

Комитет высшего и среднего специального образования
Эстонской ССР.

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
кафедра экспериментальной физики.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
 ZnS - ФОСФОРОВ.

Дипломная работа.

Исполнитель: АБРАМОВИЧ Г.К.
студентка УІ курса физиче-
ского факультета.

Руководитель: ВАСИЛЬЧЕНКО В.П.
аспирант кафедры эксперимен-
тальной физики.

ТАРТУ, 1967 год.

Тарту Ülikooli
AJANIKOGU

СОДЕРЖАНИЕ

В в е д е н и е	стр.3
Глава 1. Исследование спектра излучения <i>ZnS-ω, Cl</i>	стр.5
§1. Обзор литературных данных об ультрафиолетовом излучении цинсульфидных люминофоров.	-
§2. Аппаратура и методика исследования. Экспериментальные результаты и их обсуждение.	стр.9
Глава 11 К вопросу о механизме электролюминесценции.	стр.12
§1. Краткое изложение механизма электролюминесценции, развиваемого в работе [4].	-
§2. Вывод и анализ формулы интегральной яркости электролюминесценции.	стр.16
§3. Зависимость активного тока через ЭЛК от напряжения, приложенного к образцу.	стр.20
§4. Экспериментальное определение β , сравнение полученных результатов с литературными данными.	стр.27
§5. Исследование затухания запасенной светосуммы электролюминофора во времени.	стр.32
З а к л ю ч е н и е	стр.35
Л и т е р а т у р а	стр.36
П р и л о ж е н и е	стр.39

В В Е Д Е Н И Е .

Электролюминесценция – вид свечения вещества под действием приложенного поля, без промежуточных превращений энергии поля в какой-либо другой вид энергии, чем световая.

Процесс электролюминесценции можно рассматривать в три этапа [1] :

1. Возбуждение – создание неравновесной концентрации носителей заряда обоих знаков.

2. Миграция энергии возбуждения с помощью свободных носителей к месту высвечивания.

3. Излучение.

Одним из наиболее распространенных электролюминофоров является сульфид цинка, активированный различными примесями / *Cu, Ag, Mn и др.* /.

Экспериментальному исследованию электролюминесценции посвящено большое количество работ, но несмотря на их обилие, механизм электролюминесценции ZnS не выяснен до конца. Предполагают несколько механизмов генерации неравновесных носителей: эффект Зиннера – туннельное проникновение электронов под действием поля из валентной зоны и с локальных уровней в зону проводимости; явление ударной ионизации, создание неравновесной концентрации путем инжекции носителей на р-п переходах, т.к. кристаллофосфоры типа ZnS с примесями представляют из себя полупроводники.

Фишер [2] предлагает модель биполярной эмиссии полем, т.е. в один полупериод напряжения в одну часть образца инжектируется положительный объемный заряд, а в другую - отрицательный, во второй полупериод происходит их рекомбинация с излучением.

В [3] считают, что за волны яркости электролюминесценции ответственны электроны, захваченные предварительно ловушками, а максимум волны яркости наступает при опустошении полем самым глубоких ловушек.

Имеется и еще ряд теорий, некоторые из них будут представлены позже.

Дипломная работа предполагает исследование спектрального состава излучения электролюминофора типа ЭЛ-510, а также некоторое уточнение механизма электролюминесценции /ЭЛ/, представленного в работе [4] . Вследствие этого работа состоит из двух частей, логически мало связанных между собой. Вторая половина работы является прямым продолжением работы [4] , поэтому § I гл. II представляет собой краткое изложение основных положений о модели свечения электролюминофора, приведенных в ней.

Глава I. ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА ИЗЛУЧЕНИЯ $ZnS-Cu, Ce$.

§ I. Обзор литературных данных об ультрафиолетовом излучении цинксульфидных люминофоров.

В ранее изученных спектрах испускания как монокристаллических, так и порошковых люминофоров ZnS наблюдались полосы излучения с максимумами в видимой области спектра. В частности, ZnS активированный медью дает зеленую, с максимумом около 510 нм, и синюю, с максимумом 450 нм, полосы.

В некоторых работах [5-II] у люминофоров этого типа обнаружена еще одна - ультрафиолетовая полоса, почти совсем не исследованная.

В [5-6] наблюдали краевое свечение в области 335-430 нм, при этом обнаружилась колебательная структура. Исследовалось влияние условий приготовления образцов и концентрации различных примесей на спектр излучения. Были сняты спектры излучения порошковых люминофоров при $T^0 = 77^{\circ}K$ и фотовозбуждении длиной волны $\lambda = 313$ нм.

Порошки ZnS , прогретые в парах серы, дают колебательную структуру в области 340-350 нм. Прогрев порошков в парах Zn при температуре $900^{\circ}C$ приводит к гашению свечения в области 340-350 нм, но к появлению широкой полосы с максимумом 430 нм. Увеличение температуры отжига до $1000^{\circ}C$ сопровождается увеличением интенсивности и появлением новой широкой полосы "краевого" свечения с максимумом, расположенным в области 360 нм.

При прогреве порошков в вакууме также наблюдается возникновение полосы с максимумом 360 нм.

В работе предполагается, что появление этих полос обусловлено наличием вакансий серы /350-360 нм/ и междоузельных атомов серы и ионов цинка /335-350, 325-430 нм/.

В [7, 8] получены почти аналогичные результаты для неактивированного сульфида цинка. Спектр излучения, полученный возбуждением люминофора катодными лучами при напряжении $U = 20$ кв и плотности тока 0,5 мка см, содержит ультрафиолетовую полосу.

Возможно, ультрафиолетовое излучение возникает при переходах между уровнями, примыкающими к концу зоны проводимости и находящимися от него на расстоянии 0,1-0,2 эв, и уровнями, лежащими в непосредственной близости к краю валентной зоны. Структура полосы вызвана отдачей решетке части энергии возбуждения в виде продольных и поперечных фононов. При прокалке в парах серы и цинка при $T^0 = 1100^{\circ}\text{K}$ в течение 35 минут, спектр становится структурным с максимумами 335, 338, 342, 395, 440 нм.

Особый интерес представляют результаты, полученные при электровозбуждении фосфора, т.к. мы тоже исследуем электролюминесцентное свечение.

В работе [9] исследованы монокристаллы сульфида цинка гексагональной модификации. Исключались контактные и поверхностные явления.

Кристаллы возбуждались короткими импульсами напряжения с амплитудой 4,5 кв и длительностью 1,7 мк сек. при свачности 3×10^4 .

Ультрафиолетовая полоса резко обрезана в коротковолновой части излучения при $\lambda = 330$ нм благодаря собственному поглощению кристаллической решетки. Интенсивность свечения плавно растет с изменением напряжения примерно по экспоненциальному закону. Излучение в ультрафиолетовой полосе связывается с межзонной рекомбинацией электронно - дырочных пар, создаваемых благодаря электрическому пробое в твердом теле.

Той же точки зрения придерживаются в работах [10, 11], где исследуется спектральный состав свечения на р-п переходе на основе сульфида цинка.

При включении перехода в прямом направлении при $U = 5$ в получили ультрафиолетовую полосу с максимумом 360 нм, при включении в заборном направлении она не наблюдается. В спектре фотолуминесценции на р-п переходе при возбуждении ртутной лампой с $\lambda = 313$ нм подобной полосы не обнаружено.

Максимумом ультрафиолетовой полосы соответствует энергии $\sim 3,4$ эв. По данным работ [12, 13] термическая ширина запрещенной зоны $\approx 3,2 \pm 0,2$ эв, откуда предполагается, что пик 360 нм имеет место при рекомбинации электронов и дырок тепловой энергии, образующихся при их инъекции через р-п переход. Отсутствие полосы при фотовозбуждении и включении перехода в заборном направлении объясняется недостаточной для межзонной рекомбинации плотностью энергии возбуждения.

Однако, эта полоса получена на р-п переходе, полученном термодиффузией Ag в монокристалл ZnS , Ce , при его включении в запертом направлении. При этом появляется новый максимум в области 335 нм, который трактуется, как рекомбинационное свечение "горячих" электронов и дырок, создаваемых при пробое р-п перехода.

Таким образом, предполагаются два механизма возникновения ультрафиолетовой полосы:

1. Излучение возникает при переходах между уровнями, лежащими вблизи дна зоны проводимости и уровнями, близкими к краю валентной зоны. Максимум полосы в 360 нм обусловлен наличием вакансий серы.

2. Полоса с максимумом 360 нм - результат межзонной рекомбинации электронно-дырочных пар тепловой энергии.

§ 2. Аппаратура и методика исследования. Экспериментальные результаты и их обсуждение.

Исследовался стандартный порошковый люминофор ЭЛ-510, представляющий собой сульфид цинка, активированный медью. При фотовозбуждении использовался сам порошок, а для электровозбуждения использовался электролюминесцентный конденсатор /ЭЛК/, в котором в качестве диэлектрика служила суспензия $ZnS-Cu, Ce$ в эпоксидном лаке ЭП-096.

