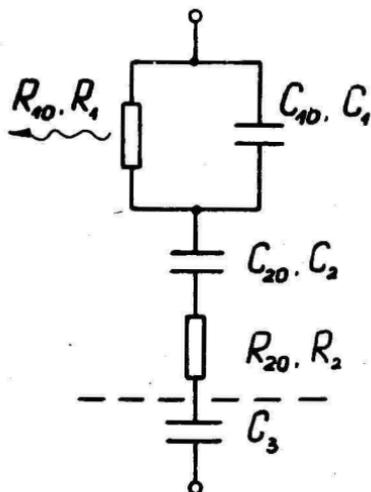


Рис. 1. Эквивалентная схема ЭЛ-конденсатора с активными областями.

Fig. 1. The equivalent scheme of electro-luminescent condenser with active regions.

$$Z_{R0} \equiv R_0 = \frac{R_{10}}{1 + \omega^2 R_{10}^2 C_{10}^2} + R_{20}, \quad (I)$$

$$Z_{C0} \equiv \frac{1}{\omega C_0} = \frac{\omega R_{10}^2 C_{10}}{1 + \omega^2 R_{10}^2 C_{10}^2} + \frac{1}{\omega C_{20}} + \frac{1}{\omega C_3}, \quad (2)$$

$$Z_R \equiv R = \frac{R_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} + R_2, \quad (3)$$

$$Z_C \equiv \frac{1}{\omega C} = \frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} + \frac{1}{\omega C_2} + \frac{1}{\omega C_3}, \quad (4)$$

$$\frac{1}{C_{40}} + \frac{1}{C_{20}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (5)$$

$$\frac{1}{C_{40}} + \frac{1}{C_{20}} + \frac{1}{C_3} = \frac{1}{C_{00}}, \quad (6)$$

$$\frac{C_{20}}{C_{40}} = \alpha, \quad (7)$$

$$R_{40} C_{40} = R_1 C_1 \equiv \tau_1, \quad (8)$$

$$R_{20} C_{20} = R_2 C_2 \equiv \tau_2. \quad (9)$$

Для получения системы уравнений, однозначно определяющих все элементы эквивалентной схемы рис. I, здесь привлечено условие постоянства суммарной емкости активной области (5), а также значение общей емкости C_{00} (6), измеряемое на предельно малых напряжениях, приложенных к ЭЛК и не вызывающих его электролюминесценции. Задается также отношение емкостей C_{20}/C_{40} в виде параметра α (7). Существенными являются условия (8) и (9). Это суть условия независимости временных постоянных активной области от напряжения возбуждения. Соблюдение этого условия для светящейся области ЭЛК установлено и проверено по расчету формы волн яркости в /4, 5/.

Система уравнений (I) - (9) имеет простое решение в приближении

$$(1+\alpha)R_{10} \approx \alpha R_1, \quad (10)$$

что оправдано, когда нелинейность светящейся области существенна. Представляется, что условие (10) хорошо выполняется для пленочных систем, когда в качестве величин R_{10} , R_{20} , C_{10} , C_{20} берутся их значения до включения свечения, а аналогичные величины R_1 , R_2 , C_1 , C_2 -- во включенном состоянии.

Вид решения в приближении (10) является простым.

$$\tau_1 = -A + \sqrt{A + \frac{1}{\omega^2}}, \quad (11)$$

где

$$A = \frac{1}{2\omega^2} \cdot \frac{\frac{\alpha}{C_{00}} - \frac{1+\alpha}{C_0} + \frac{1}{C}}{R_0(1+\alpha) - R}. \quad (12)$$

$$R_{10} = \left(\frac{1}{\omega C_{00}} - \frac{1}{\omega C_0} \right) \omega \tau_1 (1 + \omega^2 \tau_1^2), \quad (13)$$

$$R_1 = \left(\frac{1}{\omega C_{00}} - \frac{1}{\omega C} \right) \omega \tau_1 (1 + \omega^2 \tau_1^2), \quad (14)$$

$$C_{10} = \frac{\tau_1}{R_{10}}, \quad (15)$$

$$C_1 = \frac{\tau_1}{R_1}, \quad (16)$$

$$R_2 = R - \frac{R_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2}, \quad (17)$$

$$C_2 = \frac{\alpha \tau_1}{(1 + \alpha) R_{10}}, \quad (18)$$

$$\tau_2 = \frac{1}{\omega^2 R_2 C_2}, \quad (19)$$

$$R_{20} = \frac{R_2}{1 + \alpha}. \quad (20)$$

Величины C_3 и C_{20} вычисляются теперь непосредственно по (6) и (7).

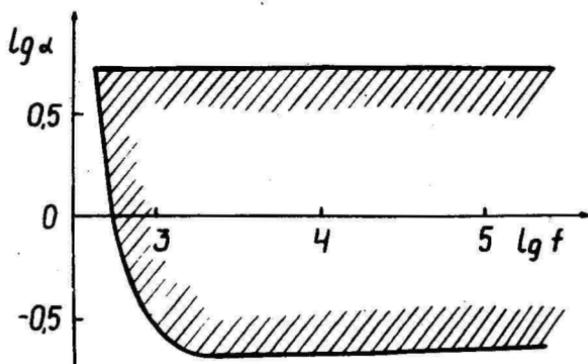


Рис. 2. Пример разрешенного интервала значений параметра α в шкале частоты возбуждения.

Fig. 2. An example of permitted interval (of) values of the parameter α on the excitation frequency scale.

Эффективные емкости C_0 и C , а также сопротивления потерь R_0 и R , определяющие составляющие импеданса ЭЛК в целом, измеряются на мосту с селективным индикатором по традиционной схеме /6/ с последовательным RC - эквивалентом (рис. 2) на двух различных напряжениях возбуждения, отличающихся на ΔU_0 . Такая процедура измерения может быть произведена на любых уровнях возбуждающего напряжения.

Для параметра α в уравнении (7) не существует метода независимого определения. Однако оказывается, что положительные значения τ_1 и τ_2 могут быть получены только для значений α из весьма узкого интервала. Так, для исследованных нами порошковых ЭЛК этот интервал на рабочих частотах возбуждения составляет приблизительно 0,5...5 (рис. 3).

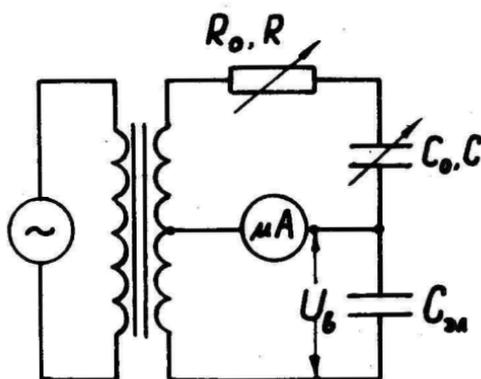


Рис. 3. Принципиальная схема моста с селективным индикатором для измерения составляющих импеданса ЭЛК.

Fig. 3. The principal scheme of the bridge circuit with selective current indicator for measuring the impedance components of EL condenser.

Задаваясь значением α из разрешенной области, можно получить численную оценку входящим в систему уравнений величинам. Нами исследованы порошковые ЭЛК зеленого свечения ти-

пичной конструкции с излучающей площадью в 3 см^2 . Измеренная при помощи точного моста Tesla BM 4006 величина C_{∞} таких ЭЛК составляет $\sim 800 \text{ пФ}$. Определенные при значениях возбуждающего напряжения 185 В и 200 В ($4U_0 = 15 \text{ В}$) параметры имеют при $\alpha = 1$, например, следующие значения: $\tau_1 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}$, $\tau_2 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, $C_{10} = C_{20} = 6700 \text{ пФ}$, $C_1 = 5600 \text{ пФ}$, $C_2 = 8400 \text{ пФ}$, $R_1 = 20 \text{ кОм}$, $R_2 = 2,2 \text{ кОм}$.

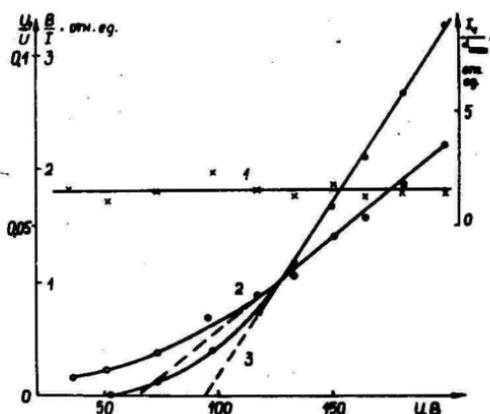


Рис. 4. Пример характеристик активных областей порошкового ЭЛК. 1 - плотность активного тока I_1/α , 2 - доля напряжения U_1/U , падающего на активную область, 3 - отношение яркости к активному току B/I_1 .

Fig. 4. An example of the characteristics of active regions of powdered EL condenser. 1- the density of active current I_1/α , 2- the portion of voltage U_1/U dropping on the active region, 3- the ratio of brightness to the active current B/I_1 .

На основе значений элементов возможна оценка доли напряжения, падающего на светящуюся область U_1/U , а также тока I_1 через R_1 . Соответствующие зависимости приведены на рис.4. Оказывается, что на светящуюся область падает лишь не-

сколько процентов (не более 8%) приложенного напряжения (кривая 2). В то же время отношение яркости B к активному току I_a (относительный квантовый выход) является линейной функцией напряжения возбуждения в его рабочей области. Отношение активного тока к максимально возможному значению параметра α , которое можно считать характеризующим плотность тока в активной области, является при этом практически постоянным (кривая 1, рис. 4).

Указанные особенности целесообразно в дальнейшем проверить, решив систему (I) - (9) без введения условия (10).

Литература

1. Верещагин И.К. Электролюминесценция кристаллов. - М.: Наука, 1974. - 280 с.
2. Власенко Н.А. и др. Электролюминесцентные тонкопленочные излучатели и их применение. - Киев: Знание, 1981.
3. Thornton W.A. Electroluminescence Maintenance. - J. Electrochem. Soc., 1960, vol. 107, N 11, pp. 895 - 907.
4. Лямичев И.Я. Аналитическое описание процесса электролюминесцентного излучения. - В кн.: Тез. докл. на У Всесоюзном совещании по электролюминесценции. Ставрополь, 1973, с. 29-30.
5. Лямичев И.Я., Фок М.В. Расчет волн яркости электролюминесцентного конденсатора. - В кн.: УІ Всесоюз. конф. по электролюминесценции: Тез. докл. Днепропетровск, 1977, с. 42.
6. Фомина А.М. О нелинейности электролюминесцентных источников света. - В кн.: Химия и технология люминофоров. Л.: Химия, 1968, вып. 60, с. 54-58.

ESTIMATION OF DIELECTRIC CHARACTERISTICS IN THE
ACTIVE REGIONS OF ELECTROLUMINESCENT
CAPACITORS

I.-V. Talviste, E. Talviste

S u m m a r y

An equivalent scheme (Fig.1) has been proposed for the electroluminescent (EL) capacitors, where the active (or radiative) regions of EL layer are presented by two elementary RC-circuits. The precondition of time constant of active region, independent on excitation voltage, (Ref. 4,5) has been included (equations (8), (9)) for obtaining the first approximate solution of the system (1)-(9), given by the formulae (11)-(20).

It has been found that the portion of excitation voltage on the active regions does not exceed 8 per cent from its total value applied to the EL condenser (Fig. 4).

ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ОБРАЗОВАНИЕ $V_S Cu$ -ЦЕНТРА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnS

К.Э. Таркпеа, А.Э.-Р Отс

Методом ЭПР исследованы термостимулированные ионные процессы в монокристаллах ZnS при температурах 200–300 °С и 450–600 °С. Показано, что эти процессы приводят к ассоциированию вакансий серы с мигрирующими в кристалле дефектами решетки. В интервале температур 450–500 °С обнаружено возникновение нового комплексного центра $V_S Cu$ в состав которого входят вакансии серы и ион меди. Определены параметры спектра ЭПР этого центра $g = 2,0017$ и $A = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Хорошо известно, что свойства сульфида цинка могут существенно изменяться в результате термостимулированной миграции дефектов решетки при температурах, низких по сравнению с температурой плавления. Например, диффузионный отжиг порошкообразных $ZnS - Cl(NaCl)$ фосфоров в присутствии меди при температурах выше 600 °С приводит к образованию центров зеленой люминесценции меди (энергия кванта $h\nu = 2,36 \text{ эВ}$) /1/. По данным работы /2/, миграция меди в ZnS -фосфорах может происходить уже при температурах 350–450 °С. При отжиге прессованных образцов ZnS при тех же температурах происходит необратимое уменьшение концентрации F^+ -центров /3/. Все эти явления связаны с термостимулированными ионными процессами, природа которых в ZnS , однако, до сих пор еще недостаточно выяснена.

В аддитивно окрашенных монокристаллах ZnS зеленая люминесценция меди возникает при температурах отжига 450–600 °С /4/. В настоящей работе методом ЭПР показано, что при этих температурах в ZnS происходит ионный процесс, приводящий к образованию новых дефектов, в том числе комплексного центра $V_S Cu$, состоящего из вакансии серы и иона меди.

Объектами исследования в работе служили кубические монокристаллы ZnS , выращенные из расплава под давлением инерт-

ного газа и содержащие дефекты упаковки, а также примеси Fe, Cu, Mn, Cr в концентрациях порядка 10^{16} см⁻³. Вакансии серы в кристаллах были созданы аддитивным окрашиванием в парах цинка при температурах 1100-1200°C.

Для исследования ионных процессов применялась разновидность метода неизотермической релаксации ЭПР следующим образом. После отжига кристалла при выбранной температуре T он возбуждается УФ светом при температуре T₀, достаточно низкой для замораживания ионных процессов. В результате захвата электронов или дырок на дефектах, концентрация которых N_q(T) исследуется, в кристалле возникают парамагнитные центры. Их концентрация N(T₀, T) определяется формулой

$$N(T_0, T) = \alpha \cdot N_q(T).$$

При T₀ = const и α = const изменение N(T) характеризует изменение N_q(T) и свидетельствует о протекании ионного процесса. Постоянство α можно контролировать при помощи центров, не участвующих в ионном процессе, для которых N_q(T) = const. Их концентрация в возбужденном кристалле N(T) не изменяется в ходе ионного процесса. В настоящей работе такими реперными центрами являлись хорошо изученные в ZnS электронные Cr⁺ и дырочные Fe³⁺-центры. Для получения каждой экспериментальной точки на кривой N(T) кристалл быстро нагревался до температуры T, при которой он выдерживался промежуток времени, выбранный с целью достижения постоянной средней скорости импульсного нагрева 2 К/мин. После этого кристалл помещался в криостат спектрометра ЭПР, где он быстро охлаждался до T₀ = 20 К и затем при этой же температуре возбуждался УФ светом с энергией кванта 3,4-3,8 эВ до насыщения интенсивности спектров ЭПР во времени. Регистрация спектров ЭПР осуществлялась также при T₀ = 20 К спектрометром ЭПР трехсантиметрового диапазона с частотой модуляции магнитного поля 100 кГц. Температура кристалла поддерживалась гелиевым криостатом ESR-9 с точностью ± 1 К.

Результаты эксперимента представлены на рис. I. Спад кривой N(T) F⁺-центра в интервале температур 200-300 °C свидетельствует об уменьшении в кристалле концентрации вакансий серы, входящих в состав F⁺-центров. Нами ранее установлено, что вакансии серы в аддитивно окрашенных монокристаллах ZnS не является подвижной до 800 °C /5/. Отсюда вытекает, что уменьшение концентрации вакансий серы при бо-

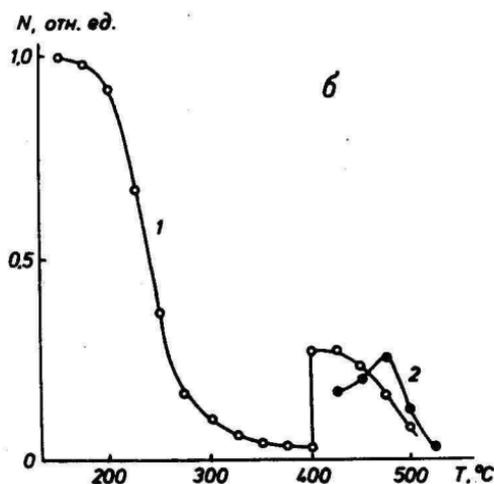
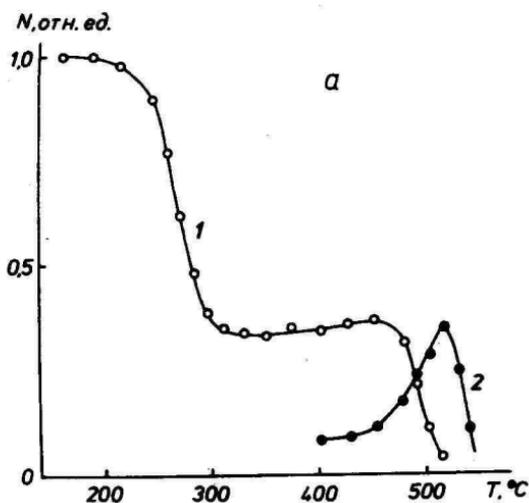


Рис. 1. Зависимость концентраций F^+ (1) и V_gCu^- (2) центров от температуры отжига T кристалла. Исходная концентрация F^+ -центров при $T = 450^\circ C$ составляла $(4-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (а) и $(3-7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (б).

Fig. 1. Concentrations of F^+ and V_gCu^- centres in ZnS crystals as a function of annealing temperature T . Initial concentration of F^+ centres at $T = 150^\circ C$ was $(4 \cdot 6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (a) and $(3 \cdot 7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (b).

лее низких температурах связано с миграцией других дефектов решетки и последующим образованием новых центров. Центры, возникающие при 200–300°C, к сожалению, не регистрируются методом ЭПР.

В начальной стадии ионного процесса при температурах 450–500°C возникает парамагнитные V_5Cu -центры. Дальнейший отжиг кристалла при температурах выше 510°C приводит к необратимому разрушению этих центров (кривая 2 на рис. 1 а и б). Концентрации Fe^{3+} - и Cr^{3+} -центров остаются в пределах погрешности эксперимента постоянными во всем исследуемом интервале температур отжига (рис. 2). Отсюда следует, что концентрации $N(T) F^+$ и V_5Cu -центров изменяются именно в результате ионного процесса.