Исследовался спектр излучения ЭЛ-510 в зависимости от температуры и частоты возбуждающего напряжения. Спектр излучения измерялся с помощью зеркального монохроматора ЗНР-3 и ФЭУ-18 /см. рис. 1/. Исправление полученных данных на дисперсию монохроматора и чувствительность ФЭУ проведено с использованием имеющихся данных калибровки с лампой накаливания и известным люминофором, одновременно учитывалось отражение и поглощение стекла, т.к. конденсатор выполнен на стеклянной подложке. Для измерений при низкой температуре ЭЛК помещался в криостат. Источником инфракрасного света служила кинолампа, мощность 500вт.

Спектр излучения снят для области 340-550 нм. На конденсатор подавалось напряжение порядка 100-120 в, с различной частотой /50, 400, 1000, 5000, 20000 гц/. На рис. 2 приведены кривые излучения, полученные при комнатной температуре и разных частотах возбуждения. Максимум излучения в видимой полосе с возрастанием частоты от 50 до 20000 гц меняется, сдвигаясь в более коротковолновую область спектра от 510 - 520 нм до 460-470 нм, что соответствует переходу от зеленой к синей полосе.

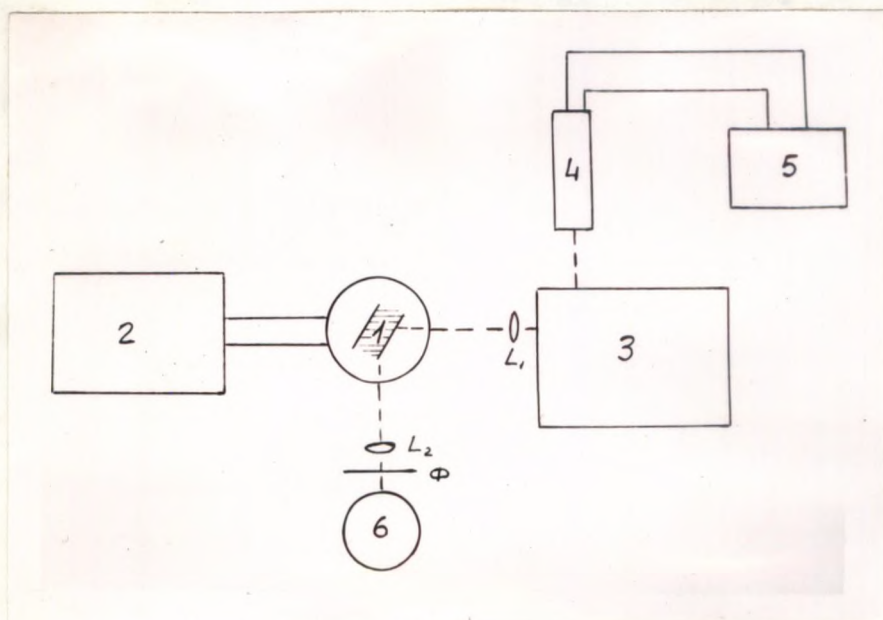


РИС.1 Блок-схема установки для измерения спектра излучения $ZnS-Cu,Cl$.
 1- криостат с ЭЛК, 2- источник возбуждающего напряжения ГЗ-34, 3- зеркальный монохроматор ЗМР-3, 4-ФЭУ -18, 5- блок питания ФЭУ-18, 6-источник ИК света, L_1, L_2 -линзы, Φ -фильтр КС- 17.

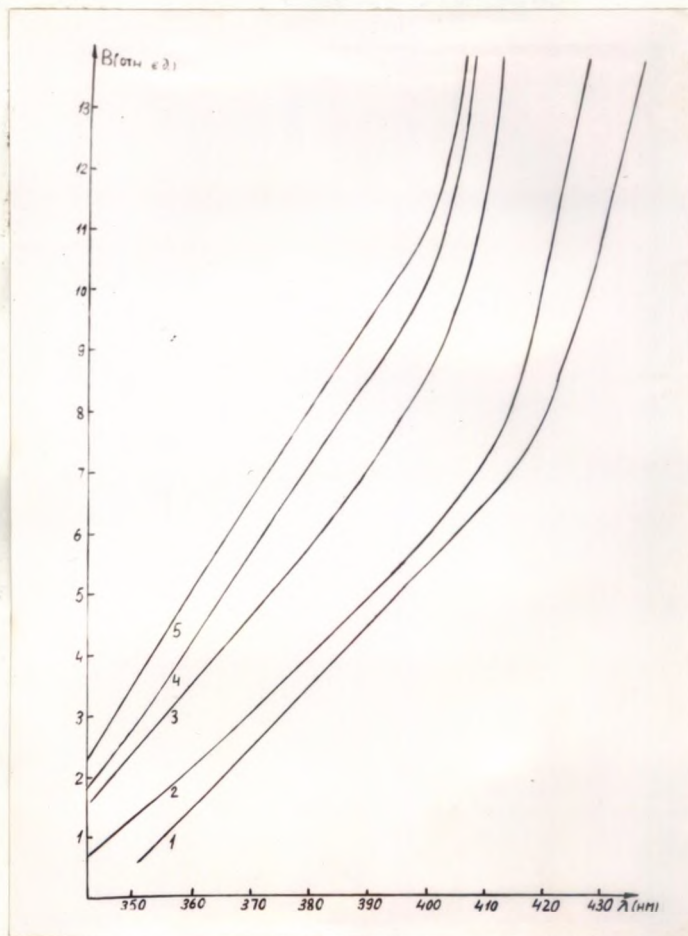


РИС.2 Кривые спектра излучения $ZnS-Cu,Cl$
 снятые при комнатной температуре
 и частотах возбуждающего напряже-
 ния: 1-400гц, 2-1кГц, 3-5кГц,
 4-10кГц, 5-20кГц.

Так как центры синего свечения расположены ближе к краю валентной зоны, чем центры зеленого свечения, то при низких частотах возбуждения часть ионизованных центров успевает за период возбуждающего напряжения уйти в валентную зону и преобладает зеленая полоса. С повышением частоты доля таких центров сокращается и возрастает роль синей полосы.

Если предположить, что ультрафиолетовая полоса в спектре электролюминесценции образуется при рекомбинации электронов с ионизованными центрами, расположенным еще ближе к краю валентной зоны, чем "синие" центры, то, видимо, при комнатной температуре ^{Ультра}фиолетовая полоса не должна появиться, т.к. для центров ультрафиолетового свечения при комнатной температуре большая вероятность термического освобождения.

В спектрах, снятых при температуре 77°К и частотах возбуждения выше 50 гц наблюдается четко выраженная новая полоса с максимумом 360-370 нм /см.рис.3/. Более точно определить положение максимума не удалось ввиду наложения края синей полосы. С увеличением частоты поля интенсивность коротковолнового конца полосы /340-365 нм/ несколько увеличивается, а более длинноволнового /365-400 нм/ - уменьшается, т.е. происходит перераспределение интенсивности в зависимости от частоты. Точка с длиной волны $\lambda = 365$ нм является местом пересечения кривых.

В спектре фотолуминесценции ЭЛ-510 при возбуждении с $\lambda = 313$ нм ультрафиолетовая полоса не обнаружена. Возбуждение светом $\lambda = 365$ нм приведет к наложению спектра излучения /если таковой обнаружилась бы/ и возбуждающего света.

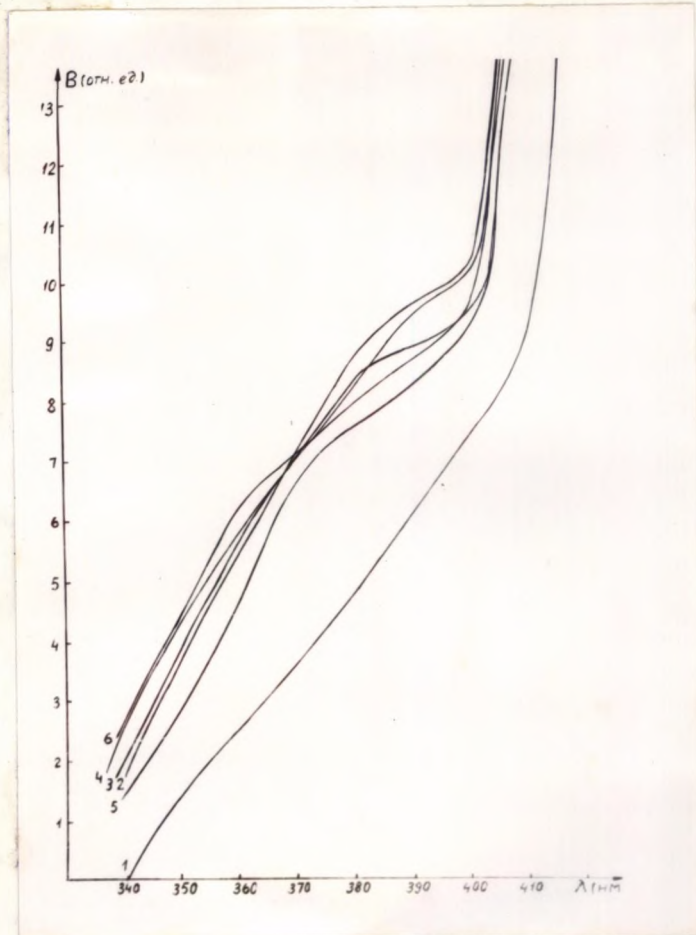


РИС.3 Кривые спектров излучения $ZnS-Cu,Cl$, снятые при температуре $77^{\circ}K$ и частотах возбуждающего напряжения: 1-50Гц, 2-400Гц, 3-1кГц, 4-5кГц, 5-10кГц, 6-20кГц.

Для определения глубины центров свечения можно использовать метод инфракрасного /ИК/ тушения. Коэффициент ИК тушения μ убывает почти линейно как функция логарифма частоты поля. Коэффициент ИК тушения суммарной интенсивности одного пика волны яркости [4]

$$\mu(\nu) = 1 - e^{-k_1 I_{ик} t},$$

где k_1 - постоянная, $I_{ик}$ - интенсивность ИК света,

t - время, в течение которого действует ИК свет, в нашем случае оно равно периоду возбуждающего напряжения [4].

Эксперимент показал, что при возбуждении электролюминесценции напряжением с частотой до 300 гц ИК свет производит тушащее действие / подсветка ИК света производилась непрерывно во время возбуждения/, а при частотах выше 300 гц тушащее действие ИК сводится к нулю. Но ультрафиолетовая полоса начинает проявляться как раз в том частотном диапазоне, где ^{не} имеется тушения, поэтому положительных результатов не получено.

Возможно, что при наличии более мощного источника ИК света и чувствительной регистрирующей аппаратуры этот метод позволит получить интересующие нас данные.

Глава II. К вопросу о механизме электролюминесценции.

§ I. Краткое изложение механизма электролюминесценции, развиваемого в работе [4] .

Работа [4] базируется на общеизвестных фактах относительно механизма электролюминесценции. В основу работы берется не какая-либо определенная теория, объясняющая все этапы электролюминесценции, а лишь предполагается, что за один полупериод приложенного напряжения в какой-то части электролюминесцентного образца образуется положительный объемный заряд. Во второй полупериод напряжения в ту же область поступают электроны, способные рекомбинировать с запасенными дырками с излучением. Механизм образования свободных электронов также неважен.

Учитывая это, при составлении уравнений, описывающих электролюминесценцию исходят из следующих положений:

1. В течение одного полупериода возбуждающего напряжения в какой-то области кристалла образуется определенное количество центров свечения.

2. В течение другого полупериода происходит приток электронов в эту же область кристалла. Свечение появляется при рекомбинации электронов с дырками, локализованными в предыдущий полупериод.

3. Число свободных дырок мало и вероятность захвата их на центрах тушения много больше вероятности захвата на центрах свечения.

4. Количество электронов в зоне проводимости светящейся области определяется активным током через ЭЛК.

Исходя из указанных предположений и используя зонную схему люминофора, можно дать аналитическое выражение для волны яркости. Зонная схема и электронные переходы, лежащие в основе расчета, представлены на рис.4.

Данным переходом соответствует следующая система уравнений:

$$\frac{dn_1}{dt} = \delta_1 N^- - W_1 n_1 - \beta_1 n_1 N^+, \quad (1)$$

$$\frac{dn}{dt} = \delta N^+ - Wn - \beta n N^-, \quad (2)$$

$$\frac{dN^+}{dt} = Wn - \beta_1 n_1 N^+, \quad (3)$$

$$N^- = N^-(E), \quad (4)$$

где E - напряженность электрического поля.

Считаем, что число электронов в зоне проводимости в основном определяется активным током через ЭЛ конденсатор, т.е.

$$N^- = \frac{i}{\mu e E} \quad (5)$$

На основании условия / 3 / можно записать:

$$\delta N^+ \ll Wn + \beta n N^- \quad (6)$$

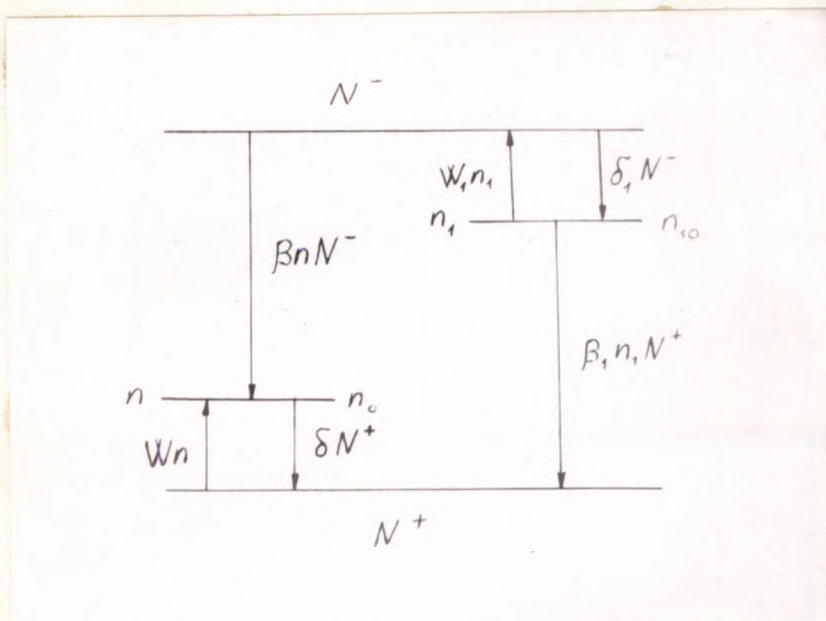


РИС.4 Зонная схема люминофора.

N^- - количество электронов в зоне проводимости,

N^+ - количество дырок в валентной зоне,

n_{tr} - число электронов, локализованных на уровне

захвата, n_e - число дырок, локализованных на центрах

захвата для дырок, β - вероятность рекомбинации

электронов зоны проводимости с локализованными

дырками, β_1 - вероятность рекомбинации локализованных

электронов с дырками, находящимися в валентной

зоне, W, W_1 - вероятности термического освобождения

для дырок и электронов соответственно,

δ_1, δ - ^{вероятности} эффективные сечения захвата электрона и дырки соответственно.

Если это так, то

$$\frac{dn}{dt} = - (W + \beta N^-) n \quad (7)$$

Решая это уравнение, получим

$$n = n_0 e^{-\omega t - \int_0^t \beta N^- dt} \quad (8)$$

где n_0 - количество дырок, локализованных на центрах свечения в предыдущий полупериод приложенного напряжения.

Отсюда интенсивность свечения, при отсутствии внутри-центрального тушения,

$$J = \beta N^- n_0 e^{-\omega t - \int_0^t \beta N^- dt} \quad (9)$$

Если $\omega t \ll \int_0^t \beta N^- dt$, то форма волны яркости определяется полностью величиной тока, и, в конечном счете, напряжением, приложенным к ЭЛК.

При отсутствии напряжения $J = 0$, и запасенная в фосфоре светосумма уменьшается, как

$$n = n_0 \exp(-\omega t) \quad (10)$$

при этом считаем, что

$$W = W_0 e^{-E_0/kT} \quad (11)$$

где W_0 - постоянная, E_0 - энергия уровня локализации для дырок.

Из формулы для волны яркости легко получаем условия для максимума волны яркости:

$$\frac{dN^-}{dt} - (W + \beta N^-) N^- = 0 \quad (12)$$

Учитывая, что $N^{-}(E) = \frac{i}{\mu e E}$, и зная зависимость $i(E)$ можно определить E_{max} .

Легко видеть, что E_{max} определяется основными параметрами материала /подвижность носителей, коэффициент рекомбинации/, скоростью роста напряженности поля и внешними тушащими факторами /температура, инфракрасный свет и т.д./, в то время, как в работах [3, 14] E_{max} характеризуется как напряже^{ост6}ние, при которой происходит полное опустошение самых глубоких уровней захвата электронов. Отсюда следует, что критическое напряжение для волн яркости различных полос в спектре свечения электролюминофора одно и то же, т.к. имеется один источник электронов для всех полос.

Из формулы / I2 / для максимума волны яркости видно, что E_{max} не может быть одинаковым, т.к. в выражение входит величина W , которая для различных акцептерных уровней различна. Чем больше W при данной температуре, тем меньше должно быть E_{max} . И действительно, было обнаружено, что максимум волны яркости в синей полосе наступает раньше, чем в зеленой при одних и тех же условиях возбуждения /см.рис.5/.



РИС.5 Сдвиг максимумов волн яркости ЭЛ
для синей / верхняя кривая / и
зеленой / нижняя кривая / полос
излучения при комнатной темпера-
туре.

§ 2. Вывод и анализ формулы интегральной яркости электролюминесценции.