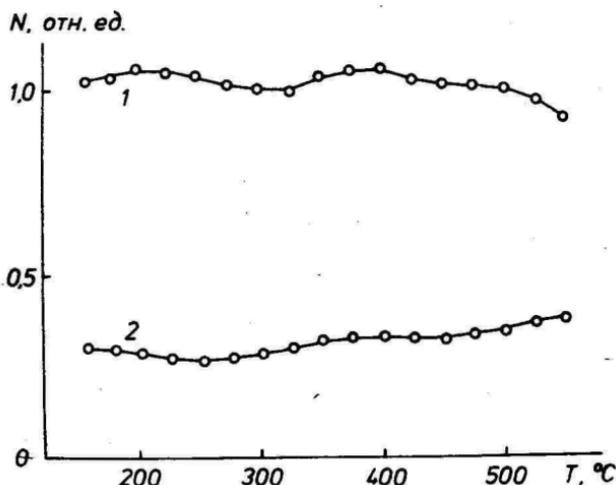


Рис. 2. Зависимость концентраций реперных Fe^{3+} -(1) и Cr^{3+} -(2) центров от температуры отжига кристалла T.

Fig. 2. Concentrations of Fe^{3+} (1) and Cr^{3+} (2) centres as a function of annealing temperature T.

Спектр ЭПР V_5Cu -центра представлен на рис. 3. Спектр имеет параметры

$$g = 2,0017 \pm 0,0003,$$

$$A = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ сгс}^{-1}$$

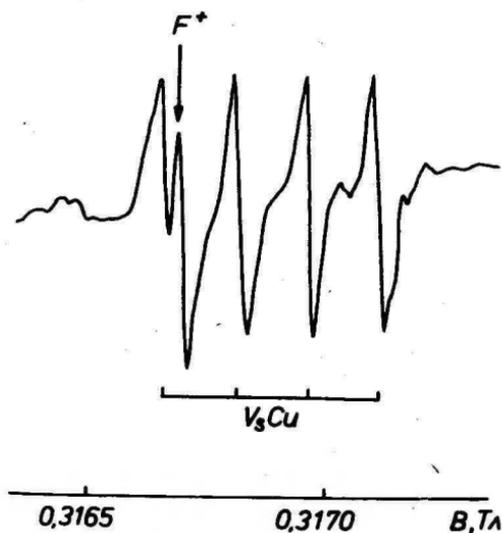


Рис. 3. Спектр ЭПР V_3Cu -центра при температуре 20 К и частоте СВЧ поля 8,88 ГГц.

Fig. 3. EPR spectrum of V_3Cu centre recorded at 20 K., the microwave frequency being 8.88 GHz.

и состоит из четырех эквидистантных линий ЭПР, что согласуется с малым различием между ядерными магнитными моментами μ природных изотопов меди Cu^{63} и Cu^{65} . Отношение μ_{65}/μ_{63} составляет 1,071 /6/. Ядерный спин обоих изотопов равен 3/2, а значение постоянной сверхтонкой структуры (СТС) A в данном случае мало для разрешения СТС от двух различных изотопов меди. Наличие иона меди в составе V_3Cu -центра подтверждается тем, что исследуемые кристаллы содержали, по данным спектрального анализа, из всех элементов с $I = 3/2$ лишь медь в концентрации, достаточной для образования регистрируемого количества новых центров.

Наличие вакансии серы в составе центра следует из того факта, что концентрация V_3Cu -центров растет в том же интервале температур отжига, где концентрация F^+ -центров уменьшается до нуля, а также из факта, что концентрация возникающих в ионном процессе V_3Cu -центров по порядку совпа-

дает с исходной для данного процесса концентрацией F^+ -центров (рис. 1 а и б).

Малое значение A , полученное нами для рассматриваемого центра, также свидетельствует о его комплексной природе. Исследуемый центр не может представлять собой ион Cu^{2+} или Cu^0 так как постоянные СТС этих парамагнитных ионов на несколько порядков превышают значение A V_5Cu -центра. Например, для Cu^{2+} в ZnO /7/ и CdS /8/ значения A имеют порядок 10^{-2} $см^{-1}$, а сверхтонкое расщепление спиновых уровней атомарной меди Cu^0 в щелочногалогидных кристаллах достигает значений порядка 10^{-1} $см^{-1}$ /9/. Отсюда вытекает, что неспаренный электрон V_5Cu -центра слабо взаимодействует с ядром меди и преимущественно локализован на другом компоненте этого комплексного центра, т.е. на вакансии серы. В работе /10/ исследован центр, представляющий собой ассоциативный комплекс ионов Fe^{2+} и Cu^+ , которые расположены в соседних катионных узлах решетки. В спектре ЭПР этого центра расстояние между линиями СТС, обусловленными ядром меди, составляет 3,4 Гс при частоте СВЧ поля $\nu = 9,16$ ГГц. Для исследуемого нами V_5Cu -центра это расстояние того же порядка и составляет 1,4 Гс при 8,88 ГГц.

Анизотропия спектра ЭПР V_5Cu -центра отсутствует в пределах погрешности эксперимента, из чего следует, что распределение плотности неспаренного электрона сферически симметрично. Постоянная СТС F^+ -центра, связанная с магнитным ядром Zn^{67} в регулярном узле первой координационной сферы вакансии серы, составляет $19 \cdot 10^{-4}$ $см^{-1}$ при 20 К. Значение A для V_5Cu -центра $1,4 \cdot 10^{-4}$ $см^{-1}$ на порядок меньше. Учитывая тот факт, что магнитные моменты ядер изотопов Cu^{63} и Cu^{65} превышают момент ядра Zn^{67} /6/, можно на основе приведенных значений A сделать вывод, что локализованный на вакансии электрон взаимодействует с ядром меди в V_5Cu -центре гораздо слабее, чем с ядром цинка в F^+ -центре.

Возможны две модели V_5Cu -центра. Согласно первой модели, ион Cu^+ замещает Zn^{2+} в первой координационной сфере вакансии серы, имея ту же самую электронную конфигурацию, что Zn^{2+} ($3d^{10}$). Согласно второй модели, ион меди находится в ближайшем к вакансии междоузлии решетки. На основе анализа значений A для V_5Cu - и F^+ -центров следует отдать предпочтение второй модели. Эта модель также хорошо согласуется с представлением о быстрой диффузии ионов меди, так

как диффузия по междоузлиям намного вероятнее, чем диффузия по узлам решетки.

Возникновение V_6Cu -центра в ионном процессе, приводящем к появлению люминесценции $h\nu = 2,36$ эВ, говорит о том, что эта люминесценция связана с медью. Сам V_6Cu -центр не является источником зеленой люминесценции. Исследования в настоящей работе низкотемпературные термостимулированные ионные процессы играют существенную роль в технологии люминофоров. Об этом свидетельствует эффективная термическая формовка цинксульфидных электролюминесцентных конденсаторов /II/.

Литература

1. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. - М.: Высшая школа, 1982. - 375 с.
2. Гурвич А.М. Исследование физико-химической природы сульфидных рентгено- и фотолюминофоров и процессов их образования. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук М., 1968.
3. Отс А.Э. Термическая стабильность вакансий серы в пресованных образцах ZnS . - Тр. ИФА АН ЭССР, 1973, вып. 41, с. 100-104.
4. Таркпеа К.Э., Отс А.Э.-Р., Ребане К.-С.К. Ионные процессы и G-Cu люминесценция в монокристаллах ZnS . - В кн.: Тез. докл. XXX Всесоюз. совещ. по люминесценции (неорг. кристаллы). Ровно, 1984, с. 50.
5. Таркпеа К.Э. Отс А.Э.-Р., Ребане К.-С.К. Стабильность F^+ -центра и вакансии серы в монокристаллах ZnS . - В кн.: Тез. докл. У Всесоюз. совещ. "Физика и техническое применение полупроводников A^2B^6 ". Вильнюс, 1983, т. I, с. 124-125.
6. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. - М.: Изд-во иностр. лит., 1959. - 756 с.
7. Dietz R.E., Kamimura H., Sturge M.D., Yariv A. Electronic structure of copper impurities in ZnO . - Phys. Rev., 1963, vol. 132, N 4, pp. 1559 - 1569.
8. Morigaki K. Electron spin resonance of a photosensitive center in Cu doped CdS . - J. Phys. Soc. Jap., 1964, vol. 19, N 7, p. 1240.

9. Zhitnikov R.A., Koltsov V.B., Melnikov N.I. Paramagnetic resonance of copper atoms stabilized in alkali-halide crystals. - Phys. stat. sol., 1968, vol. 25, N 1, pp. 371 - 380.
10. Holton W.C., de Wit M., Estle T.L., Dischler B., Schneider J. Paramagnetic resonance of Fe-Cu, Fe-Ag and Fe-Li associates in II-VI compounds. - Phys. Rev., 1968, vol. 169, N 2, pp. 359 - 372.
11. Васильченко В.П., Матизен Л.Л., Тигане И.Ф. Микроструктура свечения тонкопленочных электролюминесцентных конденсаторов переменного тока. - Уч. зап. Тарт. ун-та, 1983, вып. 655, с. 48-57.

THE IONIC PROCESSES AND THE CREATION OF
 $V_{\text{S}}\text{Cu}$ CENTRES IN ZnS SINGLE CRYSTALS

K. Tarkpea, A. Ots

S u m m a r y

Thermally stimulated ionic processes in ZnS single crystals have been studied by EPR at the temperatures 200 - 300 °C and 450 - 600 °C. It has been shown that these processes lead to associating the mobile lattice defects with the sulfur vacancies. In the temperature range 450 - 500 °C the appearance of a new complex centre $V_{\text{S}}\text{Cu}$ has been detected. This centre consists of a sulfur vacancy and a copper ion. Parameters of EPR spectrum of this centre $g = 2,0017$ and $A = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ have been determined.

О СХЕМЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ ПРИ ВАКУУМНОМ НАНЕСЕНИИ ИЗ НЕКОСИНУСНОГО ИСТОЧНИКА

Д.Я. Лембра

Предложены формулы для нахождения поверхностной плотности осажденной массы на подложке при вакуумном нанесении пленок из источника, который не подчиняется косинусоидальному закону.

Введение

Для определения толщины пленки при вакуумном нанесении необходимо знать поверхностную плотность осажденной массы на подложке. Если при этом используются трубчатые источники, то надо учесть, что в них индикатриса интенсивности пучка является более направленной, чем в косинусных источниках типа идеальной ячейки Кнудсена. В связи с этим можно ввести понятие некосинусного источника как источника, который не подчиняется косинусоидальному закону.

В данной статье мы преследуем цель изучения схемы вычисления толщины пленки, нанесенной из некосинусного источника. Ранее эта схема рассмотрена в /1/ для источника с малой площадью и неподвижной подложкой. Наше изложение, однако, не налагает таких ограничений.

Некосинусный источник можно, по сравнению с косинусным источником, описывать с помощью поправочного множителя, зависящего от угла испарения /1, 2/. С учетом этого обстоятельства можно массу вещества dM'_n падающего на элемент поверхности dA_n , вычислить из формулы /3, с. 47/.

$$dM'_n = \frac{C(\varphi) \cos \varphi \cos \theta dA_n dM_e}{r^2}, \quad (I)$$

где dM_e - масса вещества, испущенного с элемента поверхности отверстия источника dA_e , r - расстояние между элементами поверхностей dA_e и dA_n , φ и θ - углы испарения и падения соответственно, а $C(\varphi)$ - поправочный множитель.

Вид поправочных множителей для трубчатых источников с круглым сечением можно выбрать по типу Клаузинга (см., напр., /2/), а для источников с прямоугольным сечением — по Троицкому /4/.

Схема вычислений

Введем для наших выкладок общее начало отсчета в центре отверстия источника O (см. рис. I). Ось Oz выберем вдоль нормали к плоскости отверстия источника, а ось Ox — вдоль прямой, вдоль которой пересекаются плоскость отверстия источника и плоскость, определяемая нормальными к подложке и плоскости отверстия источника. В случае трубчатых источников с круглым сечением удобно для описания точки отверстия E ввести еще полярные координаты (λ, α) с полюсом в точке O , а полярную ось выбрать вдоль оси Ox . Тогда

$$\left. \begin{aligned} x_E &= \lambda \cos \alpha \\ y_E &= \lambda \sin \alpha, \end{aligned} \right\} (2)$$

где x_E и y_E — абсцисса и ордината точки E ; разумеется, что аппликата $z_E = 0$.

Для описания произвольной точки подложки P введем, кроме декартовых координат (x_P, y_P, z_P) , также полярные координаты (ρ, ν) на плоскости подложки с полюсом в центре подложки O' . Полярную ось выберем вдоль прямой, вдоль которой пересекаются плоскость подложки и плоскость, определяемая нормальными к подложке и плоскости отверстия источника.

Используем метод, изложенный в нашей статье /5/. Из рисунка I установим векторное равенство

$$\vec{e}_s + h\vec{e}_N + \rho \cos \nu \vec{e}_s + \rho \sin \nu \vec{e}_j = x_P \vec{i} + y_P \vec{j} + z_P \vec{k}. \quad (3)$$

Здесь

$$\left. \begin{aligned} \vec{e}_s &= \cos \varepsilon \vec{i} + \sin \varepsilon \vec{k} \\ \vec{e}_N &= -\sin \varepsilon \vec{i} + \cos \varepsilon \vec{k}, \end{aligned} \right\} (4)$$

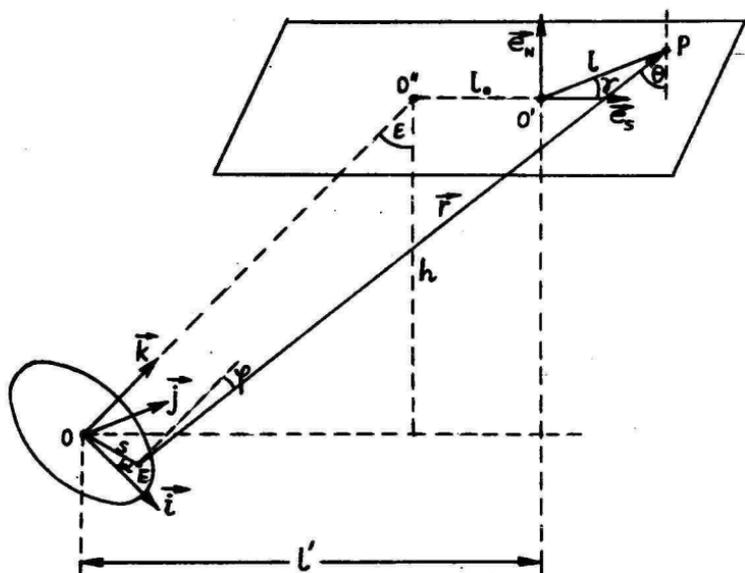


Рис. 1. Схема установки с наклонным расположением источника.

Fig. 1. The scheme of the device in the case of inclined source.

- O - centre of the source,
- ε - inclination angle of the source,
- E - arbitrary point of the source
(with polar coordinates (s, α)),
- φ - the evaporation angle,
- O' - centre of the substrate,
- P - arbitrary point of the substrate
(with polar coordinates (l, γ)),
- Θ - the incidence angle.

где ε - угол наклона оси источника. \vec{e}_s и \vec{e}_n являются единичными векторами, причем \vec{e}_s направлен вдоль полярной оси на подложке, а \vec{e}_n направлен по нормали к подложке. Далее h обозначает расстояние центра отверстия источника от плоскости подложки, а l' обозначает смещение центра отверстия ис-

точника от направления нормали, восстановленной в центре подложки. Величину l' можно представить также в форме

$$l' = h \operatorname{tg} \varepsilon + l_0, \quad (5)$$

где смысл величины l_0 выясняется из рисунка. Если ось источника пересекает нормаль в подложке (восстановленную в ее центре) за подложкой, то $l_0 > 0$, если перед подложкой, то $l_0 < 0$. Если ось источника направлена в центр подложки, то $l_0 = 0$.

Путем использования формул (2) и (3) можно расстояние r между точками E и P определить из формул

$$r^2 = r_0^2 + \Delta r^2, \quad (6)$$

где

$$r_0^2 = h^2 + l^2 + l'^2 + 2ll' \cos \gamma \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta r^2 = s^2 - 2ls \sin \alpha \sin \gamma + \\ + 2 \left[h \sin \varepsilon - (l' + l \cos \gamma) \cos \varepsilon \right] s \cos \alpha. \end{aligned} \quad (8)$$

Из формулы (8) видно, что Δr^2 превращается в нуль при $s = 0$. Поэтому из формулы (6) вытекает, что r_0 является расстоянием произвольной точки подложки от центра отверстия источника. С учетом этого обстоятельства можно в формуле (6) величину Δr^2 толковать как приращение квадрата радиуса-вектора по сравнению с квадратом радиуса-вектора, исходящего из центра отверстия источника. При этом $\Delta r^2 \geq 0$, если $r \geq r_0$.

Метод скалярного произведения, развитый в /5/, позволяет легко получить следующие выражения для косинусов углов рассеяния и падения:

$$\cos \varphi = \frac{(l' + l \cos \gamma) \sin \varepsilon + h \cos \varepsilon}{(r_0^2 + \Delta r^2)^{1/2}}, \quad (9)$$

$$\cos \theta = \frac{h + s \cos \alpha \sin \varepsilon}{(v_0^2 + \Delta v^2)^{1/2}}. \quad (10)$$

Путем интегрирования формулы (I) по поверхности отверстия источника и по времени можно для нахождения поверхностной плотности испаренной массы δ в точке P получить формулу

$$\delta = \int C f \Gamma s ds d\alpha dt, \quad (11)$$

где Γ — скорость испарения массы, а функция f определяется по формуле

$$f = \frac{\cos \varphi \cos \theta}{\kappa v^2}. \quad (12)$$

Зависимость функций C и f от аргументов s и α вытекает из формул (6) — (10). Наши формулы выписаны в полярных координатах (s, α) применительно к источникам круглого сечения, что чаще всего встречается на практике. Для источников с прямоугольным сечением удобнее при интегрировании использовать декартовы координаты (x_E, y_E). Напомним, что связь между декартовыми и полярными координатами дана в формуле (2). Кроме того, надо учесть, что элемент поверхности $dA_E = s ds d\alpha = dx_E dy_E$.

При использовании формул (11) и (12) надо заботиться о том, чтобы $\cos \varphi$ и $\cos \theta$ были бы положительными. Если отверстие источника не пересекает плоскость подложки, то из формулы (10) вытекает, что $\cos \theta > 0$. Остается еще потребовать, чтобы $\cos \varphi > 0$. Для этого надо на основе формулы (9) выполнить условие

$$(l' + l \cos \nu) \sin \varepsilon + h \cos \varepsilon > 0. \quad (13)$$

В том случае, если это неравенство не выполняется, в точке подложки (l, ν) пленка образоваться не может. В свя-

зи с этим надо при невыполнении условия (I3) функцию ϕ в формуле (II) считать равной нулю.

Если коэффициент прилипания испущенного вещества на подложке равняется единице, то толщину пленки d можно найти из условия $d = \delta/\rho$, где ρ — плотность материала пленки.

При постоянной скорости испарения масс Γ из формулы (II) получим

$$\delta = \Gamma \tau \int C \phi s ds d\alpha, \quad (I4)$$

где τ — время испарения.