Исходя из аналитического выражения интенсивности свечения / 9 / и считая, что форма волны яркости полностью определяется приложенным к ЭЛ конденсатору напряжением, можно найти интегральную интенсивность электролюминесцентного свечения за полупериод возбуждающего напряжения.

$$B = \int_0^{T/2} J dt = \int_0^{T/2} \beta N^- n_0 \exp\left(-\int_0^{T/2} \beta N^- dt\right) dt \quad (13)$$

Пусть

$$\int \beta N^- dt = x$$
$$\beta N^- dt = dx$$

Тогда, учитывая, что n_0 - постоянная

$$B = n_0 \int e^{-x} dx$$
$$B = -n_0 e^{-x} \Big|_0^{\int_0^{T/2} \beta N^- dt} = n_0 \left(1 - e^{-\int_0^{T/2} \beta N^- dt}\right) \quad (14)$$

Количество дырок / N^+ / и количество электронов / N^- /, генерируемых полем за соответствующие полупериоды напряжения считаем одинаковым. Количество пришедших электронов $N^- \sim U^n$ / обоснование этой зависимости будет дано ниже /.

Следовательно $N^+ \sim U^n$, но не все дырки участвуют в процессе свечения. Вводим коэффициент A , определяющий количество локализованных на центрах свечения дырок. Тогда

$$n_0 = AU^n, \quad (15)$$

$$B = AU^n \left(1 - e^{-\int_0^{T/2} \beta N^{-1} dt} \right) \quad (16)$$

Как видно из формулы, интегральная яркость не зависит от формы приложенного напряжения, что согласуется с данными Вильямса и Пайпера [I] .

Имеются разные эмпирические соотношения между интегральной яркостью электролюминесценции и напряжением, приложенным к образцу, предложенные разными авторами [3] .

Олфри и Тейлор [3] для монокристаллов ZnS получили уравнение

$$B = AU^n e^{-\nu/u^{1/2}} \quad (17)$$

При $n=0$ это уравнение справедливо при изменении величины яркости на четыре порядка. Величина ν слабо зависит от частоты.

Говард и Леман для микрокристаллического сульфида цинка, активированного медью, приводят уравнение

$$B = AU e^{-\nu(u+u_0)} \quad (18)$$

Величины ν и u_0 медленно возрастают с частотой.

Гарман и Рейболд предложили для ZnS уравнение

$$B = A(u - u_0)^n \quad (19)$$

где $n \approx 3$.

Дестрило получил

$$B = AU^n e^{-\nu/u} \quad (20)$$

причем "наиболее вероятное" значение n равно 2.

Первоначально сообщалось, что оно справедливо для микрокристаллических фосфоров на основе сульфида цинка при изменении величины яркости на три порядка.

Сравним выражения / 16 / и / 20 /. Различие между ними в членах $e^{-\epsilon/u}$ и $(1 - e^{-\int_0^{T/2} \beta N^{-} dt})$, однако, исследование формул показывает, что при изменении приложенного поля от 0 до ∞ оба эти члена изменяются от 0 до 1. Характер изменения значений этих членов одинаковым образом зависит от изменения значений поля. Первые производные от

$$\begin{aligned} (e^{-\epsilon/u})' &= -\epsilon e^{-\epsilon/u} \cdot u^{-2} \\ (1 - e^{-\int_0^{T/2} \beta N^{-} dt})' &= -\beta N^{-} e^{-\int_0^{T/2} \beta N^{-} dt} \end{aligned}$$

в точках $u = 0, \infty$ равны 0.

Рассмотрим физический смысл выражения $Au^n (1 - e^{-\int_0^{T/2} \beta N^{-} dt})$.

С увеличением поля растет как количество электронов, так и количество дырок, генерируемых в области свечения, т.е. увеличивается количество дырок n_0 - локализованных на центрах свечения. Однако, за полупериод возбуждающего напряжения не все центры успевают высветиться, член $(1 - \exp(-\int_0^{T/2} \beta N^{-} dt))$ определяет количество высветившейся светосуммы. При некоторой напряженности поля наступает состояние насыщения, случай, когда при $u \rightarrow \infty$ $(1 - e^{-\int_0^{T/2} \beta N^{-} dt}) = 1$, т.е. все запасенные за предыдущий полупериод дырки на центрах свечения прорекомбинируют с излучением.

В этом случае

$$B = n_0$$

(21)

Таким образом формулой / 16 / можно тоже пользоваться, как и формулой / 20 / Лестрио, математически они не противоречат друг другу.

§ 3. Зависимость активного тока через ЭЛК от напряжения, приложенного к образцу.

Изменение яркости свечения при изменении E связано с величиной

$$\int_0^{T/2} \beta N^- dt$$

Этот интеграл определяет количество электронов зоны проводимости, принявших участие в процессе высвечивания.

В некоторых случаях /например, при определении интегральной яркости, E_{max} и других величин / можно не конкретизировать зависимость $N^- = f(U)$. В других случаях / при определении β / это необходимо.

Концентрация электронов N^- в зоне проводимости связана с активной компонентой тока, протекающего через конденсатор при возбуждении его полем, соотношением / 5 /. Зная аналитически зависимость тока i от напряжения на ЭЛК, или, что то же самое от E , можно определить ряд постоянных, входящих в уравнение / 16/.

В ряде работ [2 , 14 , 15 , 16] исследуется зависимость тока проводимости от величины напряженности приложенного поля.

В работе [2] предлагается следующая зависимость тока эмиссии полем

$$i = AE^2 \exp(-B/E), \quad (22)$$

$$\frac{di}{dE} = Ae^{-B/E} (2E - B), \quad (23)$$

где A, B - постоянные.

При больших полях она дает квадратичную зависимость $i = f(E)$, а на начальном участке, при малых полях, скорость роста тока $\frac{di}{dE}$ стремится к 0 / 23 /, т.е. имеем некоторый участок, где i практически не зависит от E .

Совершенно по иному определяется та же зависимость в работе [14]. Число свободных электронов представляют как сумму числа их, освобождаемых в результате ионизации кристаллической решетки /и центров свечения/ и числа электронов, освобождаемых полем с локальных уровней. В опытах по волнам яркости было показано, что при электролюминесценции в этих условиях свободные электроны возникают преимущественно за счёт их освобождения с центров захвата. Это позволяет пренебречь как темновой проводимостью кристалликов люминофора, так и числом электронов, освобождаемых в результате ионизации решетки и центров свечения. Поскольку вероятность ионизации /независимо от её механизма/ есть резкая функция поля, то наибольшее число электронов освобождается именно в области сильного поля.

Число электронов, освобождаемых при ионизации кристаллической решетки и центров свечения, определяется процессом непосредственной ионизации полем путем туннельного перехода с вероятностью ω_T , которая зависит от поля по закону $e^{-v_1/E}$, где v_1 - постоянная, не зависящая от поля. Освобождение электронов с локальных уровней при $T = 250^\circ\text{K}$ происходит, как позволило установить исследование температурной зависимости критического поля, - путем туннельного перехода, которому энергично помогают тепловые колебания решетки. Вероятность такого процесса зависит от поля по закону

$$\omega \sim e^{v_2 E^2} \quad (24)$$

Предполагают, что в области концентрации поля возникает барьер обеднения типа Мотта-Шоттки. В этом случае связь между полем E в барьере и приложенным к нему напряжением U выражается формулой

$$E \sim \sqrt{U} \quad (25)$$

Тогда зависимость количества электронов в зоне проводимости от напряжения

$$N^- = A_1 e^{-v_1/\sqrt{U}} + A_2 e^{v_2 U} \quad (26)$$

Поскольку число электронов, освобождаемых с донорных уровней, значительно превосходит число их, возникающих при ионизации кристаллической решетки и центров свечения, то это значит, что первым членом в формуле / 26 / можно пренебречь по сравнению со вторым, тогда

$$N^- = A_2 e^{v_2 U} \quad (27)$$

A_2 - слабо зависит от напряжения, эту зависимость считают обычно сублинейной.

Соответственно / 5 /, / 27 / ток можно выразить как

$$i = e \mu A_2 E e^{v_2 E^2} \quad (28)$$

e, μ - заряд и подвижность электронов соответственно.

Из / 27 / видно, что с увеличением приложенного напряжения количество свободных электронов постоянно увеличивается, т.е. центры захвата являются неистощимыми источниками носителей

тока, что противоречит теории критического напряжения, развиваемой в работах этих же авторов [3, 14].

Формула / 28 / находится в плохом соответствии с экспериментальными данными.

В [16] исследуется зависимость величины фототока от напряжения для ЭД-510. На образцах наблюдалось умножение носителей / как электронов, так и дырок/.

α, β - коэффициенты ударной ионизации для электронов и дырок соответственно / α - число электронно - дырочных пар, созданных одним электроном на 1 см пути в направлении поля, β - аналогичная величина для дырок/

$$\alpha(E) \sim \exp\left(-\frac{A}{E^2}\right) \quad (29)$$

где A - некоторая, не зависящая от напряженности поля величина. Аналогичное выражение можно записать для $\beta(E)$.

Зная зависимость фототока i от напряжения, можно определить коэффициенты умножения M , находя их как отношение фототока при данном напряжении к фототоку при малых напряжениях в линейной области, когда умножение практически не влияет на величину тока. Связь между M, α, β наиболее проста для случаев когда $\alpha = \beta, \beta = 0$. Для случая корневой зависимости напряженности поля на барьере от напряжения U_0 и учитывая выражение для α , можно записать:

$$1 - \frac{1}{M} = a \exp\left(-\frac{U_0}{U_0}\right) \quad \text{при } \alpha = \beta \quad (30)$$

$$M = \exp\left[a \exp\left(-\frac{U_0}{U_0}\right)\right] \quad \text{при } \beta = 0 \quad (31)$$

a, b - постоянные, не зависящие от напряжения.

Сопоставление хода $M = f(u)$ полученного по кривым фототока, с выражениями / 30 /, / 31 / указывает на то, что условию $\alpha = \beta$ нужно отдать предпочтение по сравнению с условием $\beta = 0$. При $M \lesssim 2$ выражения / 30, 31 / дают практически совпадающие результаты.

Якунин и Пилипенко [15] приводят аналогичную формулу для $i = f(u)$, рассматривая механизм ударной ионизации при возбуждении электролюминесценции в кристаллофосфоре. В этом случае происходит размножение носителей тока в кристаллах ZnS , что описывается уравнением

$$N^- = N_0^- e^{\alpha d} \quad (32)$$

где α - коэффициент ударной ионизации,

d - эффективный размер образца вдоль поля.

Это уравнение вытекает из теории ударной ионизации Таунседа. Опытные данные свидетельствуют о том, что закономерности /32 / подчиняется проводимость газов, p-n переходов в запертом направлении в германии и кремнии [17 - 19] и кристаллов типа ZnS и CoS [19] в сильных электрических полях.

Коэффициент ионизации α равен произведению числа соударений на 1 см пути $\frac{1}{\lambda}$ на вероятность ударной ионизации

$\exp(-w/e\lambda E)$, т.е.

$$\alpha = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{w}{e\lambda E}\right) \quad (33)$$

где λ - средняя длина свободного пробега электрона,
 W - энергия ионизации.

В исследуемом интервале температур, основную роль в рассеянии электронов играют тепловые колебания решетки, и длина свободного пробега λ обратно пропорциональна температуре:

$$\lambda = \frac{a}{T} \quad (34)$$

После подстановки получим

$$N^- = N_0^- \exp \left[\frac{d}{a} \cdot T \exp \left(- \frac{WT}{aeE} \right) \right]$$

или

$$N^- = N_0^- \exp \left[a_1 \exp \left(- \frac{b}{E} \right) \right] \quad (35)$$

где

$$a_1 = \frac{d}{a} T, \quad b = \frac{WT}{ae}$$

Учитывая соотношение / 5 / можем записать

$$i = \mu e E N_0^- \exp \left[a_1 \exp \left(- \frac{b}{E} \right) \right] \quad (36)$$

На начальном участке кривой $i = f(U)$ ток линейно меняется относительно изменения напряжения.

В работе [4] приведена вольт-амперная характеристика ЭЛК /рис.6/. Теоретический расчет кривой $i = f(U)$ по формуле / 36 / показал, что она наиболее точно отражает ход этой зависимости.

Подробное исследование вольт-амперной характеристики показало, что вначале зависимость $i = f(U)$ - линейная, а затем более сильная. После представления этой кривой в логариф-

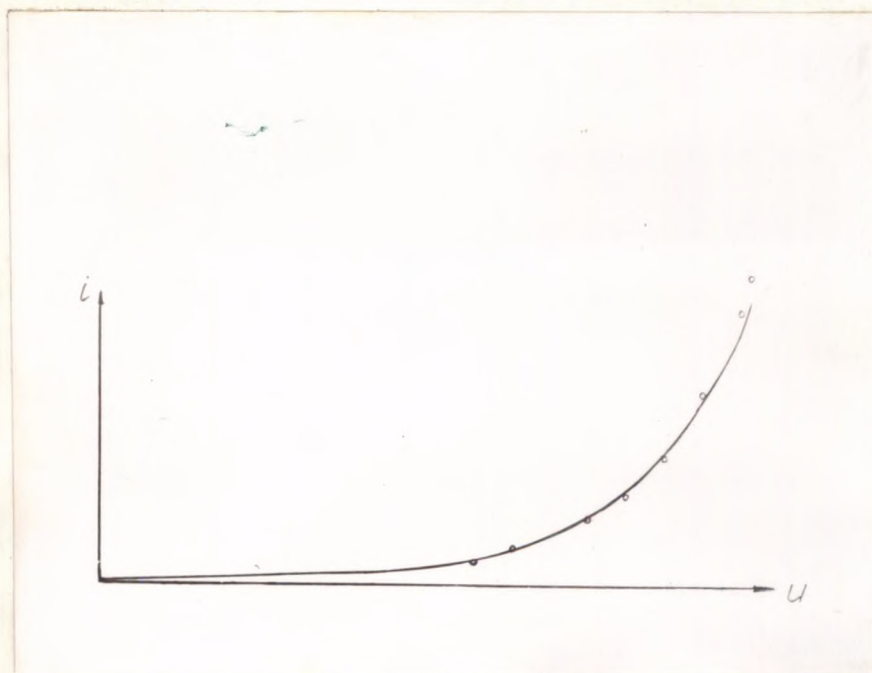


РИС.6 Зависимость активной компоненты тока
через ЭЛК от приложенного напряжения
/сплошная кривая- экспериментальная, точки-
рассчитанные по формуле /36//.

мических координатах нашли, что аналитически зависимость i от U можно выразить как

$$i = \alpha U^n \quad (37)$$

где α - постоянная, а n - изменяется, принимая значение 1, 2, 3, 4, т.е. n - тоже есть функция приложенного напряжения, причем монотонно возрастающая. При напряжениях, которые обычно используются в экспериментах по электролюминесценции ($U \leq 200$ в/), n не превышает 4.

Вследствие того, что формула / 36 / довольно громоздка и там, где не требуется очень большая точность можно воспользоваться формулой / 37 /. Получение аналитического выражения

$i = f(U)$ позволяет провести расчёт некоторых постоянных в формуле / 16 /.

§ 4. Экспериментальное определение β и сравнение полученных результатов с литературными данными.

В / I6 / в качестве постоянных, не зависящих от U входят две величины: A , β .

A - коэффициент, показывающий долю дырок локализованных на центрах свечения от их общего числа, возникающих при возбуждении.

β - вероятность рекомбинации свободного электрона зоны проводимости с локализованной дыркой.

$$\beta = \delta_0 \cdot v, \quad (38)$$

где δ_0 - эффективное сечение рекомбинации свободных зарядов с локализованными зарядами,

v - скорость движения свободного заряда.

Выше приведенная теория позволяет найти β в условиях низкой температуры, т.е. когда исключен эффект теплового тушения запасенной светосуммы.

Рассмотрим / I2 /

$$\frac{dN^-}{dt} = (W + \beta N^-) N^-,$$

где W - вероятность термического освобождения захваченной дырки.

При низкой температуре / 77⁰K / W можно пренебречь и условие для максимума волны яркости приобретает вид :

$$\frac{dN^-}{dt} = \beta (N^-)^2 \quad (39)$$

Для выражения N^- как функции поля, воспользуемся формулами /38/, 25 /

$$N^- = \frac{dL}{e\mu} U^{n-1},$$

$$\frac{dN^-}{dt} = \frac{dL}{e\mu} (n-1) U^{n-2} \frac{dU}{dt},$$

$$\frac{dL}{e\mu} (n-1) U^{n-2} \frac{dU}{dt} = \beta \frac{d^2 L^2}{e^2 \mu^2} U^{2(n-1)},$$

$$\beta = \frac{(n-1)e\mu}{dL U^n} \frac{dU}{dt} \quad (40)$$

Пусть $U = U_0 \sin \omega t$ / синусоидальное напряжение /, где U_0 - постоянная, t - время.

Тогда
$$\beta = \frac{(n-1) \omega \cos \omega t \cdot e\mu}{2d U^{n-1} \sin \omega t}$$

или
$$\beta = \frac{(n-1) e\mu}{2d U^{n-1} \cdot t} \quad (41)$$

Эта формула верна для любой зависимости $U = f(t)$.

При изменении n от 2 до 4 β может изменяться в три раза.

При $n=1$ $\beta=0$, т.е. нет условия для максимума волны яркости.

e, μ - величины известные. Необходимо измерить i, t, E , где i - плотность тока, t, E - время и напряженность соответственно, при которых наступает максимум волны яркости. Задача значительно облегчается тем, что известно значение напряженности поля E , поскольку мы считаем, что в той части кристалла, где происходит рекомбинация электрона с локализованной дыркой с излучением, напряженность поля есть величина средняя, определяемая приложенным напряжением.

Нами проведен расчёт β для электролюминоформа ЭЛ-510 / ZnS-Cu, Ce /. Для возбуждения полем использовали ЭЛК с площадью светящейся части $S = 1 \text{ см}^2$ и толщиной диэлектрического слоя $d = 0,05 \text{ мм}$.