Формула (I4) показывает, что величина δ зависит кроме Γ еще от ν , т.е. распределение испаренного вещества на подложке не является центрально-симметричным. Чтобы получить центрально-симметричное распределение масс, что соответствует однородной по азимуту пленке, следует вращать подложку с постоянной угловой скоростью вокруг оси, которая проходит через центр подложки и является перпендикулярной к ее плоскости /6/. Если время испарения намного больше периода вращения подложки, то этому вращению соответствует усреднение формулы (I4) по углу ν /5/. Так получим для поверхностной плотности массы $\bar{\delta}$ на вращающейся подложке формулу

$$\bar{\delta} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \delta d\nu. \quad (I5)$$

Пример

Для иллюстрации предложенной схемы выведем для источника с малой площадью и неподвижной подложки некоторые простые формулы, отсутствующие в работе /1/.

Формула (I4) дает теперь

$$\delta_0 = \Gamma \tau C_0 \phi_0 S_e, \quad (I6)$$

где S_e — площадь отверстия источника. Здесь и в дальнейшем одинаковый индекс нуль указывает на величины, вычисленные при $\Delta = 0$.

Найдем еще поверхностную плотность массы в центре под-

ВЫСКИ

$$\delta_{00} = \Gamma \tau C_{00} f_{00} S e. \quad (17)$$

Здесь и ниже второй индекс ноль указывает на величины, взятые при $\nu = 0$.

Введем относительную поверхностную плотность массы δ на подложке по определению

$$\delta = \frac{\delta_0}{\delta_{00}}. \quad (18)$$

Из формул (10), (12), (16), (17) и (18) получим

$$\delta = \frac{C_0 \cos \varphi_0}{C_{00} \cos \varphi_{00}} \left(\frac{v_{00}}{v_0} \right)^3. \quad (19)$$

Эта формула, на которую, по нашему мнению, в обзорной литературе по молекулярной эпитаксии не обращено внимания даже в случае косинусных источников, когда $C_0 = C_{00} = 1$.

Учитывая еще формулы (7) и (9), найдем

$$\delta = \frac{C_0 [(\lambda' + \lambda \cos \nu) \sin \xi + \cos \xi]}{C_{00} (\lambda' \sin \xi + \cos \xi)} \left(\frac{1 + \lambda'^2}{1 + \lambda'^2 + \lambda^2 + 2\lambda\lambda' \cos \nu} \right)^2, \quad (20)$$

где введены относительные расстояния $\lambda' = \ell'/h$ и $\lambda = \ell/h$.

Для сравнения отметим, что аналогичную простую формулу в случае вращающейся подложки невозможно привести, так как зависимость поправочного множителя C_0 от ν в реальных источниках является весьма сложной.

Литература

1. Гребнев Н.И., Матвеев В.Д., Осипов Ю.И., Щекочихин Ю.М. Математическое моделирование процессов формирования многокомпонентных пленок из молекулярных пучков. - Новосибирск: ИИП СО АН СССР, 1980. - (Препринт 36-79).

2. Herman M.A. Physical problems concerning effusion processes of semiconductors in molecular beam epitaxy. - Vacuum, 1982, vol. 32, N 9, p. 555 - 565.
3. ТЕХНОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК: Справочник / Под ред. И.Майсова, Р. Гленга. М., 1977, т. I. - 662 с.
4. Троицкий В.С. Направленность молекулярного пучка, образованного истечением газа из канала. - Журнал технической физики, 1962, т. 32, № 4, с. 488-502.
5. Лембра Д.Я., Сидмон И.В. К теории вакуумного нанесения пленок на подложку при наклонном положении источника. - Уч. зап. Тарт. ун-та, 1982, вып. 592, с. 35-46.
6. Cho A.Y., Cheng K.Y. - Appl. phys. Lett., 1981, vol. 38, N 5, p. 360 - 362.

ON THE SCHEME OF CALCULATING THE THICKNESS
OF LAYER IN VACUUM DEPOSITION FROM NON-COSINE
SOURCE

J. Lembra

S u m m a r y

Formulae for the calculation of surface density of evaporated mass on substrate in the case of vacuum deposition of layers from inclined source that does not obey the cosine law, have been represented. The cases of standing and rotating substrates have been regarded (see formulae (14) and (15) correspondingly). The example for the source of small area and standing substrate has been given (see formula (20)). In formulae (14), (15) and (20) the following notations have been used: δ - surface density of the mass on the substrate, Γ - evaporation rate ($g \cdot cm^{-2} s^{-1}$), τ - time of evaporation, C - correction factor (in comparison with the cosine law), ψ - function defined by formula (12), δ_c - relative surface density of mass on the substrate (in comparison with its centre)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ ПРИ ВАКУУМНОМ НАНЕСЕНИИ ИЗ НАКЛОННОГО КОСИНУСНОГО ИСТОЧНИКА С МАЛОЙ ПЛОЩАДЬЮ

Д.Я. Лембра, Л.И. Селлиов

Изложен анализ параметров, характеризующих распределение толщины пленки. Приведено сравнение результатов, полученных для неподвижной и вращающейся подложки.

Введение

В методе молекулярной эпитаксии (см., напр., /1/-/2/) используется вакуумное нанесение пленки из наклонно расположенных эффузионных ячеек. Часто эти источники можно рассматривать как косинусные /3, с. 45/. В качестве первого приближения удобно изучать источники с малой площадью, т.е. источники, линейные размеры которых малы по сравнению с расстоянием источника от подложки. Формулы для вычисления относительной толщины пленки в предположении малой площади источника при неподвижной и вращающейся подложках выведены в работе /4/.

Цель настоящей статьи заключается в более подробном изучении параметров, введенных в /4/, для описания распределения толщины пленки.

Источник (рис. 1) с малой площадью находится вблизи точки O . Нормаль к его поверхности составляет с нормалью к подложке угол ε , который впредь будем называть углом наклона источника. Расстояние источника от центра подложки O' обозначим через R . Произвольную точку подложки P характеризуем с помощью полярных координат (ϱ, β) с полюсом в центре подложки. Полярной осью выберем прямую, вдоль которой пересекаются плоскость подложки и плоскость, определяемая нормалью к плоскости источника и плоскости подложки (обе нормали проведены через точку O').

Относительная толщина пленки δ на неподвижной подложке

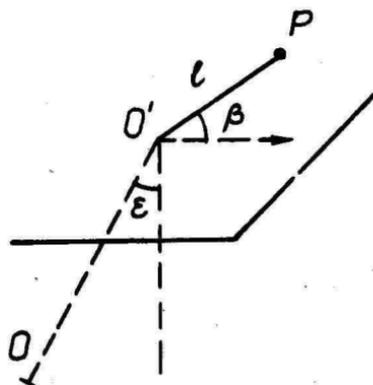


Рис. 1. Схема установки с наклонно расположенным источником.

Fig. 1. The scheme of the device with the inclined small area source.

- O - the centre of the small area source,
 O' - the centre of the substrate,
 ε - the inclination angle,
 (l, β) - the polar coordinates of an arbitrary point P of the substrate.

выражается, согласно формуле (A II)^{*}, следующим образом:

$$\delta(x, \rho) = \frac{1 + x \sin \varepsilon \cos \beta}{(1 + x^2 + 2x \sin \varepsilon \cos \beta)^2}, \quad (I)$$

где $x = l/R$ является относительным расстоянием от центра подложки. В /4/ введены еще величины δ_n^+ , δ_n^- и δ_{\perp} по следующим определениям:

$$\left. \begin{aligned} \delta_n^+ &= \delta(x, \pi), & \delta_n^- &= \delta(x, 0), \\ \delta_{\perp} &= \delta(x, \frac{\pi}{2}) = \delta(x, \frac{3\pi}{2}). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

* Здесь и в дальнейшем символ Λ указывает на формулу из статьи /4/.

Учитывая расположение источника по отношению к подложке, можно величины δ_n^+ , δ_n^- и δ_\perp называть относительными ближней продольной, дальней продольной и поперечной толщинами пленки соответственно (сокращенно ОБТ, ОДТ и ОПТ). Подчеркиваем, что в этих терминах слова "продольный" и "поперечный" употребляются в смысле зависимости от азимута β . Сами эти толщины, конечно, измеряются в направлении, перпендикулярном к поверхности подложки.

Из формул (1) и (2) вытекает

$$\delta_n^\pm = \frac{1 \mp x \sin \varepsilon}{(1 \mp 2x \sin \varepsilon + x^2)^2}, \quad (3)$$

$$\delta_\perp = \frac{1}{(1 + x^2)^2}. \quad (4)$$

Относительная толщина пленки $\bar{\delta}$ на вращающейся подложке выражается формулой (А 23):

$$\bar{\delta}(x) = \frac{1 + x^2 \cos 2\varepsilon}{(1 + 2x^2 \cos 2\varepsilon + x^4)^{3/2}}. \quad (5)$$

Формула (5) действительна при условии $x < x^*$ где x^* определяется из формулы (А 20):

$$x^* = \frac{1}{\sin \varepsilon}. \quad (6)$$

Для сокращения записи последующих выкладок введем обозначения:

$$s = \sin \varepsilon, \quad (7)$$

$$C = \cos 2\varepsilon.$$

Сравнение ОБТ и ОДТ

Исследуем сперва установку с неподвижной подложкой. В /4/ доказано, что, начиная с центра подложки, ОБТ возрастает и достигает максимального значения δ_n^{+1} на расстоянии x^1 (см. формулу (A 18)). После этого ОБТ при увеличении x уменьшается и становится равным нулю при $x = x^*$. При $x > x^*$ в направлении $\beta = \pi$ пленка образоваться не может.

Уточнить смысл величины x^* можно, согласно /4/, следующим образом. Построим на подложке слева от ее центра на расстоянии x^* прямую, перпендикулярную к полярной оси. Тогда левее этой прямой пленка образоваться не может. Этот результат получен в /4/, исходя из обстоятельства, что косинус угла испарения не может быть отрицательным. Здесь индикатриса направленности молекулярного пучка не отражается. Следовательно, этот результат является справедливым также для некогерентных источников.

С учетом вышесказанного для каждого азимута в промежутке $\pi/2 < \beta < \pi$ получается свое критическое расстояние $x^*(\beta) = x^* / |\cos \beta|$. Так как $x^*(\beta) > x^*$, то на расстоянии $x^*(\beta)$ пленка имеет уже малую толщину. В связи с этим в дальнейших наших рассуждениях при произвольном β случай $x > x^*$ не рассматривается.

ОДТ монотонно уменьшается с ростом x и принимает нулевое значение при $x \rightarrow \infty$. Примерный качественный ход кривых, изображающих зависимость ОБТ и ОДТ от расстояния, приведен на рис. 2.

Зависимость величины x^1 от угла наклона источника изображена на рис. 3, ее приближенная формула для малых углов приведена в табл. I. Как вытекает из анализа формулы (A 19), величина δ_n^{+1} монотонно возрастает с увеличением угла наклона источника. Частично это изображено на рис. 4.

В этом разделе характерные расстояния и толщины изображены соответственно на рис. 3 и 4. Приближенные формулы характерных величин для малых углов наклона источника приведены в табл. I.

Представляет интерес определение относительного расстояния x^* на котором ОДТ после максимума снова превращается в единицу. Учитывая это требование, получим из формулы (3) для нахождения x^* следующее кубическое уравнение

Таблица I. Характеристики пленки при малых углах наклона

Table 1. The characteristics of the layer at small inclination angles

	δ_{11}^{+}	δ_{11}^{-}	δ_{\perp}	$\bar{\delta}$
$\alpha^1 = \frac{3}{4} \varepsilon$	$1 + \frac{9}{8} \varepsilon^2$	$1 - \frac{27}{8} \varepsilon^2$	$1 - \frac{9}{8} \varepsilon^2$	$1 - \frac{9}{8} \varepsilon^2$
$\alpha^1 = \frac{3}{2} \varepsilon$	1	$1 - 9 \varepsilon^2$	$1 - \frac{9}{2} \varepsilon^2$	$1 - \frac{9}{2} \varepsilon^2$
$\alpha_1 = \sqrt{3} - \varepsilon + \frac{\sqrt{3} \varepsilon^2}{6}$	$\frac{1}{16} (1 + \sqrt{3} \varepsilon + 2 \varepsilon^2)$	$\frac{1}{16} (1 + \sqrt{3} \varepsilon - \varepsilon^2)$	$\frac{1}{16} (1 + \sqrt{3} \varepsilon + \frac{5 \varepsilon^2}{4})$	$\frac{1}{16} (1 + \sqrt{3} \varepsilon + \frac{7}{8} \varepsilon^2)$
$\alpha^m = \sqrt{3} (1 - \frac{\varepsilon^2}{2})$	$\frac{1}{16} (1 + \frac{3}{4} \varepsilon^2)$	$\frac{1}{16} (1 + \frac{3}{4} \varepsilon^2)$	$\frac{1}{16} (1 + \frac{3}{2} \varepsilon^2)$	$\frac{1}{16} (1 + \frac{9}{8} \varepsilon^2)$
$\alpha_2 = \sqrt{3} + \varepsilon + \frac{\sqrt{3} \varepsilon^2}{6}$	$\frac{1}{16} (1 - \sqrt{3} \varepsilon - \varepsilon^2)$	$\frac{1}{16} (1 - \sqrt{3} \varepsilon + 2 \varepsilon^2)$	$\frac{1}{16} (1 - \sqrt{3} \varepsilon + \frac{5 \varepsilon^2}{4})$	$\frac{1}{16} (1 - \sqrt{3} \varepsilon + \frac{7}{8} \varepsilon^2)$
$\alpha^* = \frac{1}{2}$	0	$2 \varepsilon^4$	ε^4	ε^4

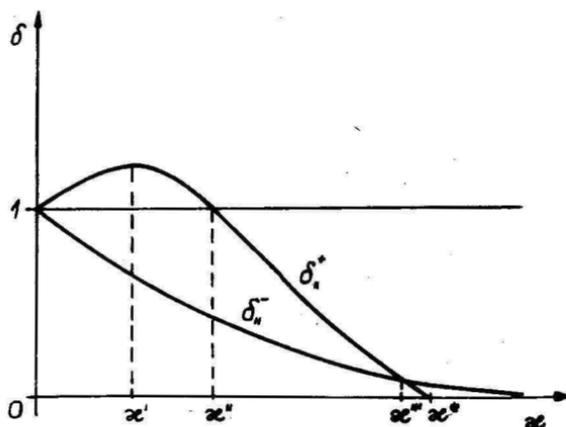


Рис. 2. Примерный характер зависимости ОБТ и ОДТ от расстояния до центра подложки.

Fig. 2. The approximate shape of the graph describing the dependence of RCT and RPT on the relative distance from the centre of the substrate.

δ_n^+ - the relative closer longitudinal thickness (RCT),

δ_n^- - the relative farther longitudinal thickness (RPT) have been defined by the formulae (2),

x - the relative distance l/R (Fig. 1).

$$x^3 - 4x^2 + 2(2s^2 + 1)x - 3s = 0. \quad (8)$$

Оно имеет единственный вещественный корень

$$x'' = \frac{1}{3} \left\{ 4s + \sqrt[3]{\frac{4}{2} [s(9 - 16s^2) + 3\sqrt{3}(32 - 61s^2 + 32s^4)]} + \sqrt[3]{\frac{4}{2} [s(9 - 16s^2) - 3\sqrt{3}(32 - 61s^2 + 32s^4)]} \right\}. \quad (9)$$

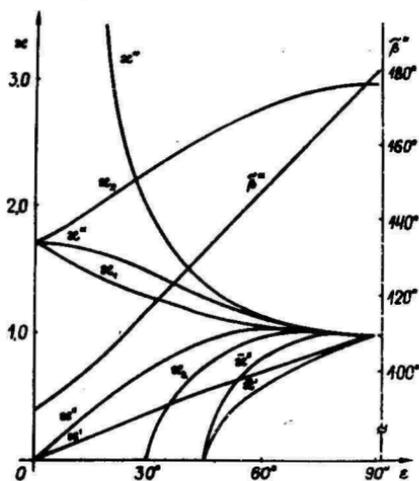


Рис. 3. Зависимость характерных расстояний от угла наклона источника.

Fig. 3. The dependence of the characteristic distances on the inclination angle of the source.

x_1, x_2 - the boundary points of the scope for $\tilde{\beta}$. $\tilde{\beta}$ - has been defined by formula (14),

x_{Δ} - the distance at which the condition (31) is fulfilled,

x^1 and x^2 - the distances at which the relative thickness of the layer on the rotating substrate $\tilde{\delta}$ obtains its maximal value and post-maximum value 1 correspondingly.

In addition the behaviour of $\tilde{\beta}^m$ has been represented. $\tilde{\beta}^m$ - the value of $\tilde{\beta}$, at which RCT equals to RPT.

Выясним, на каком расстоянии x^m ОДТ и ОБТ станут равными. Из формулы (3) получим для определения такого расстояния биквадратное уравнение

$$x^4 - 2Cx^2 - 3 = 0. \quad (10)$$

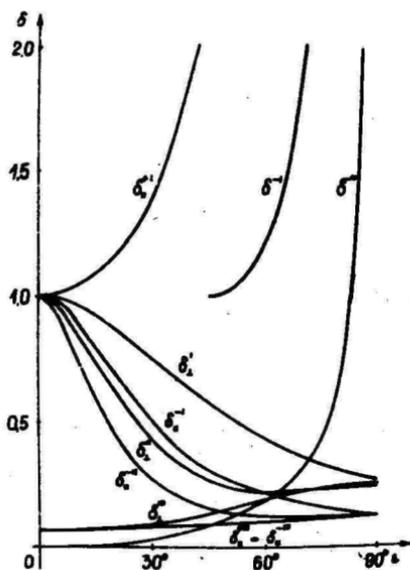


Рис. 4. Зависимость характерных толщин от угла наклона источника.

Fig. 4. The dependence of the characteristic thicknesses on the inclination angle of the source.

$\delta_{\pm 1}^{\pm} = \delta_{\pm}^{\pm}(\alpha^1)$, $\delta_{\pm 1}^{\pm} = \delta_{\pm}^{\pm}(\alpha^1)$, $\delta_{\pm 1}^{\pm} = \delta_{\pm}^{\pm}(\alpha^1)$,
 $\delta_{\pm 2}^{\pm} = \delta_{\pm}^{\pm}(\alpha^2)$, $\delta_{\pm 2}^{\pm} = \delta_{\pm}^{\pm}(\alpha^2)$, $\delta_{\pm 2}^{\pm} = \delta_{\pm}^{\pm}(\alpha^2)$,
 $\delta_{\pm 3}^{\pm} = \delta_{\pm}^{\pm}(\alpha^3)$, $\delta_{\pm 3}^{\pm} = \delta_{\pm}^{\pm}(\alpha^3)$, $\delta_{\pm 3}^{\pm} = \delta_{\pm}^{\pm}(\alpha^3)$,
 $\delta_{\pm 4}^{\pm} = \delta_{\pm}^{\pm}(\alpha^4)$, $\delta_{\pm 4}^{\pm} = \delta_{\pm}^{\pm}(\alpha^4)$, $\delta_{\pm 4}^{\pm} = \delta_{\pm}^{\pm}(\alpha^4)$.
 δ_{\pm} - the relative perpendicular thickness,
 defined in formulae (2).

Это уравнение имеет единственное положительное решение

$$\alpha^m = \sqrt{\beta + C^2} + C. \quad (II)$$

Из анализа кривых $\delta_{\pm 1}^{\pm}$ и $\delta_{\pm 2}^{\pm}$ на рис. 4 вытекает, что при $\varepsilon \geq \pi/4$ кривая $\delta_{\pm 1}^{\pm}$ имеет острый максимум, после чего однако падает до нуля. В связи с этим пологий ход кривой $\delta_{\pm 2}^{\pm}$.

изображенной на рис. 2, фактически встречается только в случае относительно малых углов наклона источника.

Распределение толщины пленки по азимуту
на неподвижной подложке

Продолжим анализ установки с неподвижной подложкой, фиксируя расстояние от центра подложки. Итак, принимаем для формулы (I) $xe = \text{const}$. Тогда зависимость величины δ от β характеризует распределение толщины пленки по азимуту. Так как согласно формуле (I)

$$\delta(x, \tau + \beta) = \delta(x, \tau - \beta), \quad (I2)$$

т.е. существует симметрия относительно полярной оси, то достаточно изучить функцию δ по аргументу β лишь в промежутке $[0, \pi]$.

Целесообразно найти экстремальные значения δ . Путем дифференцирования формулы (I) по β найдем

$$\frac{d\delta}{d\beta} = \frac{x s \sin \beta (3 - x^2 + 2xs \cos \beta)}{(1 + x^2 + 2xs \cos \beta)^3}. \quad (I3)$$

Из формулы (I3) видно, что возможно существование экстремумов в трех случаях: 1) если $\beta = 0$, 2) если $\beta = \pi$ и 3) если $\beta = \tilde{\beta}$, где

$$\cos \tilde{\beta} = \frac{x^2 - 3}{2xs}. \quad (I4)$$

Пользуясь формулой (I4), выясним, при каких расстояниях x можно получить вещественные значения $\tilde{\beta}$. Заметим, что $x - 3, x$ есть монотонно возрастающая функция аргумента x . Обозначим через x_1 и x_2 значения x , при которых $\cos \tilde{\beta}$ принимает значения -1 и 1 соответственно. Следовательно, вещественные значения $\tilde{\beta}$ существуют при $x_1 \leq x \leq x_2$. Исходя из формулы (I4), для x_1 и x_2 получим:

$$x_{1,2} = \sqrt{s^2 + 3} - s, \quad (I5)$$

$$\alpha_2 = \sqrt{\lambda^2 + 3} + \lambda. \quad (16)$$

Отметим свойство, вытекающее из формул (15) и (16):

$$\alpha_1 \alpha_2 = 3. \quad (17)$$

Из формул (15) и (16) найдем, что при возрастании угла наклона источника α_1 убывает, а α_2 возрастает.

Зависимость величин α_1 и α_2 от угла наклона источника изображена на рис. 3. В целях последующих выкладок обратим внимание на то, что кривая α_1 располагается ниже кривой α^m (за исключением точек соприкосновения $\varepsilon = 0$ и $\varepsilon = \pi/2$), а кривая α_2 располагается выше кривой α^m . Существенным является также пересечение кривых α_2 и α^m . Абсциссу точки пересечения можно найти с помощью формул (6) и (16). Решение квадратного уравнения дает $\lambda = 1/\sqrt{5}$ или $\varepsilon = 26^\circ 34'$. Согласно принятому нами в разделе 2 допущению, в дальнейшем мы ограничимся изучением случая $\alpha_2 < \alpha^m$. Как видно из рис. 3, α_1 и α_2 принимают значения больше единицы. В связи с этим по крайней мере ОДТ и ОБТ принимают малые значения. Это иллюстрируется на рис. 5, где использованы обозначения $\delta_{ni}^+ = \delta(\alpha_i, \pi)$, $\delta_{ni}^- = \delta(\alpha_i, 0)$ и $\delta_{\pm i} = \delta(\alpha_i, \pi/2)$, причем индекс i принимает значения 1, 2. На рис. 5 не удалось полностью изобразить величину δ_{n1}^+ . В связи с этим приведем для нее здесь формулу, полученную после подстановки α_1 из формулы (15) в формулу (3):

$$\delta_{n1}^+ = \frac{1}{16(1 + \lambda^2 - \lambda\sqrt{\lambda^2 + 3})}. \quad (18)$$

Путем дифференцирования величины $1/\delta_{n1}^+$ по λ можно убедиться, что δ_{n1}^+ монотонно возрастает с увеличением угла ε . При $\varepsilon = \pi/2$ имеем $\delta_{n1}^+ \rightarrow \infty$.

Итак, на основе анализа рис. 3 и 5 можно сделать вывод, что в практических приложениях третий экстремум δ при $\bar{\rho}$ особого значения не имеет. Однако в данной работе в целях полноты анализа мы все же исследуем и этот экстремум.

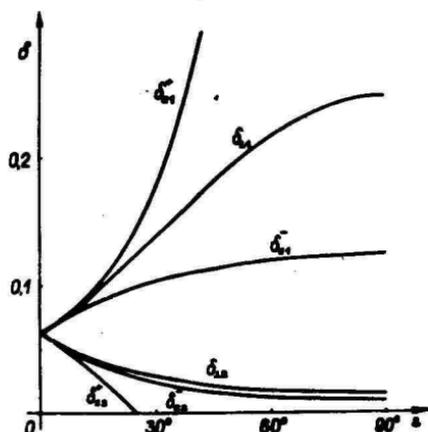


Рис. 5. Зависимость характерных толщин от угла наклона источника.

Fig. 5. The dependence of the characteristic thicknesses on the inclination angle of the source.

Чтобы выяснить характер экстремумов функции δ , вычислим, исходя из формулы (13), вторую производную $d^2\delta/d\rho^2$. Для указанных выше трех азимутов получим

$$\left(\frac{d^2\delta}{d\rho^2}\right)_+ = \frac{\alpha s [2\alpha s \mp (3-\alpha^2)]}{(1+\alpha^2 \mp 2\alpha s)^3}, \quad (19)$$

$$\left(\frac{d^2\delta}{d\rho^2}\right)_\sim = -\frac{2\alpha^2 s^2 \sin^2 \tilde{\rho}}{(1+\alpha^2 + 2\alpha s \cos \tilde{\rho})^3}. \quad (20)$$

Индексы в левой части формулы (19) соответствуют системе обозначений, принятой в формуле (2).

Из формулы (20) непосредственно вытекает, что при условии $0 < \tilde{\rho} < \pi$ экстремум при $\tilde{\rho}$ является максимумом.

Знак второй производной в формуле (19) определяется знаком величины в квадратных скобках. Введем для нее обозначение

$$t_{\pm} = 2 \alpha \pm \sqrt{3 - \alpha^2}. \quad (21)$$

Путем дифференцирования формулы (21) найдем

$$\frac{dt_{\pm}}{d\alpha} = 2(\pm \alpha + 1). \quad (22)$$

Исследуем сперва величину t_{+} , для которой на основе формулы (22) $dt_{+}/d\alpha > 0$. Согласно формулам (15) и (21), получим $t_{+}(\alpha_1) = 0$. Следовательно, $t_{+} \leq 0$ при $\alpha \leq \alpha_1$.

Перейдем к рассмотрению величины t_{-} . По формуле (22) найдем, что $dt_{-}/d\alpha \geq 0$ при $\alpha \leq 1$. Так как по формуле (22) $d^2 t_{-}/d\alpha^2 = -2$, то t_{-} имеет при $\alpha = 1$ максимум $t_{-}(1) = -3 + 1^2$. Вследствие того, что $t_{-}(0) = 3$ и $t_{-}(\alpha_2) = 0$, приходим к заключению, что $t_{-} \leq 0$ при $\alpha \geq \alpha_2$.

Результаты изучения функции t_{\pm} представлены в табл. 2.

Таблица 2. Знаки величин t_{\pm} в зависимости от относительного расстояния α

Table 2. The signs of the variables t_{\pm} in dependence on the relative distance α

	$\alpha < \alpha_1$	$\alpha = \alpha_1$	$\alpha_1 < \alpha < \alpha_2$	$\alpha = \alpha_2$	$\alpha > \alpha_2$
t_{+}	-	0	+	+	+
t_{-}	+	+	+	0	-

Первый столбец этой таблицы с учетом формул (2), (19) и (21) показывает, что при $\alpha < \alpha_1$ ОБТ и ОДТ выступают в роли максимума и минимума функции δ соответственно. Если $\alpha = \alpha_1$, то очевидно ОДТ даст опять минимум. Более сложным является выяснение роли ОБТ. Согласно формуле (19), при $\alpha = \alpha_2$ вторая производная $d^2 \delta / d\beta^2$ превращается в нуль в точке $\beta = \pi$. Если учитывать свойство (12) функции δ , то точка $\beta = \pi$ не может быть точкой перегиба. Путем разложения в ряд величин $\cos \beta = \cos(\pi - \vartheta)$ при малом ϑ (с

членом $\sim \nu^4$ включительно) можно с помощью формулы (I) убедиться в том, что функция δ имеет при $\beta = \pi$ максимум. Этот способ проще способа, основанного на вычислении производных третьего и четвертого порядков.

Продолжая анализ изложенным выше методом и учитывая, что при $\alpha_1 < \alpha < \alpha_2$ в качестве третьего экстремума появляется максимум при $\tilde{\beta}$, получим для распределения толщины пленки по азимуту пять типов кривых (см. пример на рис. 6 для $\xi = \pi/9$).

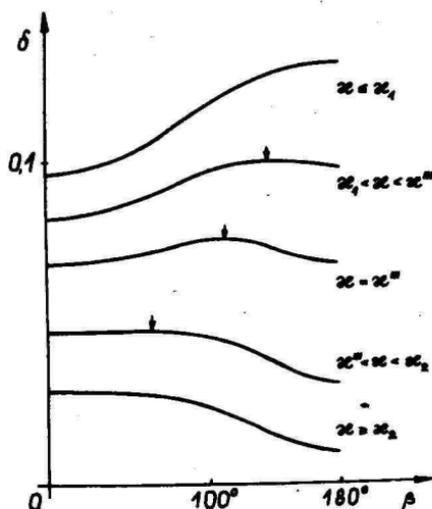


Рис. 6. Типы кривых, изображающих распределение толщины пленки по азимуту на неподвижной подложке ($\xi = \pi/9$). Слабо выраженные максимумы отмечены стрелкой.

Fig. 6. The types of the graphs describing the distribution of the thickness of the layer on the fixed substrate in dependence on the azimuth β in the case of $\xi = \pi/9$. The maximal values not clearly distinguished in the graph have been marked with arrows.

Ниже мы изложим свойства этих кривых:

1) $\alpha = \alpha_1$. При увеличении азимута относительная толщина пленки увеличивается от значения ОДТ до ОБТ.

2) $\alpha_1 < \alpha < \alpha^m$. При увеличении азимута относительная толщина пленки увеличивается от значения ОДТ до максимального значения при $\tilde{\beta}$, после этого уменьшается до значения ОБТ. Здесь ОБТ больше, чем ОДТ.

3) $\alpha = \alpha^m$. Здесь ОДТ и ОБТ равны. При увеличении азимута относительная толщина увеличивается до максимального значения при $\tilde{\beta}$, после этого уменьшается до первоначального значения. Зависимость параметра $\tilde{\beta}^m$, вычисленного из формулы (14) при $\alpha = \alpha^m$ от угла наклона источника изображена на рис. 3. Удивительным образом эта кривая лишь незначительно отличается от прямой.

4) $\alpha^m < \alpha < \alpha_2$. При увеличении азимута относительная толщина увеличивается от значения ОДТ до максимального значения при $\tilde{\beta}$, после этого уменьшается до значения ОБТ. Здесь ОБТ меньше, чем ОДТ.

5) $\alpha \geq \alpha_2$. При увеличении азимута относительная толщина монотонно уменьшается от значения ОДТ до значения ОБТ.

Обстоятельство, что для кривых второго - пятого типов ОБТ уже не является максимальным значением относительной толщины пленки, качественно объясняется эффектом уменьшения косинуса угла испарения при образовании пленки на больших расстояниях от центра подложки.

Подчеркиваем, что, согласно принятому нами в разделе 2 допущению, наш анализ проведен для случая $\alpha_2 < \alpha^m$. Это означает, что кривые пятого типа в нашем случае встречаются только при $\varepsilon = 26^{\circ}34'$.

Распределение толщины пленки на вращающейся подложке

Перейдем к изучению установки с вращающейся подложкой, на которой относительная толщина пленки описывается формулой (5).

Исследуем сперва выражение, стоящее в скобках в знаменателе формулы (5). Обозначив $\alpha^2 = y$, можно путем изучения квадратного трехчлена убедиться, что это выражение не может обращаться в нуль при $0 \leq \varepsilon < \pi/2$.

Так как C может быть отрицательным, возникает опасение, что числитель в формуле (5) станет отрицательным. Чтобы вы-

решить этот вопрос, надо напомнить, что формула (5) действует в случае $x < x^*$. Целесообразно вычислить с помощью формулы (6) выражение

$$1 + C x^{*2} = c d \eta^2 z. \quad (23)$$

Это выражение при всех z положительное. Следовательно, числитель в формуле (5) не может стать отрицательным.

Обозначив опять $x^2 = y$ получим после дифференцирования формулы (5) по y следующий результат

$$\frac{d\bar{\delta}}{dy} = - \frac{2C + (3 + C^2)y + 2Cy^2}{(1 + 2Cy + y^2)^{3/2}}. \quad (24)$$

Из формулы (24) непосредственно вытекает, что при $C > 0$ толщина пленки на вращающейся подложке монотонно убывает при увеличении расстояния от центра подложки. В случае $C = 0$ (или $z = \pi/4$) толщина на вращающейся подложке имеет при $x = 0$ максимум, после чего монотонно убывает с расстоянием x .

Далее выясним вопрос об экстремуме функции $\bar{\delta}$ при $C < 0$. Приравнявая $d\bar{\delta}/dy$ нулю, получим из (24) после решения квадратного уравнения

$$y = \frac{3 + C^2 \pm \sqrt{9 - 10C^2 + C^4}}{4|C|}. \quad (25)$$

Обозначив в подкоренном выражении временно $C^2 = \eta$, можно убедиться, что полученный квадратичный трехчлен является положительным в интересующем нас промежутке $0 < \eta < 1$. Так как при выводе формулы (25) учтено, что

$$(3 + C^2)^2 - 16C^2 = 9 - 10C^2 + C^4, \text{ то} \\ \sqrt{9 - 10C^2 + C^4} < 3 + C^2.$$

Следовательно, формула (25) дает два положительных корня. Чтобы найти их связь с типом экстремума, полезно напомнить, что в случае $C < 0$ на основе формулы (А 24) величина $\bar{\delta}$ начинает увеличиваться с центра подложки при увеличении y . Далее из (5) непосредственно вытекает, что при $y \rightarrow \infty$ величина $\bar{\delta}$ изменяется как C/y^2 . При $C < 0$ это означает,

что $\bar{\delta}$ принимает отрицательные значения. Теперь с помощью формулы (25) становится ясно, что экстремум с меньшей абсциссой является максимумом (при чем он принимает положительное значение), а экстремум с большей абсциссой является минимумом (при чем он принимает отрицательное значение). Отрицательное значение $\bar{\delta}$ не имеет физического смысла. Поэтому $\bar{\delta}$ имеет лишь максимальное значение на относительном расстоянии от центра подложки

$$\bar{x}' = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3+C^2-\sqrt{9-10C^2+C^4}}{|C|}}. \quad (26)$$

Отметим, что в этом разделе мы постараемся по возможности сохранять структуру символики, введенной ранее в случае неподвижной подложки. Для величин вращающейся подложки используем черту над соответствующим символом.

Путем дифференцирования формулы (26) по $|C|$ можно убедиться, что \bar{x}' монотонно увеличивается при увеличении угла наклона в промежутке $\pi/4 < \varepsilon < \pi/2$. При $\varepsilon = \pi/4$ получим $\bar{x}' = 0$, а при $\varepsilon = \pi/2$ $\bar{x}' = 1$. Это непосредственно показывает, что $\bar{x}' < x^*$, т.е. \bar{x}' относится к промежутку тех расстояний, при которых формула (5) действует по своему физическому смыслу.

Зависимость величин \bar{x}' от ε изображена на рис. 3. Зависимость максимального значения относительной толщины $\bar{\delta}' = \bar{\delta}(\bar{x}')$ от угла наклона источника изображена на рис. 4.

Для дальнейших выкладок представляет интерес нахождение относительного расстояния \bar{x}'' , на котором относительная толщина после максимума снова становится равной единице. С помощью формулы (5) получим для нахождения $y = (\bar{x}'')^2$ уравнение пятой степени

$$y^5 + 6Cy^4 + 3(1+4C^2)y^3 + 4C(3+2C^2)y^2 + (3+11C^2)y + 4C = 0. \quad (27)$$

При неотрицательном C уравнение (27) не имеет положительных корней. Из качественного рассмотрения зависимости $\bar{\delta}$ от y , приведенной выше, вытекает, что при $-1 < C < 0$ урав-

нение (27) может иметь лишь один положительный корень. Для нахождения этого корня мы использовали ЭВМ. Зависимость величины $\bar{\delta}^*$ от угла наклона источника изображена на рис. 3.

Для сравнения найдем также значение $\bar{\delta}^* = \bar{\delta}(\alpha^*)$. С учетом формул (5) - (7) получим

$$\bar{\delta}^* = \frac{(1-c^2)(1-c)}{(5+2c-3c^2)^{3/2}}. \quad (28)$$

Зависимость величины $\bar{\delta}^*$ от угла наклона также представлена на рис. 4. Отметим, что $\bar{\delta}^* \rightarrow \infty$, если $\alpha \rightarrow \pi/2$.

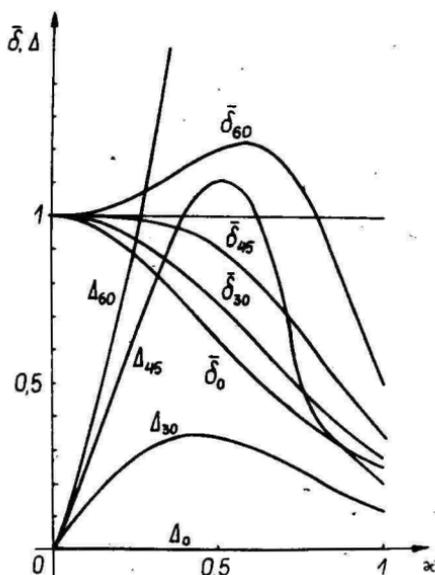


Рис. 7. Зависимость величин $\bar{\delta}$ и Δ от расстояния до центра подложки. Индекс этих величин обозначает значение ϵ в градусах.