При приложении напряжения к электродам конденсатора в последнем возникают две компоненты тока: ёмкостная - паразитная и активная - вызывающая свечение. Для выделения активной составляющей тока использовалась компенсационная схема /рис. 7/. Возбуждение проводилось синусоидальным напряжением с частотой 150 гц и амплитудой $U = 150 \text{ в}$. Измерения проводились при $T = 77^\circ\text{К}$, излучение фиксировалось с помощью ФЭУ-18 и дуоскопа Е02 /131. Блок-схема установки приведена на рис.8.

Измерялось напряжение, при котором наступает максимум волны яркости U_0 , и величина плотности тока $i_0 = 17,5 \text{ мА/см}^2$ /см.рис. 9/. Подвижность электронов в ZnS-Cu, Ce [3,20] находится в пределах $\mu = 100 + 200 \text{ см/в.сек.}$, взято $\mu = 120 \text{ см/в.сек.}$ [3]. При том напряжении, с которым мы работали n в формуле / 4Г / можно взять равным 2-3. Средняя напряжённость критического поля $E_{cr} = 3 \cdot 10^4 \text{ в/см}$. Рассчитанная по этим данным вероятность рекомбинации

$$\beta = 2,45 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{сек.}$$

С другой стороны мы знаем, что $\beta = \delta_0 \cdot \nu$.

При полях $\sim 10^4 \text{ в/см}$. имеем дело с электронами, энергия которых полученная за счёт поля по крайней мере не больше тепловой,

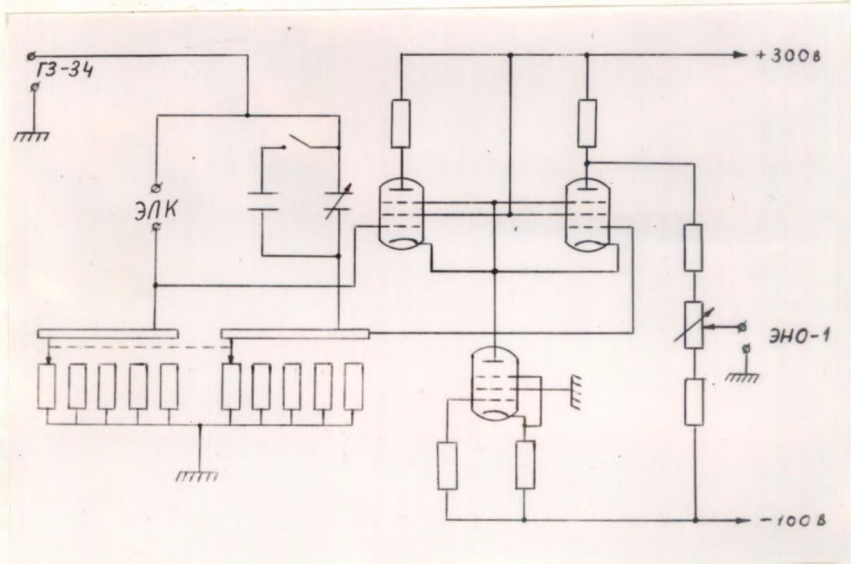


РИС.7 Схема компенсации емкостной компоненты тока через ЭЛК.

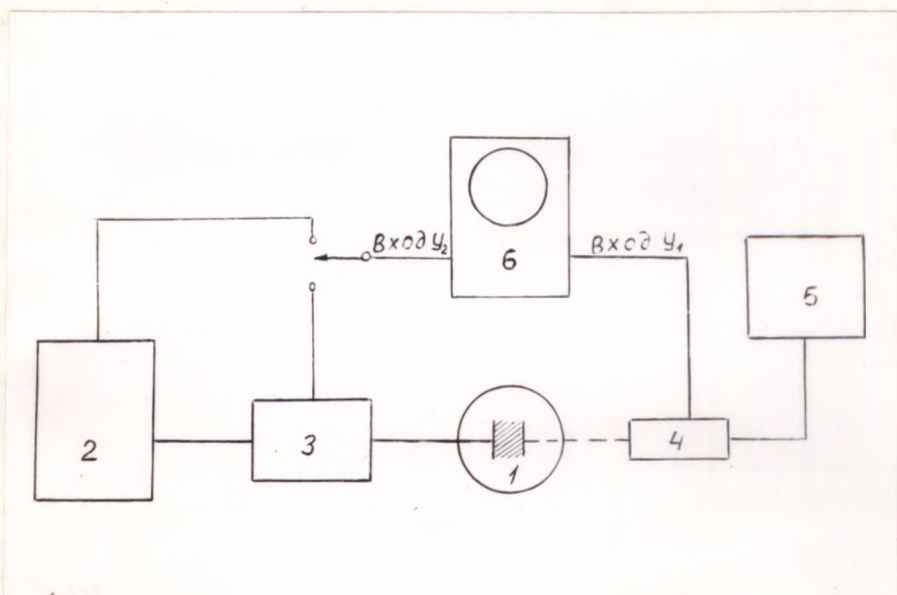


Рис. 8 Блок-схема установки для наблюдения волн яркости электролюминесценции, активной компоненты тока через ЭЛК и напряжения на ЭЛК: 1-криостат с ЭЛК, 2- источник возбуждающего напряжения, ГЗ-34, 3- компенсатор емкостной компоненты тока ЭЛК, 4-ТЭУ-18, 5-блок питания ТЭУ-18, 6-дускоп Е02/131.

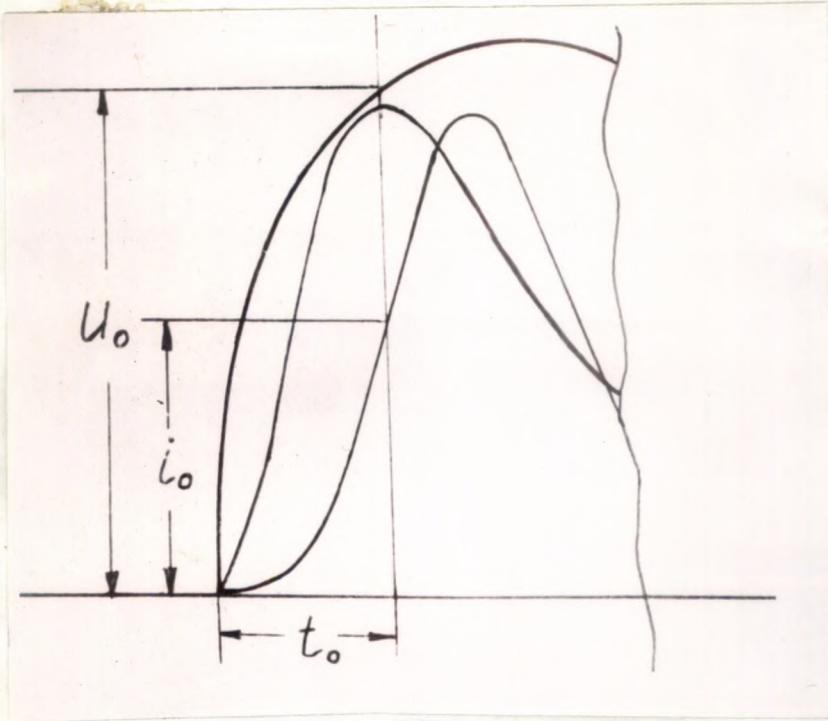


РИС.9 Кривые возбуждающего напряжения,
волны яркости ЭЛ и активного тока
через ЭЛК.

U_0 , i_0 - напряжение и ток соответственно,
при которых наступает максимум волны
яркости ЭЛ.

при данной температуре. Скорость тепловых электронов найдем из соотношения

$$\frac{3}{2} kT = \frac{m v^2}{2}, \quad (42)$$

где m - масса электрона.

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (43)$$

При $T = 77^\circ\text{K}$, $v = 1,8 \cdot 10^7$ см/сек.

$$\sigma_0 \sim 1,36 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2.$$

По порядку величины эффективное сечение рекомбинации совпадает с данными [22, 23].

В [22] для тепловых электронов проведена абсолютная оценка эффективного сечения рекомбинации для ZnS .

$$\sigma_0 \sim \pi R^2 \sim 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$$

R - расстояние, на котором средняя кинетическая энергия электрона равна его потенциальной энергии в поле ионизованного центра свечения.

Пекар [23] рассмотрел два предельных случая с точки зрения диффузионной теории. В первом случае, когда скорость рекомбинации определяется переходом электронов в связанное состояние, эффективное сечение остается неизвестным. Во втором случае, когда скорость рекомбинации определяется притяжением электронов к ионизованным центрам, были получены следующие результаты.

Рекомбинация на положительно заряженных центрах

$$\delta_0 \nu = \frac{4\pi e\mu}{\epsilon}$$

ϵ - диэлектрическая проницаемость.