Fig. 7. The dependence of $\bar{\delta}$ and Δ on the relative distance from the centre of the substrate. The numeral indexes indicate the value of ϵ in degrees.

Δ - has been defined by formula (29).

На рис. 7 изображено семейство кривых, иллюстрирующих характер изменения $\bar{\delta}$ при изменении относительного расстоя-

нии ε . Из анализа этих кривых следует, что при использовании вращающейся подложки целесообразно иметь $\varepsilon \approx \pi/4$. Такой выбор позволяет получить однородные пленки на подложках с большими линейными размерами. Однако по имеющимся литературным данным обычно $\varepsilon \approx \pi/6$. Это обстоятельство связано, по-видимому, с тем, что случай $\varepsilon \approx \pi/4$ требует увеличения размеров вакуумной системы по сравнению со случаем $\varepsilon \approx \pi/6$. Как видно из рис. 7, даже при $\varepsilon \approx \pi/6$ можно получить достаточно хорошие результаты.

Сравнение неподвижной и вращающейся подложек

В этом разделе мы сравниваем распределение толщины пленки на неподвижной и вращающейся подложках при заданном расстоянии от центра подложки. Сделаем при этом допущение, что $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$. В этом случае из рис. 6 (см. также соответствующий текст в разделе 3) следует, что нет необходимости учета третьего экстремума между ОДТ и ОБТ. Так как ε_1 принимает значение больше единицы, то при $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, по крайней мере ОДТ и ОПТ принимают уже малые значения. Однако это не представляет интереса с практической точки зрения.

Для сравнения результатов, полученных на неподвижной и вращающейся подложках при фиксированном расстоянии от центра подложки, мы используем разности относительных неоднородностей пленки. В качестве меры относительной неоднородности пленки на вращающейся подложке выберем величину $|4 - \delta|$. Так как на неподвижной подложке $|4 - \delta|$ зависит от азимута β , то в качестве меры относительной неоднородности целесообразно выбрать $|4 - \delta|_{\max}$. В итоге введем для сравнения неподвижной и вращающейся подложек параметр

$$\Delta = |4 - \delta|_{\max} - |4 - \bar{\delta}|. \quad (29)$$

Введение этого параметра допускает следующее толкование: чем больше значения Δ , тем более однородной является пленка на вращающейся подложке по сравнению с неподвижной подложкой.

Так как выше мы приняли условие $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$, то для нахождения $|4 - \delta|_{\max}$ надо учитывать лишь значения ОБТ и ОДТ. Из характера изменения этих величин в зависимости от расстояния

от центра подложки, приведенного на рис. 2, вытекает, что при $x'' \leq x < x''$ в роли $|1-\delta|_{\max}$ выступает $1-\delta_4^-$. Теперь надо напомнить (рис. 3) что $x_4 < x''$. Повторю для приложений данного раздела придем к заключению, что

$$|1-\delta|_{\max} = 1-\delta_4^-, \quad \text{если } x'' \leq x < x_4. \quad (30)$$

Далее для промежутка $0 < x < x''$ необходимо выяснить, что больше, $\delta_4^+ - 1$ или $1 - \delta_4^-$. Поставим сперва вопрос о возможности равенства этих величин. Постараемся найти расстояние x_4 , при котором выполняется условие

$$\delta_4^+ - 1 = 1 - \delta_4^-. \quad (31)$$

Из формул (3) и (31) получим для нахождения этого расстояния $x_4 = \sqrt{y}$ кубическое уравнение

$$y^3 + 4(1-2s^2)y^2 + [5+4s^2(4s^2-3)]y + 2(1-4s^2) = 0. \quad (32)$$

В случае $0 \leq s < 1/2$ коэффициенты уравнения (32) являются положительными. Вследствие этого оно не имеет положительного корня. Так как в непосредственной близости левее точки x'' (см. рис. 2) величина $1-\delta_4^-$ заведомо больше, чем $\delta_4^+ - 1$, то из-за невыполнения равенства (31) это условие действует во всем промежутке $0 < x < x''$. Таким образом, с учетом формулы (30) найдем

$$\begin{aligned} |1-\delta|_{\max} &= 1-\delta_4^-, & \text{если } 0 \leq x < x_4, \\ & & \text{и } 0 < x < \frac{\pi}{6}. \end{aligned} \quad (33)$$

Если s находится в промежутке $1/2 \leq s < 1$, то уравнение (32) имеет только один положительный корень x_4 . Поскольку опять в непосредственной близости левее точки x'' $1-\delta_4^- > \delta_4^+ - 1$, то это условие действует вплоть до точки x_4 , т.е. для $x_4 \leq x < x''$ имеем $|1-\delta|_{\max} = 1-\delta_4^-$, а при $0 < x \leq x_4$ получим $|1-\delta|_{\max} = \delta_4^+ - 1$. Используя формулу (30) приходим к следующему общему результату:

$$|1-\delta|_{\max} = \delta_n^+ - 1, \text{ если } 0 \leq \alpha \leq \alpha_d \\ \text{и } \frac{\pi}{6} \leq \varepsilon < \frac{\pi}{2}. \quad (34)$$

$$|1-\delta|_{\max} = 1-\delta^-, \text{ если } \alpha_d \leq \alpha < \alpha_1 \\ \text{и } \frac{\pi}{6} \leq \varepsilon < \frac{\pi}{2}. \quad (35)$$

Анализ величины $|1-\bar{\delta}|$ является элементарным. В результате получим

$$|1-\bar{\delta}| = \bar{\delta} - 1, \text{ если } 0 \leq \varepsilon \leq \frac{\pi}{4}. \quad (36)$$

$$|1-\bar{\delta}| = \bar{\delta}^n - 1, \text{ если } 0 \leq \alpha \leq \alpha^n \\ \text{и } \frac{\pi}{4} < \varepsilon < \frac{\pi}{2}. \quad (37)$$

$$|1-\bar{\delta}| = 1-\bar{\delta}, \text{ если } \alpha^n < \alpha < \alpha_1 \\ \text{и } \frac{\pi}{4} < \varepsilon < \frac{\pi}{2}. \quad (38)$$

Из анализа формул (33) - (38) вытекает, что простое аналитическое выражение в промежутке $0 \leq \alpha < \alpha_d$ для Δ можно получить лишь при $0 < \varepsilon < \pi/6$. Тогда из формул (3), (5), (29), (33) и (36) найдем

$$\Delta = \frac{1+\alpha^2 C}{(1+2\alpha^2 C + \alpha^4)^{3/2}} - \frac{1+\alpha \varepsilon}{(1+\alpha^2 + 2\alpha \varepsilon)^2}. \quad (39)$$

При малых α получим из формулы (39) $\Delta = 3\alpha \varepsilon$. Такой же результат при малых α получим из формул (34), (36) и (37) при $\pi/6 \leq \varepsilon < \pi/2$. Однако при больших значениях α конечно возникает отличие от формулы (39).

На рис. 7 изображены значения Δ для тех углов наклона, для которых на том же рисунке приведены значения $\bar{\delta}$. При желании можно путем использования значений Δ с помощью фор-

мулы (29) найти также величины $|1 - \delta|_{\text{max}}$. При малых расстояниях от центра неподвижная и вращающаяся подложки дадут, конечно, незначительно различающиеся результаты. Однако далее до расстояний $\mathcal{K} \approx 0,5$ вращающаяся подложка дает результаты значительно лучше, чем неподвижная. При больших \mathcal{K} этот эффект уменьшается. Тогда на обеих подложках толщина пленки станет относительно малой и их различия менее заметны.

Обсуждение результатов

Проведено систематическое исследование распределения толщины пленки при вакуумном напылении из косинусного источника с малой площадью как на неподвижной, так и на вращающейся подложке. Значительную роль в варианте теории для неподвижной подложки играет синус угла наклона, а в варианте теории для вращающейся подложки косинус удвоенного угла наклона.

Выведены формулы для нахождения характерных расстояний и соответствующих им характерных толщин пленки. Результаты вычисления характерных величин приведены на рис. 3-5.

Установлено, что толщина пленки на неподвижной подложке имеет в качестве третьего экстремума максимум по азимуту между азимутами ОБГ и ОДГ. Однако этот максимум может проявляться только на больших расстояниях от центра подложки. В связи с этим в практических приложениях указанный максимум не является существенным.

При использовании вращающейся подложки полезно иметь угол наклона источника близикий к $\pi/4$, что позволяет получить однородную пленку на больших расстояниях от центра подложки.

Для сравнения результатов, полученных на неподвижной и вращающейся подложке, предложено выбрать разность относительных неоднородностей пленки (см. формулу (29)).

Ценность полученных результатов заключается в том, что они составляют основу, с которой можно сравнивать теорию косинусного источника с большими размерами или теорию некосинусного источника с малой площадью.

В заключение отметим, что рассмотренная нами задача имеет фотометрический аналог в случае выполнения закона Ламберта. Однако в имеющейся литературе по эпитаксии молекулярных пучков ссылку на это обстоятельство нам не удалось найти.

Литература

1. Ржанов А.В., Стенин С.И. Молекулярная эпитаксия: Состояние вопроса, проблемы и перспективы развития. - В кн.: Рост полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск: Наука, 1984, с. 5-34.
2. Bardsley W. Capabilities of molecular beam epitaxy and material prospects - Vacuum, 1984, vol. 34, № 3 - 4, p. 391 - 394.
3. Технология тонких пленок / Под ред. И. Майсала, Р. Гленга. - М.: Сов. радио, 1977, т. I. - 662 с.
4. Лембра Д.Я. К оценке неоднородности пленки в методе эпитаксии молекулярных пучков. - Поверхность, 1985, № 9, с. 81-85.

ON THE DISTRIBUTION OF THE THICKNESS OF THE
LAYER IN VACUUM DEPOSITION FROM A SMALL AREA
COSINE SOURCE INCLINED TO THE SUBSTRATE

J. Lembra, L. Selliov

S u m m a r y

The distribution of the thickness of the layer in the case of vacuum deposition from a small area cosine source in inclined position has been thoroughly investigated. The investigation has been carried out in assumption of a fixed and rotating substrate.

The formulae for calculation of the characteristic distances and the corresponding characteristic thicknesses of the layer has been derived. The results of the calculations are represented in Figs. 3 - 5.

For the thickness of the layer on the fixed substrate, considered as a functional dependant on the azimuth β (Fig. 1), the existence of the third extremum (maximum) at $\tilde{\beta}$ between the azimuths of RCT and RPT (see notes to Figs. 2 - 3) has been shown. This maximum can, however, appear at great distances from the centre of the substrate only, therefore in practical applications this maximum is not significant.

For getting the layers homogenous at great distances from the centre of the substrate the best results can be achieved at inclination angles close to $\pi/4$, when using the rotating substrate.

To compare the results achieved at identical declination angles on fixed and rotating substrates, the use of the difference of the relative nonhomogeneities (formula (29)) is advised.

The results of the calculations have their real value mostly in being the base for comparing with the theory of the large area cosine source or the small area non-cosine source.

ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ ТЕРМОПАР

В.В. Неборякина, Л.И. Кромонов, А.-А.А. Таммак

Рассмотрены возможности повышения термоэлектрической эффективности пленочных термопар на основе использования размерных эффектов.

Пленочные термопары применяются в качестве приемников инфракрасного и лазерного излучений, в измерителях СВЧ мощности, в термопреобразователях для измерения величин переменного тока /1, 2/. Рост требований к точности в измерительной технике обуславливает необходимость применения высокоэффективных термоэлектрических материалов. В настоящее время в пленочных термопарах широко используются сурьма (St) и висмут (Bi), удачно сочетающие в себе высокую термоэлектрическую добротность, технологичность получения пленок и относительную доступность. Нахождение новых материалов, более подходящих, чем St и Bi , считается проблематичным /3/, поэтому актуальным является поиск возможностей повышения эффективности пленочных термопар на их основе.

В данной работе рассматриваются возможности повышения термоэлектрической эффективности $Bi-St$ пленочных термопар на основе использования размерных эффектов и дается их краткая характеристика.

Известно (см., напр., /4/), что термоэлектрическая добротность материала определяется соотношением

$$Z = \frac{\alpha^2 \delta}{\kappa}, \quad (I)$$

где α - коэффициент термоэдс; δ - электропроводность;
 κ - теплопроводность.

Повышения значения Z можно добиться либо увеличивая отношение δ/κ , либо увеличивая термоэлектрическую мощность $\alpha^2 \delta$.

Использование размерных эффектов для этого представляет

возможность увеличить соотношения δ/κ и $\alpha^2\delta$. На-
 более просто эта идея реализуется разделением пленок основ-
 ного материала диэлектрическими прослойками с таким соотно-
 шением толщин, что рассеяние фононов будет еще происходить
 на поверхностях раздела, в то время как проводимость будет
 близка к проводимости однородной пленки /5/. Это представ-
 ляется возможным в случае, если существует различие в длинах
 свободного пробега электронов и фононов. Эффект проявляется
 наиболее заметно в структурах из материала, у которого ре-
 шеточная теплопроводность доминирует над электронной. Та-
 ковыми являются, например, пленки Si в интервале толщин
 $4000 < d < 8400 \text{ \AA}$ /6/. Их электрокинетические свойства в со-
 ставе многослойных структур аналогичны свойствам отдельных
 пленок соответствующей толщины даже в условиях очевидной
 дискретности разделительных слоев диэлектрика. А при опти-
 мальной толщине диэлектрических прослоек (например, для SiO_2
 $d_{\text{opt}} \sim 300 \text{ \AA}$) удельная электропроводность совершенно не от-
 личается от электропроводности однородного материала, в то
 время как решеточная теплопроводность оказывается значитель-
 но подавленной.

Более существенного изменения свойств многослойных
 структур можно добиться тогда, когда природа материала про-
 слоек предопределяет возникновение между прослойками и слоя-
 ми основного материала контактной разности потенциалов. В
 этом случае поле, проникающее в слои основного материала,
 вызывает изгиб зон в приконтактной области и связанные с
 этим изменения свойств /7/. Если толщина слоев соизмерима с
 дебаевской глубиной экранирования, то изгиб зон приводит к
 изменению концентрации носителей и тогда говорят об эффекте
 контактного легирования поверхности /8/. В случае биполярных
 проводников в качестве основного материала (Si , Ge) кон-
 тактное легирование может привести как к уменьшению, так и к
 увеличению дифференциального коэффициента термоэдс. в зави-
 симости от материала прослойки.

При толщинах, соизмеримых с длиной свободного пробега
 носителей заряда, в слоях материала приповерхностный изгиб
 зон создает условие зеркального рассеяния для определенной
 части носителей тока; такой фактор называют контактным моди-
 фицированием поверхности /9, 10/. В результате меняется со-
 отношение подвижностей, и это оказывает существенное влияние
 не только на электропроводность, но и на коэффициент термо-
 эдс. Контактное модифицирование поверхности позволяет пони-

сить термоэлектрическую мощность, когда работа выхода модифицирующего слоя превышает работу выхода основного материала. Нанесение, например, слоя T_e на Bi -ветвь Bi - Se термопары приводит к полторакратному увеличению термоэдс и увеличению термоэлектрической мощности в 1,7 раза /11/. Еще большего эффекта можно достигнуть, модифицируя обе поверхности основного материала так, чтобы они имели один знак /15/.

Вследствие зависимости сопротивления многослойной структуры от толщины составляющих слоев, максимальный эффект структурирования возможен при их оптимальном соотношении.

Например, для многослойных структур Bi - T_e при толщинах $d_{Bi} \sim 1500 \text{ \AA}$ и $d_{T_e} \sim 200 \text{ \AA}$ термоэлектрическая добротность оказывается более чем в 2 раза больше по сравнению с поликристаллическими пленками Bi /12/.

Существует еще одна характерная величина размерности длины, с которой связаны тепловые размерные эффекты: диффузионная длина остывания /13/. В работах /14, 15/, посвященных исследованию структур металл-полупроводник-металл (МПП), указывается, что при соизмеримости полупроводникового слоя с длиной остывания реальная физическая ситуация отличается от рассматриваемой в классической теории термоэлектричества.

Для термоэлементов, представленных на рис. 1, в случае "массивных" материалов термоэдс определяется одним классическим выражением:

$$E = (\alpha_1 - \alpha_2)(T_1 - T_2). \quad (1)$$

Когда же параметры второго слоя сравнимы с диффузионной длиной остывания, во всем его объеме будет существенна энергетическая неоднородность носителей, и для структуры на рис. 1а становится справедливым выражение /15/:

$$E = (T_1 - T_2) (\alpha_2 - \alpha_1) [1 - (\alpha_2 - \xi) \nu_2] - (\alpha_2 - \xi) \nu_1, \quad (2)$$

где ξ - поверхностный коэффициент термоэдс, ν_1 и ν_2 размерные коэффициенты.

Выражение (2) переходит в классическое, когда $\alpha_1 = \alpha_2 + \frac{\nu_1}{\nu_2} = \alpha_1^*$, а в интервале величин $\alpha_1 : \alpha_2 < \alpha_1 < \alpha_1^*$ термоэдс, совпадая со своим классическим аналогом по знаку, превосхо-

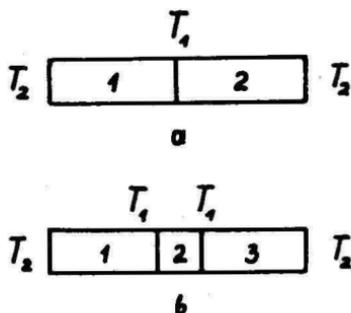


Рис. 1. Модели термопарного элемента:
1, 2, 3 - материалы с различными
коэффициентами термоэдс.

Fig. 1. Models of the thermocouple element
1, 2, 3 - materials with different
thermo-emf coefficients.

длит его по величине, если

$$l_2 < L, \quad (3)$$

где L - диффузионная длина остывания /13, 16/.

Исходя из этого, можно предположить, что для термоэлемента наличие прослойки (рис. 1б) должно привести к изменению, а при определенных размерах и к увеличению термоэдс.

В работе /17/ приводятся результаты, свидетельствующие о появлении значительной дополнительной термоэдс в висмут-сурьмяных пленочных термопарах при наличии в спае прослойки из теллура.

Кроме метода многослойного структурирования, изгиб зон вблизи поверхности можно создавать, применяя метод ионной имплантации. Такие материалы как Bi и Sb характеризуются резкой зависимостью электрокинетических свойств от наличия примесей и их концентрации /18/. Метод ионной имплантации предоставляет возможности для изменения свойств в благопри-

дтную сторону, так как позволяет создавать контролируемый изгиб зон вблизи поверхности и приводит к повышению быстродействия и высокой воспроизводимости ряда характеристик /19/. Первые эксперименты по применению этого метода для легирования пленочных материалов /20/ показали, что после внедрения наблюдается уменьшение электропроводности и либо увеличение, либо уменьшение коэффициента термоэдс в зависимости от дозы легирования и от исходной концентрации носителей. Для параметра мощности $\mu^2 \delta$ при оптимальном режиме легирования были получены высокие ($49,2 \cdot 10^{-6}$ Вт/с·град²) значения, тогда как теплопроводность существенно не менялась при различных дозах легирования /21/.

Таким образом, мы видим, что возможно повышение термоэлектрической эффективности термопар, если толщины составляющих их пленок соизмеримы с характерными параметрами размерности длины:

- а) дебаевской глубиной экранирования,
- б) длиной свободного пробега носителей,
- в) диффузионной длиной остывания.

Эти возможности реализуются многослойным структурированием термоэлектрических материалов и ионной имплантацией. Повышение термоэлектрической эффективности с учетом высокой технологичности и доступности Si и Ge предполагает их дальнейшее активное использование в пленочных термопарах.

Литература

1. Анатчук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. - Киев: Наукова думка, 1979.-766 с.
2. Слущкая В.В. Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот. - М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962. - 400 с.
3. Вигдорович В.Н., Ухлинов Г.А., Чиботару Н.И. Высокоэффективные комбинированные ветви для пленочных термопар. - ПТЭ, 1978, № 2, с. 240-241.
4. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1956. - 104 с.
5. Карелин В.А., Ухлинов Г.А. Процессы переноса в многослойных металлодиэлектрических структурах. - В кн.: Сб. науч. тр. по проблемам микроэлектроники. М.: МИЭТ, 1976, № 28, с. 53-56.

6. Абросимов В.М., Егоров Б.Н., Лидоренко Н.С. Размерный эффект коэффициентов переноса в текстурированных пленках Sb_2Te_3 , выращенных на полимерных подложках. - Теплофизика высоких температур, 1974, т. 12, № 3, с. 530-536.
7. Ухлинов Г.А., Гаранин В.П. К вопросу о природе рассеяния носителей заряда на поверхности пленок висмута. - Письма в ЖЭТФ, 1978, т. 28, вып. 3, с. 160-164.
8. Шик А.Я. Концентрация носителей в неоднородных образцах и пленках полуметаллов. - ФТТ, 1974, т. 16, вып. 9, с. 2801-2803.
9. Кравченко В.Я., Рашба Э.И. Теория классического размерного эффекта в электропроводности полуметаллов. - ЖЭТФ, 1969, т. 56, вып. 5, с. 173.
10. Цой В.С., Разгонов И.И. Отражение электронов и дырок Sb от границы образца. - Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 23, с. 107-109.
11. Вигдорович В.Н., Ухлинов Г.А. Чиботару Н.И. Термоэлектрический эффект в пленочных структурах сурьма-теллур-висмут. - В кн.: Сб. науч. тр. по проблемам микроэлектроники. М.: МИЭТ, 1978, № 38, с. 230-234.
12. Ухлинов Г.А., Гаранин В.П., Вигдорович В.Н. Исследование многослойных тонкопленочных структур висмут-теллур. - ФТП, 1979, т. 13, вып. 12, с. 2323-2326.
13. Климовская А.М., Слитко О.В., Кирилова С.И. Анизотропия поперечного магнетосопротивления тонких слоев $n\text{-Si}$. - Письма в ЖЭТФ, 1970, т. 11, с. 119-123.
14. Ваксер А.И. Электроградиентные эдс и вольт-амперные характеристики неоднородных систем. - Изв. вузов СССР. Физика, 1978, № 2, с. 125-131.
15. Ваксер А.И. К теории термоэлектрических явлений. - ФТП, 1978, т. 12, вып. 7, с. 1432-1435.
16. Басс Ф.Г., Бочков В.С., Гуревич Ю.Г. Вольт-амперные характеристики ограниченных полупроводниковых образцов. - ФТП, 1973, т. 7, вып. 1, с. 3-32.
17. Вигдорович В.Н., Ухлинов Г.А., Чиботару Н.И. Термоэлектрический эффект в многослойных пленочных структурах висмут-теллур-сурьма. - В кн.: Сб. науч. тр. по проблемам микроэлектроники. М.: МИЭТ, 1976, № 28, с. 138-139.

18. Иванов Г.А., Попов А.М., Чистяков Б.И. Электрические свойства двойных сплавов Bi в широком температурном интервале I: Твердые растворы Sn, Sb и Te в висмуте (поликристаллы). - Физика металлов и металловедение, 1963, т. 16, вып. 2, с. 184-191.
19. Анатчук Л.И., Бондарук В.И., Дмитрачук В.Т., Лусте О.Я. О возможности управления температурной зависимостью параметров термоэлектрических преобразователей. - ИЖ, 1976, т. 31, № 2, с. 300-305.
20. Березкина Н.Г., Дашевский З.М., Евгеньев Л.А., Каллер Я.А. и др. Ионное легирование пленочных термоэлектрических материалов. - В кн.: Термоэлектрические материалы и пленки: Материалы Всесоюз. совещ. по деформационным и размерным эффектам в термоэлектрических материалах и пленках, технологии и применению пленок. Л., 1976.
21. Грабов В.М., Иванов Г.А., Пондюров В.С. Термоэдс и теплопроводность сплавов Bi-Sb, легированных Te. - ФТТ, 1970, т. 12, вып. 1, с. 267-272.

ON THE POSSIBILITIES OF INCREASING THE
THERMOELECTRIC EFFICIENCY OF THIN FILM THERMOCOUPLES

V. Neboryakina, L. Kromonov, A.-A. Tamak

S u m m a r y

The present paper has examined the possibilities of increasing the thermoelectric efficiency of Bi-Sb thin film thermocouples by commensurating the thickness of the component films with their characteristic parameters of dimensional length: a) the depth of Debye screening, b) the length of the free path carriers, c) the diffusion length of cooling. These possibilities are realized by multilayer structure formation of thermoelectric materials and by ion implantation. The increase of thermoelectric efficiency, with due regard for a high level technological process and the accessibility of Bi and Sb, presupposes its further active use in thin film thermocouples.

АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТАРНОСТИ ПОЛОС ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
В ФОСФОРАХ ТИПА ZnS-Cu

У.Х. Ныям

Выработан способ разложения спектра ZnS-Cu - образца на составляющие полосы (СП) в виде ГК методом вариации параметров последних.

Многие исследователи в своих работах прибегали к разложению полос свечения на элементарные /1-6/^I. При этом, во-первых, теоретическое рассмотрение /8/ показало, что "элементарные" полосы свечения кристаллофосфоров типа ZnS в координатах $B(\lambda) \cdot \lambda^2 / \lambda$ иногда имеют форму гауссовой кривой (ГК) (см. также /9, 10/). Этим обоснованы попытки аппроксимировать спектры при помощи ГК. Например, в /11/ предложен графический метод (метод Трейтова) для нахождения участков в спектре, где его можно описать ГК.

Во-вторых, в методе Алленцева-Фока (А-Ф) /2-3/ нет предписаний к форме элементарных полос, и возможность разложения открывается в том случае, когда каждая из полос по-своему зависит от условий (интенсивность, длина волны, ИК подсвет) возбуждения (1-е условие) и если в спектре имеются области, где соседние полосы не перекрываются (2-е условие).

Нами выработан способ разложения спектра ZnS-Cu - образца на составляющие полосы (СП) в виде ГК методом вариации параметров последних /12/.

Данные получены при помощи автоматизированной измерительной системы (АИС) /13/, а обработка, анализ и представление результатов графиками осуществлены ЭЦВМ "Напри-К", обработавшей перфоленты, полученные АИС.

^I Неэлементарность G-Cu полос в ZnS обобщается в /7, с. 72-84/.

Анализ возможностей метода Третьева

На рис. I представлены суммы - результирующие кривые (РК) трех равнонастроенных и одинаковых по полуширине модельных СП в виде ГК как в обычном - $1_{a,b,c}$ так и в Третьев-масштабе - $3_{a,b,c}$ при расстояниях между СП соответственно для $a - 1\delta$, $b - 0,5\delta$ и $c - 0,25\delta$ (δ - стандартное отклонение ГК - кривых ошибок, характеризующее ширину СП). Третьев-представления аппроксимирующих ГК (полученных при совмещении их в точках перегиба с кривыми I) - $4_{a,b,c}$ а вместо аппроксимируемых ГК даны "кривые ошибок" - $5_{a,b,c}$ (относительные отличия между ординатами кривых I и аппроксимируемых ГК в %).

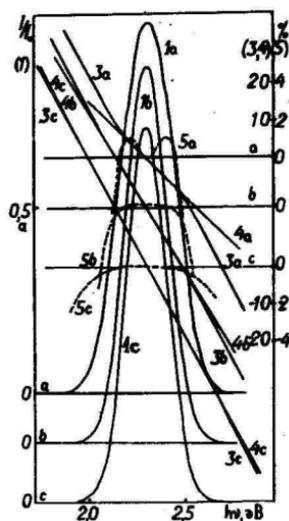


Рис. I. Аппроксимация суммы трех гауссовых кривых одной кривой.

Fig. 1. Approximation of the sum of three Gaussian curves to one curve.

Из рис. I (кривые 5) и из совпадения кривых 3 и 4 видна хорошая аппроксимация РК одной ГК в центральной ее области при не слишком удаленных друг от друга СП, а параметры СП выявляются на Третьев-представлении только для боковых СП на

крыльях (точки пересечения с осью абсцисс удлинений прямолинейных крыльев 3 дадут положения их максимумов, и наклон в этой области определяет $\delta = (-0,434/t_{9\alpha})^{1/2}$. Результаты разложения спектра ZnS-Cu-кристалла на СП в виде ГК позволяют также заключить, что метод Трентова (или любой другой способ сравнения спектра с ГК) сделает в лучшем случае визуальным подобием РК в отдельных ее участках с ГК, но сам по себе он не в состоянии различать участки "элементарного" гауссового контура от контура, возникающего в результате наложения нескольких близких или даже более удаленных (см. рис. 2) подпюлюс, которые в весьма широкой области могут быть подобными ГК.

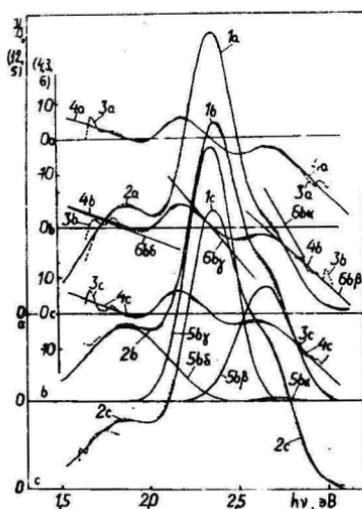


Рис. 2. Разложение спектра ZnS-Cu -фосфора на элементарные гауссовы полосы.

Fig. 2. Attack of the luminescence spectre of ZnS-Cu phosphor on the elementary Gaussian bands.

Анализ спектра люминесценции кристалла ZnS

Спектры снимались при относительных интенсивностях возбуждения от II до I667 единиц, а при анализе в отдельных спектральных областях локс-локс характеристик - от I до I667 единиц (при 2I разных интенсивностях). Эти данные из пер-

фолент введены в память Напри-К. Каждое измерение спектра обычно состояло из 6 сканирований. В оптимальных условиях точность (гладкость и повторяемость) лучше 0,5%.

Нали попытки разложить спектр на элементарные СП методом А-Ф не привели к успеху, несмотря на то, что интенсивность люминесценции в разных спектральных областях неодинаково зависит от интенсивности возбуждения, т.е. в эмпирической формуле люкс-люкс характеристики $\lg I = c + \alpha \lg J$. α - разная в разных областях спектра. Она была определена при помощи Напри-К построением в логарифмическом масштабе прямых через 3, 4... или всех 21 точек методом наименьших квадратов. Значения α в последнем случае приведены в табл. I. Люкс-люкс характеристика постепенно из сублинейной превращается в сверхлинейную при росте кванта энергии люминесценции. Первое условие метода А-Ф выполняется, второе - нет, так как нет конечного спектрального интервала, где измерения при разных интенсивностях спектры были бы подобны друг другу.

Таблица I

Значения параметра люкс-люкс характеристики α в разных спектральных областях люминесценции ZnS-Cu- моно- кристалла

Table 1

Values of the lux-lux characteristics of parameter in different luminescence spectral regions of ZnS-Cu monocrystal

Область спектра, эВ	α
1,705-1,754	0,966
2,015-2,058	0,982
2,871-2,407	1,052
2,533-2,565	1,15
2,671-2,826	1,21

Нужно было ввести предположение, что СП имеет вид $IK (I_j; \delta_j) = I_{0j} \exp(-(\delta_{mj} - \delta_j)^2 / 2\delta_j^2)$. Путем вариации δ_{mj} , δ_j и I_{0j} и выполнения расчетов при помощи Напри-К удалось измеренные спектры в области 1,839-2,937 эВ при интенсивностях возбуждения II-I667 единиц аппроксимировать суммой из четырех $IK (j = \alpha, \beta, \gamma, \delta)$ с точностью около 1%² (макси-

² В случае трех IK задача не имела решения.

³ Это относится к таким условиям измерения, при которых погрешность - неже 1%. Качество аппроксимации оценивалось максимальным и средним значением относительных отличий между кривыми 1 и 2.

мальная погрешность 2%). Значения λ_{m_j} и δ_j этих четырех ГК приведены в табл. 2 вместе с относительными интенсивностями отдельных полос при крайних (II и I667 ед.) интенсивностях возбуждения.

Таблица 2
Значения положения максимумов, полуширин и интенсивностей элементарных гауссовых полос ZnS-Cu-монокристалла

Table 2
Values of the position of maxims, the half-widths and intensities of the elementary Gaussian bands of ZnS-Cu monocrystal

Полоса	α	β	γ	δ
эВ	2,753	2,6330	2,3355	1,864
эВ	0,100	0,1469	0,12758	0,2269
I_0 (II отн. ед.)	20,6	187,6	892	484
I_0 (I667 отн. ед.)	20,0	501	912	250

На рис. 2 представлены (в масштабе $B(\lambda)$, λ^6 , $1/\lambda$) измеренные при интенсивностях 90 - а, 533 - б, I667 - с спектры - 2 и аппроксимирующие ГК - I и их Трептов-представления соответственно - 3 и 4. Нарисованы контуры отдельных СП (для) - 5_к: α , β , γ , δ и их Трептов-представления - 6_к: α , β , γ , δ . Совпадение кривых I с 2 и 4 с 3 характеризует качество аппроксимации. Видно, что из Трептов-представления можно в лучшем случае определить параметры только боковых (крайних) СП, но сделать это с достаточной точностью обыкновенно нельзя из-за малой точности измерений и возможного наложения нескольких малointенсивных СП на крыльях спектра. При этом параметры самой интенсивности "зеленой" (γ) СП из-за наличия соседних "синей" (β) и "красной" (δ) СП определить нельзя. Трептов-представление позволяет определить параметры аппроксимирующей ГК, с которой центральная область спектра совпадает.

Видно смещение максимума спектра в коротковолновую сторону с ростом интенсивности возбуждения. Это смещение обусловлено ростом относительной интенсивности "синей" и уменьшением "красной" полосы и перекрытием их с центральной "зеленой" основной полосой. Около 5% от интенсивности в максимуме спектра дает каждая из этих двух боковых полос (см. 5_{к, δ} и 5_{к, β}).

Зависимость ИК тушения от длины волны люминесценции.
Элементарность полос свечения

Необходимым условием элементарности полос является также независимость их вида от ИК подсветки. Перекрытие СП (см. рис. 2) мешает таким исследованиям. Но данные исследования ИК тушения помогают выяснить, не будут ли, например, выделенные для $ZnS-Cu$ полосы обусловлены набором близких по строению, но чуть разных по окружению - дефекты упаковки, разные точечные дефекты в более удаленных координационных сферах и т.д. - центров (см. /7, с. 72-84/). Для этого исследована форма спектров и влияние на нее ИК подсветки в случае порошковых $ZnS-CdS-Cu$ - фосфоров⁴ и ИК тушения монокристалла $ZnS-Cu$.

На рис. 3 представлены

для $ZnS-Cu$ ($1 \cdot 10^{-4}$ $\nu/2$) - а,

для ZnS (60 моль %) $CdS-Cu$ ($2 \cdot 10^{-4}$ $\nu/2$) - б,

для ZnS (75 моль %) $CdS-Cu$ ($1 \cdot 10^{-4}$ $\nu/2$) - с

и для ZnS (85 моль %) $CdS-Cu$ ($1 \cdot 10^{-4}$ $\nu/2$) - д

нормированные в максимуме спектры свечения при 298 К - α и 95 К - β , снятые без воздействия (кривые I) и при воздействии ИК облучения (кривые I') (с квантами энергии 0,96 эВ - x или 1,5 эВ - y) (кривые I') (последние спектры почти совпадают со спектрами I), аппроксимирующий ГК (нормированные спектры и ГК совмещены на высоте $\exp(-1/2)$) (кривая 2), кривая зависимости ИК тушения от энергии кванта люминесценции $\mu(\nu) = (I(\nu) - I_{ИК}(\nu))/I(\nu)$ (3) или отношение нормированных спектров I и I' (4) и относительное отличие в % (Δ) между кривыми I и 2 (5). В спектрах фосфоров а, с и д основной является длинноволновая полоса меди (B-Cu), относительная интенсивность которой при повышении температуры по отношению к коротковолновой неосновной полосе (B-Cu) растет, и подобие спектра с ГК при этом улучшается. В случае б преобладает коротковолновая полоса, относительная интенсивность которой при понижении температуры растет (кривые I_б^а и I_б^б). Видно, что для фосфора б при 98 К, а для фосфоров а, с и д при 298 К уменьшается (доходит до нуля) влияние ИК подсветки на контур спектра (см. кривые $3b_x^b$, $3a_x^a$, $3c_x^c$, $3d_x^d$

⁴ Квантовый выход исследован в /14/.