Полагая $\epsilon = 10$, $\mu = 10$ см²/сек, $\nu = 10^7$ см/сек.

$$\delta_0 \sim 10^{-12} \text{ см}^2.$$

Бьюб [24] оценил δ_0 используя зависимость выхода от температуры, предложенную Классенсом для объяснения передачи энергии между центрами двух сортов, и значение энергии локализации ξ , полученной Гарликом и Гибсоном на основе представлений мономолекулярной схеме затухания. По его данным

$$\delta_0 \sim 10^{-24} \text{ см}^2,$$

которая, по видимому, далека от действительности. Для обоснования работы делалось предположение об отсутствии повторного захвата или не учитывалось различие поведения оптических и тепловых электронов.

§ 5. Исследование затухания запасенной светосуммы электролюминофора во времени.

В наших рассуждениях мы опирались на тот факт, что при приложении внешнего поля в одной части кристаллофосфора создается избыточное количество положительно заряженных носителей, которые в следующий полупериод поля рекомбинируют с отрицательно заряженными носителями с излучением. Эти положительные заряды /дырки/ локализованы на акцепторных уровнях в ожидании прихода свободных электронов. Время между возникновением дырки и её рекомбинацией порядка периода возбуждающего напряжения. За это время концентрация запасенных дырок может измениться в результате температурного или какого-либо другого вида тушения в соответствии с вероятностью освобождения дырки под воздействием этого фактора. Важно знать закон затухания свечения, т.к. он может сказаться при работах с напряжением инфранизкой частоты или там, где исследуются процессы, происходящие между двумя моментами возбуждения /см. [4, 25] /.

При низких температурах мы можем пренебречь вероятностью термического освобождения дырки, чего нельзя сделать при высоких температурах. Поэтому было бы интересно знать, как меняется во времени запасенная светосумма, т.е. знать время жизни локализованных дырок.

Так, например, в работе [3] отмечается, что за время $\tau = 5$ мсек. Концентрация возбужденных центров свечения /как "синих" так и "зеленых"/ существенно не меняется.

Нами была сделана попытка измерить зависимость концентрации возбужденных центров свечения от времени в горозде большем интервале / до 200 сек/. При этом мы исходили из следующих предположений:

1. Величина светосуммы, высвечиваемая в одном пике волны яркости пропорционально количеству возбужденных центров свечения, запасенных в предыдущий полупериод возбуждения /см./16//.

2. Вторая компонента, ответственная за образование волны яркости - "волна активного тока" - практически не зависит от времени, прошедшего с момента окончания предыдущего возбуждения.

Опыт ставился следующим образом. ЭЛК возбуждался пилообразным напряжением /форма возбуждающего напряжения в данном случае носит принципиальный характер/, а затем в некоторый момент возбуждение прерывалось, с тем чтобы возобновиться, через определенный промежуток времени /см.рис.10/. Отношение интегральной яркости высвечиваемой в первой /после прерывания возбуждения/ волне яркости, к интегральной яркости, высвечиваемой в подобной волне до прекращения возбуждения и будет характеризовать долю возбужденных центров свечения, исчезнувших за этот промежуток.

Естественно, включение и выключение возбуждения всегда должно происходить в один и тот же момент /см.рис.10/.

ЭЛК возбуждался пилообразным напряжением с частотой 200 гц и амплитудой 200 в /см.рис.11/. В качестве источника пилообразного напряжения служил генератор развертки осциллографа ЭНО-1. Свечение регистрировалось ФЭУ-18 и подавалось на

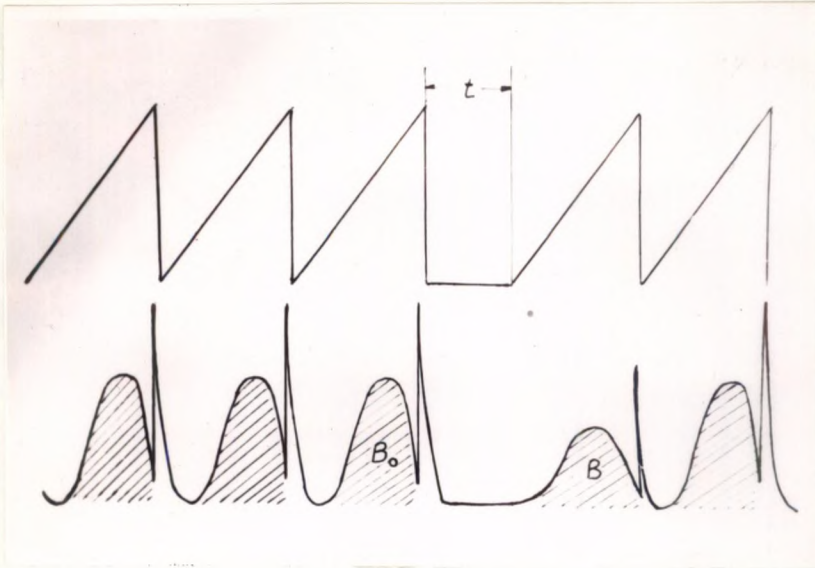


РИС.10 Схема измерения интегральной яркости ЭЛ/В / в зависимости от времени между импульсами возбуждающего напряжения.

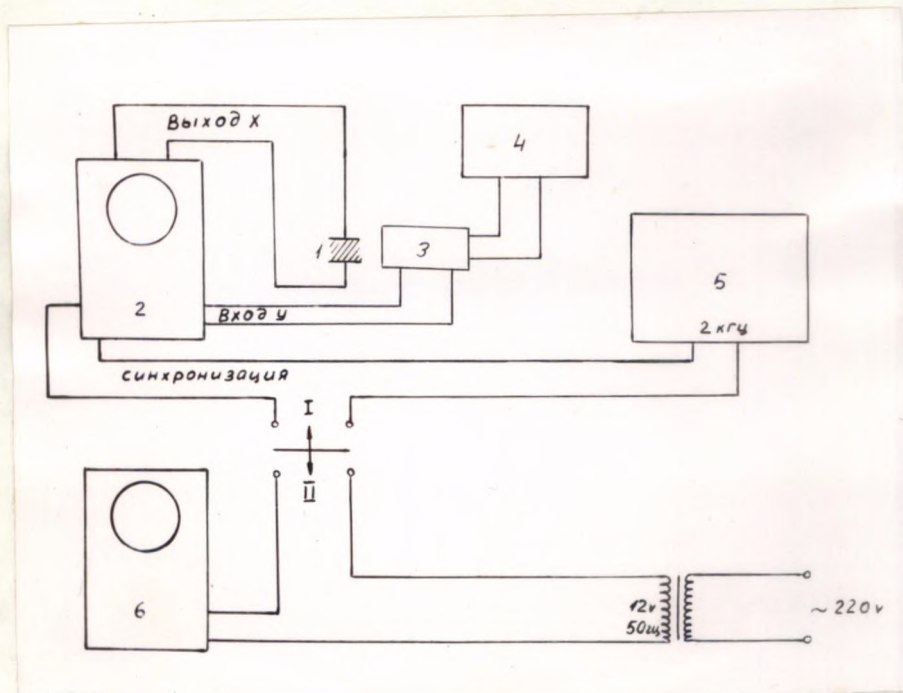


РИС.11 Блок-схема установки для измерения затухания запасенной электролюминофором светосуммы: 1-ЭЛК, 2- осциллограф ЭНО-1, 3-ФУ-18, 4-блок питания ФУ-18, 5-генератор возбуждающего напряжения ГЗ-34, 6-осциллограф 1 типа 1538/С для измерения времени.

вход того же осциллографа. Для того, чтобы момент включения возбуждающего напряжения совпадал с моментом начала пилы использовалась внешняя синхронизация частотой 2 кГц от генератора ГЗ-34. Время t измерялось с помощью осциллографа I538/С и секундомера. $t \leq 1$ сек на осциллографе, $t > 1$ сек - секундомером/. На вход I538/С подавалось напряжение стандартной частоты в 50 гц. При замыкании цепи I происходит возбуждение ЭЛК, при замыкании цепи II, первая прерывается и на экране I538/С регистрируется число синусоид, успевших пробежать за данный интервал времени.

Отдельно исследовалось затухание свечения для зеленой /рис. I2/ и синей полос /рис. I3/ при комнатной температуре. Кривые затухания в полулогарифмическом масштабе представлены на этих рисунках. Вначале затухание идет по экспоненте для обеих полос. Для синей полосы концентрация дырок уменьшается в e раз за 1,3 сек., а для зеленой - за 15 сек., т.е. "синие" центры тушатся более чем в 10 раз быстрее, чем "зеленые". Дальнейшее изменение концентрации от времени выражается более сложно, кривые можно представить в виде сумм экспонент. В работе не ставилась задача исследования причин такой зависимости, поэтому мы ограничились лишь определением времени жизни дырок, локализованных на уровнях. Таким образом, можно с уверенностью сказать, что при комнатной температуре даже при инфранизкой частоте возбуждения основное количество дырок, запасенных на центрах свечения "успевают" дождаться электронов, генерируемых в следующий полупериод.