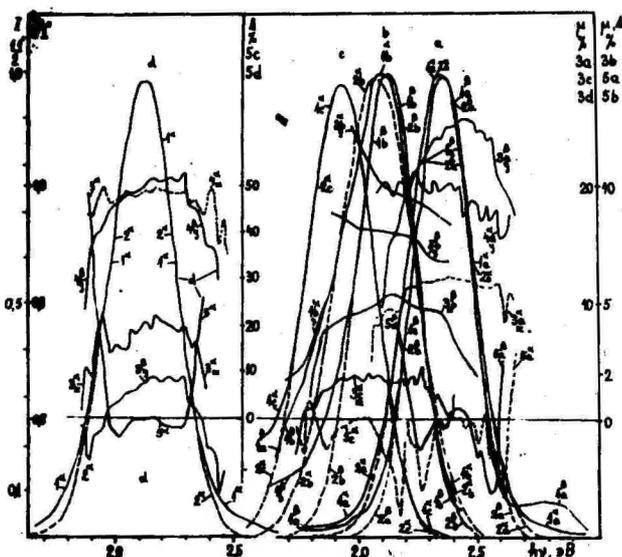


Рис. 3. Спектры люминесценции порошковых фосфоров ZnS-CdS-Cu и зависимость ИК тушения от энергии кванта люминесценции.

Fig. 3. Luminescence spectres of powdered ZnS-CdS-Cu phosphors and the dependence of IR quenching on the energy quantum of luminescence.

или $4d_z^2$, которые в области основного контура соответствующего спектра почти горизонтальны). До подавления боковых полос ИК тушение значительно зависит от энергии кванта люминесценции (кривые $3a^b$, $3b^c$, $3d^d$, или $4d^e$), что мы приписываем эффекту перекрытия соседних элементарных СП.

Для монокристалла ZnS-Cu оказалось, что зависимость ИК тушения от энергии кванта люминесценции значительна. Но так как нам известны элементарные полосы свечения, в пределах которых ИК тушение не должно зависеть от ν , но может быть разным, то удалось при помощи Найрк-Б сконструировать аппроксимирующую $\mu(\nu)$ кривую, которая хорошо совпадает с экспериментальной.

На рис. 4 представлен спектр люминесценции монокристалла ZnS-Cu (кривая 1), экспериментально определенная зависимость $\mu(\nu)$ (кривая 2) и аппроксимирующая ее кривая (3) (при

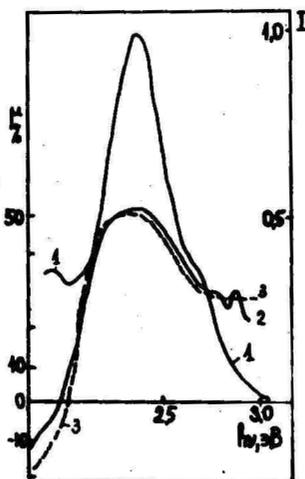


Рис. 4. Спектр люминесценции ZnS-Cu -монокристалла (1), зависимость ИК тушения от энергии кванта люминесценции (2) и аппроксимирующая ее кривая (3).

Fig. 4. Luminescence spectre of ZnS-Cu monocrystal - (1), dependence of IR quenching on the energy quantum of luminescence - (2) and on the latter's approximating curve- (3).

этом $\mu_p = 0,3$, $\mu_n = 0,51$ и $\mu_g = -0,2$, а $\mu_d = 0$.

Поддерживаемая многими, особенно зарубежными авторами, модель неассоциированных донорно-акцепторных пар (НДАП) для интерпретации широких полос люминесценции в ZnS, ZnSe и CdS-фосфорах даже для температур выше комнатной, базируется на смещенных с временем затухания и с интенсивностью возбуждения (t- и i-смещения) G-Cu, B-Ag и SA полос в ZnS (и аналогичных полос в ZnSe) /15,16/. Нелик для монокристалла ZnS-Cu показано, что смещение суммарного спектра (см. рис. 2) не вызвано смещением полос отдельных электронных переходов - полосы ν (G-Cu-полосы), как было бы в модели НДАП, а является эффектом наложения друг на друга компонентных элементарных полос, каждая из которых по-своему зависит от интенсивности возбуждения (см. /17, 18/) и от ИК подсветки. Поэтому нельзя аппроксимировать модель НДАП для температур выше азотной, а нужно считать, что люминесценция

при этих температурах протекает по обыкновенной модели Шена-Класенса /19, 20/.

Отметим, что если, например, в $ZnTe$ поглощение и свечение, обусловленное НДАП, акцепторами в которых, кроме других ионов, может быть и медь, исследованы подробно (см. обзор /21/), то в случае монокристаллов ZnS препятствием при выполнении аналогичных точных спектроскопических исследований является неуправляемость чистоты и совершенства структуры, связанной с высокой температурой их синтеза /22/.

В случае порошковых фосфоров (рис. 3) с „G-Cu” и „B-Cu” полосами можно говорить уже о весьма высокой “чистоте” спектра (при низкой температуре для „B-Cu” и при более высокой для „G-Cu” – полосы) и об элементарности соответствующих полос. Хорошая аппроксимация этих полос одной ГК также свидетельствует об этом. Мы считаем, что центры „G-Cu” и ИК-полос – это ион меди в регулярном узле решетки /7, 23/.

Измерение спектров свечения люминофоров при помощи АИС с последующей обработкой данных на ЭЦМ в принципе открывает качественно новые возможности анализа измерений. Нами проведено сравнение спектров с ГК с выводом на самописец данных о точности такой аппроксимации (кривые 5 на рис. 1 и 3). Можно также вывести данные о точности измерений как некоторую усредненную характеристику нескольких последовательных сканирований или отдельно в каждой точке измерения /24/.

Литература

1. Koelmans H. J. Phys. Chem. Sol. 1961, v. 17, N 1/2, p. 69 – 79.
2. Фок М.В. О разделении сложных спектров на индивидуальные составляющие. – ЖПС, 1969, т. II, № 5, с. 926–927.
3. Фок М.В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева. – В кн.: Люминесценция и нелинейная оптика. Тр. /ФИАН СССР, 1972, вып. 59, с. 3–24.
4. Георгобидани А.Н., Блажевич А.И., Озеров Ю.В. Исследования сложной структуры спектров примесной люминесценции монокристаллов сульфида цинка. – Изв. АН СССР. Сер. физ., 1973, т. 37, № 2, с. 415–418.

5. Ваксман Д.В., Малушин Н.В., Сердик В.В. Форма элементарных полос самоактивированной фотолуминесценции монокристаллов ZnSe : Al. Одесса, 1976 - Рукопись представлена Одесск. ун-том. Деп. в ВИНТИ 1976, № 2568-76.
6. Немченко А.М. Луминесценция ZnS - Cu в красной области. - ЖПС, 1975, т. 22, № 3, с. 535-538.
7. Ньым У.Х. Природа луминесценции самоактивированных медью кристаллофосфоров типа сульфида цинка. Тарту, 1980.
8. Пекар С.И. О влиянии деформации решеток электронами на оптические и электрические свойства кристаллов. - УФН, 1953, т. 50, вып. 2, с. 197-252.
9. Кюри Д. Луминесценция кристаллов. - М.: Изд-во иностр. лит., 1981. - 198 с.
10. Curie D. - In: Optical Properties of Ions in Solids /Ed. B.Di Bartolo. - New York; London, 1975, p. 71 - 105.
11. Treptov H. Über die form der blauen emissions bander von verschieden aktivierten zinksulfid. - Czech. J. Phys., 1953, v. B. 13, N 2, p. 115 - 122.
12. Ньым У.Х., Тийрик А.К. Автоматизированная измерительная система и исследования луминесценции и фотопроводимости монокристаллов ZnS-Cu и Zn-Ag. - В кн.: Тез. докл. на XXVII Всесоюз. совещ. по луминесценции. Рига, 1980, с. 227.
13. Ньым У.Х., Нейман Л.О., Тийрик А.К. Автоматический спектрофотометр с регистрацией данных на перфоленте. - ПТЭ, 1980, № 5, с. 187-190.
14. Ньым У.Х., Плеханов В.Г., Раммо И.Х. Экспериментальное определение квантового выхода луминесценции некоторых фосфоров типа ZnS-Cu. - ЖПС, 1970, т. 12 № 1, с. 153-155.
15. Era K., Shionya S., Washizava V. Mechanism of broad-band luminescences in ZnS phosphors - I. Spectrum Shift during decay and with excitation intensity. J. Phys. Chem. Sol., 1968, v. 29, N 10, p. 1827 - 1860.
16. Suzuki A., Shionoya S. Mechanism of the Green-Copper Luminescence in ZnS Crystals. I. Direct evidence for the Pair emission mechanism. J. Phys. Soc. Jap., 1971, v. 31, N 5, p. 1455 - 1461.

17. Birman J.D. - Proceedings of the International Conference on Luminescence 1966. Budapest, 1966, p. 919 - 961.
18. Kang C.S., Phipps B.P., Bube R.H. Photoelectronic processes in ZnS Single Crystals. Phys. Rev., 1967, v. 156, N 3, p. 998 - 1009.
19. Ныам У.Х. Природа мелких доноров (акцепторов) в соединениях $AIIVVI$: Индуцированное инфракрасное поглощение и инфракрасная стимуляция люминесценции и фотопроводимости в сульфиде цинка. - Тарту: ТИУ, 1981. - 93 с.
20. Dean P.J. Inter-impurity recombinations in semiconductors Prog. Solid. St. Chem., 1973, v. 8, p. 1 - 126.
21. Ныам У.Х. Инфракрасная люминесценция в сульфиде цинка и кадмия и центр меди в регулярном узле. - Уч. зап. Тарт. ун-та, 1979, вып. 503, с. 95-138.
22. Ныам У.Х., Тийрик А.К. Параметры центров люминесценции и захвата в монокристаллах сульфида цинка. - В кн.: XXV совещ. по люминесценции: Тез. докл. Львов, 1978, с. 155.
23. Ныам У.Х. Против концепции донорно-акцепторной природы "G-Cu" и "B-Cu" -полос в фосфорах типа ZnS-Cu. - В кн.: Тез. докл. на У совещ. "Физика и техническое применение полупроводников $A^{II}B^{VI}$ ". Вильнюс, 1983, с. 89-90.
24. Ныам У.Х., Кульбачук Н.П. Оценка относительной погрешности измерений спектральной плотности источников излучения при помощи мини-ЭЕМ. - Уч. зап. Тарт. ун-та, 1982, вып. 632, с. 122-126.

**ELEMENTARY STRUCTURE OF THE LUMINESCENCE
BANDS IN ZnS PHOSPHORS**

U. 86mm

S u m m a r y

The emission curve measured (by means of AMS) at different incident radiation intensities in monocrystalline ZnS-Cu phosphors has been divided into four Gaussian elementary bands. The apparent shift of the overall emission curves (mean band is the G-Cu) to shorter wavelengths with the incident radiation intensity is entirely accounted for by their relative changes in the intensity of the elementary bands (blue, green and red). In powdered ZnS CdS-Cu phosphors, with G-Cu and B-Cu bands, the emission curves are similar to the Gaussian. It has been concluded that the elementary emission bands in ZnS-Cu phosphors are Gaussian in shape. The unassociated donor-acceptor pair model is not acceptable for the broad emission bands (G-Cu, B-Cu and SA) in ZnS type phosphors at temperature higher than that of nitrogen. The luminescence centre for G-Cu and IR-bands is an isolated, substitutional copper ion replacing a zinc ion at the lattice site. The reasons for failure of the Alencev-Fok and Treptow methods, which attempt to divide the composite-structured emission spectrums of ZnS-Cu phosphors into elementary sub-bands, have been discussed.

**МНОГОСЛОЙНЫЕ КОММУТАЦИОННЫЕ ПЛАТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
В КАЧЕСТВЕ МЕЖСЛОЙНОЙ ИЗОЛЯЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО
ДИЭЛЕКТРИКА**

И. А. Медведев

Показано использование фоторезиста ФН-383 в качестве изолятора в многослойных коммутационных платах. Представлены результаты экспериментов.

Использование в микросборках многофункциональных полупроводниковых бескорпусных интегральных схем с высокой и средней степенью интеграции требует сложной системы соединений на сравнительно небольшой площади. Трудности разводки коммутационных шин в одном слое, а также широкое внедрение автоматизированного проектирования, заставили разработчиков и технологов искать диэлектрики, которые можно было бы использовать в качестве межслойной изоляции в многослойных коммутационных платах.

Развитие химии органических полимеров привело к появлению нового типа материалов для многослойной коммутации — органических диэлектриков. Эти материалы в виде тонких пленок имеют высокие диэлектрические параметры, эластичность, минимальные внутренние напряжения, они также достаточно технологичны /1/.

Одна из важнейших проблем в многослойной коммутации — получение надежной межслойной изоляции. Требования к материалу диэлектрика сводятся в основном к следующему: он должен иметь низкую диэлектрическую проницаемость, высокое удельное сопротивление, минимальное влагопоглощение и термостойкость, высокую электрическую прочность.

В настоящее время наиболее широкое применение при изготовлении межслойной изоляции получили: негативный фоторезист ФН-II и полиамидный лак. Фоторезист ФН-II, удовлетворяя многим из вышеперечисленных требований, тем не менее имеет низкую электрическую и механическую прочность. Получение изоля-

ции на основе полиамидного лака /I/ связано с технологическими трудностями (травление, имидизация). Апробация позитивного фоторезиста ФП-383 показала перспективность его использования в качестве диэлектрика для межслойной изоляции (высокие электрофизические параметры, технологичность).

Технология изготовления многослойной коммутации состоит в последовательном нанесении токопроводящих и изолирующих пленок и придании им соответствующей конфигурации.

Структура основного металлического слоя (ванадий-медь-никель) наносилась методом термического испарения на ситалловые подложки. Толщина первого слоя металлизации составила 0,9-1,0 мкм.

Для создания более пологой ступеньки изоляции формирование диэлектрического слоя производилось методом фотолитографии в два приема:

- первая фотолитография - фотошаблон номинального размера;
- вторая фотолитография - фотошаблон меньшего размера.

Один из наиболее трудных вопросов при изготовлении коммутации - непрерывность металлических межсоединений, так как поверхность схемы не является полностью плоской. Поверхностный рельеф образуется различными ступеньками в диэлектрическом слое и на границах нижней коммутации и диэлектрика, угол наклона которых изменяется от тупого до острого и может затруднить получение однородного металлизующего покрытия. Поэтому толщина второго слоя металлизации подбиралась из условия $I \approx d_{m_2} / d_0 \approx 2 / 2$, где:

d_0 - высота одной из ступенек диэлектрика,
если $d_0 \approx d_{01} \approx d_{02}$.

d_{m_2} - толщина второго слоя металлизации.

Выбранное отношение толщин составляет $d_{m_2} / d_0 \approx 1,3$. При таком условии обеспечивается сплошной слой металла на ступеньках диэлектрика.

Использование двухслойного диэлектрика, получаемого последовательным нанесением, сушкой и фотолитографией каждого слоя отдельно, позволило свести количество дефектных пересечений, по сравнению с однослойным, практически к нулю при контроле на короткое замыкание, а при испытании на электрическую прочность (300 В постоянного тока) количество пробитых пересечений снизилось до $\approx 0,5\%$, по сравнению с однослойным. 300 В были выбраны с учетом требования десятикратного запаса по электрической прочности в межслойной изоляции.

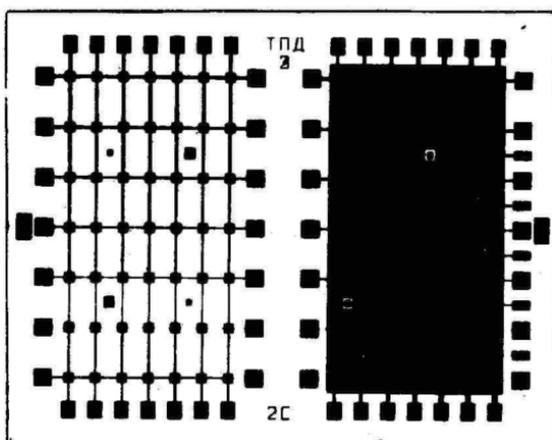


Рис. 1. Тест-плата.

Fig. 1. Test-board.

Для отработки режимов технологического процесса напыления коммутационных слоев, получения и исследования электрофизических характеристик диэлектрика была разработана тест-плата. На одной половине теста изоляция расположена только в местах пересечения проводников, а на другой половине второй слой металлизации полностью лежит на сплошном диэлектрике. Контактное соединение второго слоя металлизации с первым осуществляется через окна в диэлектрике. На тесте расположено 98 пересечений площадью от $0,16 \text{ мм}^2$ до $0,01 \text{ мм}^2$. Ширина проводников изменялась от $0,4 \text{ мм}$ до $0,1 \text{ мм}$ с шагом $0,05 \text{ мм}$. Кроме того, на тесте предусмотрены контактные площадки для контроля адгезии металлических слоев к субстрату и диэлектрику.

На конденсаторных структурах тест-платы контролировались следующие электрофизические характеристики:

- удельная емкость, $C \text{ уд.}$;
- тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg} \delta$;
- диэлектрическая проницаемость, ϵ ;
- сопротивление изоляции, $R_{\text{из}}$;
- температурный коэффициент емкости, ТКЕ ;
- пробивное напряжение, $E_{\text{пр}}$.

Емкость межслойной изоляции и тангенс угла диэлектрических

потери измерялись универсальным измерителем Е 7-II, сопротивление изоляции току утечки при 300 В постоянного тока - вольтметром В 7-27, напряжение пробоя - измерителем пробивного напряжения УТ-7810, толщина пленок - интерферометром "Интерфако" по методу "ширинг".

При подборе толщины диэлектрика и режимов термообработки руководствовались:

- максимальным количеством годных пересечений;
- малой удельной емкостью;
- высокой электрической прочностью.

Из табл. I видно, что однослойный диэлектрик в диапазоне толщин от 0,7 до 1,3 мкм несущественно различается по электрофизическим характеристикам: высокая удельная емкость, низкая электрическая прочность. Наличие пыли в технологической атмосфере не позволило получить бездефектные пленки, удовлетворяющие всем требованиям, предъявляемым к межслойной изоляции, то есть выдерживать требуемые пробивные напряжения, малые емкость и ток утечки. Улучшить вышеперечисленные характеристики удалось при переходе на двухслойный диэлектрик.

Каждый слой диэлектрика формировался отдельно от другого, в результате чего совпадение дефектов в слоях свелось к минимуму. Пробивное напряжение увеличилось вдвое, удельная емкость снизилась на 60%, ТКЕ уменьшился втрое. Для сравнения в табл. I приведены данные для диэлектрика, полученного на основе фоторезиста ФН-II /3/ (отмечен звездочкой), и полиамидной пленки толщиной 25 мкм /4/.

Испытания проводились на образцах с двухслойным диэлектриком по методике отраслевого стандарта: хранение при повышенной температуре (125°C) и испытание на влагуостойчивость при температуре 55°C, относительной влажности 98% и напряжении смещения 30 В.

На образцах, подвергнутых длительному хранению (рис. 2), измерения емкости, тангенса диэлектрических потерь и проверка на электрическую прочность проводились перед началом испытаний и повторялись через 240, 500 и 1000 часов. Измерения после 500 и 1000 часов хранения образцов показали высокую стабильность электрофизических параметров; изменение емкости наблюдалось только через 240 часов. Количество пробитых пересечений после 240 часов составило 0,5%, после 500 и 1000 часов все пересечения выдержали проверку на электрическую прочность.

Таблица I

Электрофизические параметры тонкопленочных конденсаторов на основе органических диэлектрических пленок

Table 1

Electrophysical parameters of thin condensers (capacitors) on the base of organic dielectric films

Толщина диэлектрика мм		C _{уд} пФ/мм ²	t _г δ при 20°C I кГц	R _{нв} МОм	R _{пр} В/см	ε	TKB 10 ⁻⁵ С ⁻¹
однослой- ного	двухслой- ного						
0,7	-	30	0,014	1,6x10 ⁴	2x10 ⁶	4,5	7,2
1,0	-	30	0,012	1,6x10 ⁴	2,1x10 ⁶	4,5	6,4
1,3	-	25	0,012	1,8x10 ⁴	2,5x10 ⁶	4,2	6,4
-	1,3+1,3	13	0,006	3,6x10 ⁴	3,5x10 ⁶	3,8	2,3
1,24 [±]	-	14	0,007	6,2x10 ³	4,2x10 ⁵	-	-
-	2,14 [±]	8,3	0,003	7,7x10 ³	3,3x10 ⁵	-	-
ПМ 25 мм	-	-	0,003	10 ⁵	2,8x10 ⁶	-	-

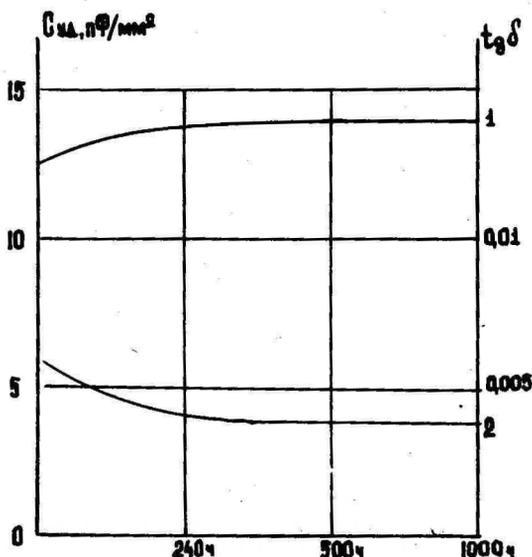


Рис. 2. Изменение емкости /1/ и $\text{tg } \delta$ /2/ во времени при температуре 125 °С.

Fig. 2. Change in capacitance /1/ and $\text{tg } \delta$ /2/ with time at temperature 125 °С.

Можно сделать вывод, что технологические режимы термообработки фоторезиста подобраны удачно.

При испытании на влагоустойчивость измерения диэлектрических свойств и проверка на электрическую прочность производились через 96, 168 и 336 часов. Количество пробитых пересечений в течение 96 часов составило 0,8% от общего числа. Наблюдалось незначительное увеличение емкости и тангенса угла диэлектрических потерь.

Отказы, полученные в первые часы испытаний, объясняются наличием микропроколов и инородных частиц в пленке. Отсутствие пробитых пересечений и стабилизация электрофизических параметров при продолжении испытаний говорят о малой пористости пленки и хорошей ее влагоустойчивости.

Следует отметить, что все отказы при испытаниях произошли на той части тест-платы, где второй слой металлизации

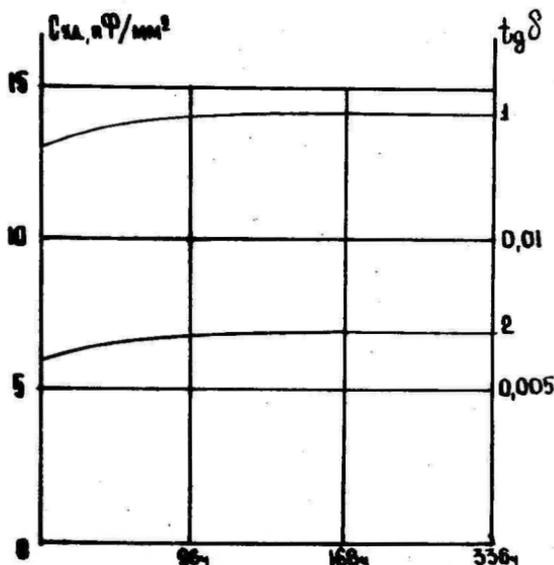


Рис. 3. Изменение емкости /1/ и $tg \delta$ /2/ во времени при температуре 55°C и относительной влажности $\approx 98\%$.

Fig. 3. Change in capacitance /1/ and $tg \delta$ /2/ with time at temperature 55°C and relative humidity $\approx 98\%$.

формировался на оловянном диэлектрике. Это объясняется тем, что в пленках большой площади, сформированных на жестком основании с отличным коэффициентом линейного расширения, действует механические напряжения, приводящие к микроразрывам пленки. При разработке топологии многослойных коммутационных плат следует отдавать предпочтение конструктивному варианту, в котором изоляция расположена только в местах пересечения проводников.

Таким образом, исследование опытной партии показало, что можно использовать фоторезист ФП-383 в качестве межслойной изоляции в многослойных коммутационных платах. Электрофизические параметры и их стабильность при длительном воздействии температур и влаги, простота в изготовлении дает основание говорить о том, что диэлектрики на основе ФП-383 могут

успешно заменить фоторезист ФН-11 и полиамидный лак.

Литература

1. Гимпельсон В.Д., Радюнов Д.А. Тонкопленочные микросхемы для приборостроения и вычислительной техники. - М.: Машиностроение, 1976. - 136 с.
2. Технологии тонких и толстых пленок / Под ред. А.Рейсмана, Роуза. - М.: Мир, 1972. - 460 с.
3. Шадрухин В.Л., Аксенчик Г.И., Ермакович И.Н. Исследование свойств комбинированных диэлектриков для межуровневой изоляции тонкопленочных коммутационных плат. - Обмен опытом в радиопродвиженности, 1981, вып. 6, с. 35-40.
4. Тарета Т. Технологии непрерывного изготовления гибридных интегральных схем. - Дзксн дззфре, 1974, т. 13, № 11, с. 12-16.

MULTILAYER SWITCH BOARDS WITH ORGANIC DIELECTRIC AS INTERLAYER ISOLATOR

I.A. Medvedev

S u m m a r y

The elaboration of hybrid thin film microassemblies of 3 and 4 degrees of integration and the difficulties in isolating the switching busbars within one layer, but also the wide introduction of automatic projection topology has stimulated constructors and technologists to look for new dielectrics for the use of interlayer isolation. The application of positive photoresist FP - 383 as dielectric has shown its high electro-physical characteristics. Experiments have been carried out on test board to ascertain moisture resistance and storage at high temperatures. The results of these experiments have shown that dielectric on the basis of FP - 383 used for interlayer isolation in low-frequency schemes might successfully substitute for such devices as photoresist FN - 11 and polyamide lac.

СВОЙСТВА ОКСИ ИТТРИЯ КАК КОМПОНЕНТА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СТРУКТУР

Васильченко В.П., Войханский М.А., Матвеев Л.Л. - Уч. зап. Тарт. ун-та, вып. 742. Тарту, 1986, с. 5-10.

В работе рассматриваются диэлектрические, электрофизические и химические свойства окиси иттрия с точки зрения его использования как диэлектрика в тонкопленочных электролюминесцентных конденсаторах (ТПЭЛК) с двумя изолирующими слоями. Изучены изменения емкости в процессе температурной формовки, а также механизм прохождения тока через тонкую пленку окиси иттрия. Доминирующим механизмом является ток, ограниченный пространственным зарядом. Показана необходимость стабилизации пленки путем прогрева на воздухе, а также необходимость учитывать сквозные токи через диэлектрик в реальных электролюминесцирующих структурах. Найдена энергия активации проводимости, равная 0,8 эВ, которая связана с наличием нестехиометрической примеси иттрия в пленке. Имеющиеся данные позволяют уточнить эквивалентную схему ТПЭЛК.

Илл. - 1. Библ. - 9 назв.

ХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА И ИТРИЯ В ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СИСТЕМЕ $Y_2O_3 - ZnS:Mn - Y_2O_3$. Кийслер А.Х., Тельмо А.Л., Пягане И.Ф. - Уч. зап. Тарт. ун-та, вып. 742. Тарту, 1986, с. II-17.

Определены концентрации марганца и иттрия в электролюминесцентной системе $Y_2O_3 - ZnS:Mn - Y_2O_3$ в виде тонкопленочной панели площадью $20 \times 15 \text{ см}^2$. Анализ проводили спектрофотометрическим методом по реакции с формальдоксимом для марганца и по реакции с арсеназо III для иттрия. Установлено, что на анализируемых участках ЭЛ-панели площадью $1,5 \times 1,5 \text{ см}^2$ концентрации марганца изменяются в пределах 0,24-0,87 вес %. Концентрация Y_2O_3 в системе колеблется в пределах от 22,85 вес % до 49,32 вес %, чему соответствует содержание иттрия от 16,93 вес % до 36,54 вес %. По площади анализируемого участка и по концентрации Y_2O_3 в нем оценена толщина слоя диэлектрика в системе. Она меняется в пределах 0,15 мкм - 0,37 мкм.

Илл. - 2 Библ. - 7 назв.

РОЛЬ СУЛЬФИДА МЕДИ В МЕХАНИЗМЕ СТАРЕНИЯ
ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА.

Ковалев Б.А. - Уч. зап. Тарт. ун-та, вып. 742. Тарту, 1986, с. 18-46.

Люминесцентным методом и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что в электролюминофорах присутствует нестехиометрический сульфид меди $Cu_{4,75-4,8}S$. В процессе работы люминофоров происходит переход сульфида меди из одной модификации $Cu_{2-x}S$ в другую с меньшим x . Рассмотрен механизм наблюдаемых изменений.

С учетом реально существующих модификаций сульфида меди построены схемы гетеропереходов $Cu_{2-x}S - ZnS : Cu$, показано влияние конкретного типа гетероперехода на яркость и стабильность электролюминофоров. Оценка вклада изменения свойств сульфида меди со временем в спад яркости показывает, что величина потерь варьируется в зависимости от типа второй фазы в исходном люминофоре и степени его старения и может составлять более 50%.

Рекомендованы пути улучшения свойств электролюминофоров, включающие оптимизацию фазового состава сульфида меди на уровне, близком к Cu_2S , или замену $Cu_{2-x}S$ на более стабильную фазу с электрофизическими характеристиками, близкими к $Cu_{4,75-4,8}S$, и параметрами кристаллической решетки, совпадающими с сульфидом цинка.

ОЦЕНКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВНЫХ ОБЛАСТЕЙ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ. Тальвисте И.-В.О., Тальвисте Э.К.
- Уч. зап. Тарт. ун-та, вып. 742 . Тарту, 1986, с. 47-55.

Предложена эквивалентная схема электролюминесцентного (ЭЛ) конденсатора, где активные в смысле ЭЛ-излучения пространственные области отображены двумя RC-цепочками. Система уравнений схемы решается с привлечением условия неизменности временных постоянных при изменении напряжения возбуждения. Установлено, что на активные области падает не более 8% от приложенного к ЭЛ-конденсатору напряжения.

Илл. - 4. Библ. - 6 назв.

ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ОБРАЗОВАНИЕ $V_S Cu$ -ЦЕНТРА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnS . Тарклеа К.Э., Отс А.Э.-Р. - Уч. зап. Тарт. ун-та, вып. 742 . Тарту, 1986, с. 56-63.

Методом ЭПР исследованы термостимулированные ионные процессы в монокристаллах ZnS при температурах 200-300 °С и 450-600 °С. Показано, что эти процессы, в частности, приводят к ассоциированию вакансий серы с мигрирующими в кристалле дефектами решетки. В интервале температур 450-500 °С обнаружено возникновение комплексного центра $V_S Cu$, содержащего вакансию серы и ион меди.

О СХЕМЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ ПРИ ВАКУУМНОМ НАНЕСЕНИИ ИЗ НЕКОСИНУСНОГО ИСТОЧНИКА. Лембра Ю.Я. - Уч. зап. Тарт. ун-та, вып. 742 . Тарту, 1986, с. 64-71.

Предложены формулы для нахождения поверхностной плотности испаренной массы на подложке при вакуумном нанесении пленок из наклонного источника, который не подчиняется косинусоидальному закону. Учтены как случаи неподвижной, так и вращающейся подложки. Приведен пример источника с малой площадью и неподвижной подложкой.

Илл. - 1. Библ. - 6 назв.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ ПРИ ВАКУУМНОМ НАНЕСЕНИИ ИЗ НАКЛОННОГО КОСИНУСНОГО ИСТОЧНИКА С МАЛОЙ ПЛОЩАДЬЮ. Лембра В.Я., Селкиов Л.И. - Уч. зап. Тарт. ун-та, вып. 742. Тарту, 1986, с. 72-94.

Проведено систематическое теоретическое изучение распределения толщины пленки при вакуумном нанесении из наклонно расположенного косинусного источника с малой площадью. В варианте теории для неподвижной подложки естественным параметром является синус угла наклона источника, а для вращающейся подложки косинус удвоенного угла наклона источника. Вычислены характерные расстояния на подложке и соответствующие им характерные толщины пленки. Для неподвижной подложки на больших расстояниях от ее центра обнаружен дополнительный слабо выраженный максимум. Для вращающейся подложки полезно иметь угол наклона источника, близкий к 45° , что позволяет получить однородные пленки на больших расстояниях от центра подложки. В качестве параметра, позволяющего сравнивать неподвижную и вращающуюся подложку, выбрана разность относительных неоднородностей пленки.

Илл. - 7. Табл. - 2. Библ. - 4 назв.

ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ ТЕРМОПАР. Неборякина В.В., Кромонов Л.И., Таммлик А.-А.А.- Уч. зап. Тарт. ун-та, вып. 742, Тарту, 1986, с. 95-101.

Рассмотрены возможности повышения термоэлектрической эффективности $Bi-Sb$ пленочных термопар при соизмеримости толщин составляющих их пленок с характерными параметрами размерности длины: а) дебаевской глубиной экранирования, б) длиной свободного пробега носителей, в) диффузионной длиной остывания. Эти возможности реализуются многослойным структурированием термоэлектрических материалов и ионной имплантацией. Повышение термоэлектрической эффективности с учетом высокой технологичности и доступности Bi и Sb предполагает их дальнейшее активное использование в пленочных термопарах.

АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТАРНОСТИ ПОЛОС ЛУМИНЕСЦЕНЦИИ
В ФОСФОРАХ ТИПА $ZnS - Cu$. Невин У.Х. - Уч.
зап. Тарт. ун-та, вып. 742. Тарту, 1986,
с. 102-113.

При помощи автоматизированной измерительной системы измерены спектры (С) люминесценции (Л) $ZnS-Cu$ монокристалла и порошковых фосфоров $ZnS-Cu$ ($1 \cdot 10^{-4}$ г/г), ZnS (85 моль%) $CdS-Cu$ ($1 \cdot 10^{-4}$ г/г), ZnS (75 моль%) $CdS-Cu$ ($1 \cdot 10^{-4}$ г/г) и ZnS (60 моль%) $CdS-Cu$ ($2 \cdot 10^{-4}$ г/г), а обработанные ЭЦМ "Напри-К" результаты в виде графиков (нормированные СЛ, зависимость ИК тушения от кванта энергии Л, аппроксимирующие элементарные полосы Л, гауссовы кривые (ГК) и кривые точности аппроксимации) нарисованы самой Напри-К при помощи двухкоординатного самописца. Составные спектры для $ZnS-Cu$ монокристалла, измеренные при 6 разных интенсивностях возбуждения (от 1 до 150 ед.), удалось методом вариации параметров Γ_{oi} , ν_{mi} , δ_i почти с точностью измерения (в оптимальных условиях меньше 0,5%) аппроксимировать суммой из 4 не смежающихся и не меняющихся по ширине с интенсивностью возбуждения ГК ($I(\nu) = \sum_{i=1}^4 \Gamma_{oi} \exp(-\nu_{mi} - \nu^2/2\delta_i^2)$). В случае порошковых фосфоров главные полосы Л (G-Cu для фосфоров с $1 \cdot 10^{-4}$ г/г и B-Cu для $2 \cdot 10^{-4}$ г/г Cu) уже сами очень подобны ГК и близки к элементарным, о чем свидетельствует независимость их контура от ИК подсветки. Для монокристалла $ZnS-Cu$ зависимость ИК тушения от кванта энергии Л удалось аппроксимировать суммарным эффектом тушения (и стимуляции в красной полосе Л) наложенных друг на друга этих элементарных выделенных полос, в пределах которых ИК тушение не зависит от энергии кванта Л.

Отвергается модель НДАП для широких полос Л в фосфорах типа $ZnS-Cu$ для температур выше азотной. Считается, что центр G-Cu и ИК полосы Л - это ион меди в регулярном узле решетки.

Обсуждаются причины неприменимости методов Аленцева-Фока и Трештова для разложения спектра Л на составные полосы $ZnS-Cu$ монокристалла.

Илл. - 4. Табл. - 2. Библ. - 24 назв.

МНОГОСЛОЙНЫЕ КОММУТАЦИОННЫЕ ПЛАТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ МЕЖСЛОЙНОЙ ИЗОЛЯЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ДИЭЛЕКТРИКА. Медведев И.А. - Уч. зап. Тарт. ун-та, вып. 742. Тарту, 1986, с. 114-121.

Разработка гибридных тонкопленочных микросборок к 3-ей и 4-ой степени интеграции и, как следствие, трудности разводки коммутационных шин в одном слое, а также широкое внедрение автоматизированного проектирования топологии стимулировало разработчиков и технологов искать новые диэлектрики для использования их в качестве межслойной изоляции. Применение позитивного фоторезиста ФП-383 как диэлектрика продемонстрировало его высокие электрофизические характеристики. На тест-плате проведены испытания на влагоустойчивость и хранение при повышенной температуре. Результаты испытаний показали, что диэлектрик на основе ФП-383, используемый для межслойной изоляции в низкочастотных схемах, может успешно заменить такие, как фоторезист ФН-II и полиамидный лак.

Ученые записки Тартуского государственного университета.
Выпуск 742.
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МДП-СТРУКТУРЫ.
Труды по электролюминесценции.
На русском языке.
Реэюме на английском языке.
Тартуский государственный университет.
СССР, 202400, г.Тарту, ул.Вяиксели, 18.
Ответственный редактор Т. Битова.
Корректор Л. Оноприенко.
Подписано к печати 10.11.1986.
МВ 10803
Формат 60x90/16.
Бумага писчая.
Машинопись. Ротапринт.
Учетно-издательских листов 7,43. Печатных листов 8,75.
Тираж 500.
Заказ № 595.
Цена I руб. 10 коп.
Типография ТГУ, СССР, 202400, г.Тарту, ул.Пяксона, 14.