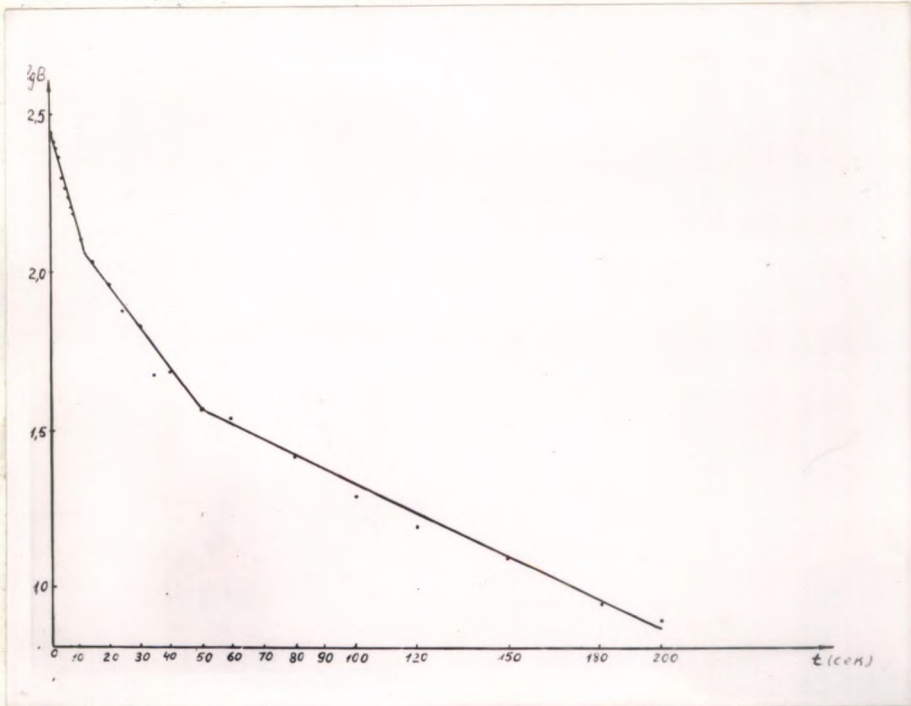


РИС.12 Кривая затухания запасенной светосуммы во времени для зеленой полосы излучения /фильтры- ОС-12, СЗС-9/.

t - время, прошедшее с момента выключения возбуждения, I_B - интегральная яркость свечения.

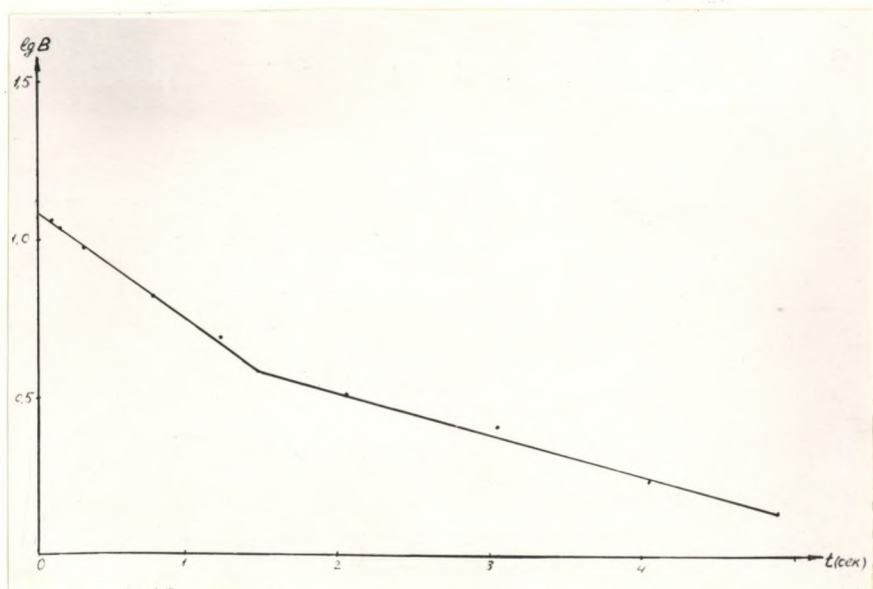


РИС.13 Кривая затухания запасенной светосуммы для синей полосы излучения/ фильтр-ФС-7/ во времени.
 t - время, прошедшее с момента выключения возбуждения, B - интегральная яркость свечения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение еще раз отметим основные результаты работы.

1. В спектре излучения $ZnS-Cu, Ce$ при $T^0 = 77^{\circ}K$ и частотах возбуждающего напряжения выше 50 гц проявляется ультрафиолетовая полоса с максимумом около 360-370 нм. Ввиду слабой интенсивности излучения в этом конце спектра, подробно исследовать ее не удалось.
2. Выведено в общем виде аналитическое выражение интегральной яркости электролюминесценции.
3. Анализ формул, определяющих зависимость тока проводимости от величины напряженности приложенного поля, показал, что наиболее точно экспериментально полученной вольт-амперной характеристике отвечает аналитическое выражение/36/.
4. Определена вероятность рекомбинации электронов зоны проводимости с локализованными дырками. По порядку величины она оказалась равной 10^{-5} см³/сек.
5. Рассмотрено затухание запасенной светосуммы во времени при комнатной температуре. Результаты исследования показали, что даже при инфранизких частотах возбуждающего напряжения, основное количество дырок, локализованных на центрах свечения "успевает" дожидаться электронов, генерируемых в следующем полупериод.

Можно предложить в дальнейшем исследовать эмпирически зависимость B от U /см./16//, определяя $\int_0^{T/2} \beta N^{-} dt$ экспериментально/ исследуя интегральную яркость электролюминесценции и интегральную величину активного тока через ЭЛК за полупериод приложенного напряжения/.

Выражаю глубокую благодарность В.П.Васильченко за предложенную тему работы и постоянное внимание и руководство работой, а также К.-С. К. Ребане за обсуждение результатов работы.

Тарту, 1967 год.

Абрамов

Л и т е р а т у р а :

1. Пайпер В., Вильямс Ф., УФН, 70, 4, 621-677, 1960.
2. Fischez A. G. *Journ. Electrochem. Soc.*,
110, 7, 732 - 748, 1963.
3. Георгобини А.Н., Тр. физ. ин-та АН СССР, 23, 3, 1963.
4. Васильченко В.П., К.С.К.Ребане, Труды ИФА АН СССР,
в печати.
5. Шалимова К.В., Морозова Н.К., Королев О.И., Веселкова М.Н.,
Международная конференция по люминесценции,
Будапешт, 1966.
6. Левшин В.Л., Фрицман С.А., Чихачева В.А., Шаенко В.В.,
Изв. АН СССР, 30, 9, 1494, 1966.
7. Арапов Э.Я., Воронов Ю.В., Левшин В.Л., Чихачева В.А.,
Шаенко В.В., Изв. АН СССР, 30, 9, 1966.
8. Samuelson H. and Lempiński A., *Phys. Rev.*, 125, 901, 1962.
9. Бочков Ю., Георгобини А.Н., Кисиль И.И., Сысоев Л.А.,
Чилая Г.С., Изв. АН СССР, 30, 4, 1966.
10. Георгобини А.Н., Стеблин В.И., АН СССР, ФТП, 1, 334, 1967.
11. Георгобини А.Н., Стеблин В.И., АН СССР, ФТП, 1, 336, 1967.
12. Бочков Ю., Георгобини А.Н., Чилая Г.С., ФТТ, 8, 1273, 1966.
13. Фок , ФТТ, 5, 1489, 1963.
14. Львова , Диссертация.
15. Якунин А.Я., Пилипенко В.М., Изв. АН СССР, сер. физич.,
30, 1454, 1966.

16. Косяченко Л.А., Автореферат диссертации на соискание
ученой степени кандидата физ.-мат.наук,
Черновцы, 1966.
17. Вул Б.М., Ж.техн.физики, 26, 2403, 1956.
18. Шотов А.П., Ж.техн.физики, 26, 1634, 1956.
19. Шотов А.П., Ж.техн.физики, 28, 437, 1958.
20. Chang S. Kang, P. Beverley P. Phipps, and
Richard H. Vube, *Phys. Rev.*, 156, 998, 1967.
21. Zaem P., *Phil, Res. Rep.*, 11, 353, 417, 1958.
22. Суй Суй-Юн, Труды физич.ин-та АН СССР,
II, 125, 1959.
23. Пекар С.И., ЖЭТФ, 20, 267, 1950.
24. Вубе Р.Н., *Phys. Rev.*, 90, 70, 1953.
25. К.-С.К.Ребане, Э.К.Тальвисте, Труды ИФА АН СССР,
23, 1963.

П Р И Л О Ж Е Н И Е :

Вопросы техники безопасности работы с приборами.

Перед началом работы корпуса всех приборов установки должны быть заземлены. Провода, идущие от сети, от генератора звуковой частоты, возбуждающего электролюминесцентный конденсатор должны быть изолированы. При работе со стеклянным криостатом необходимо его закрывать защитным колпаком.

Л и т е р а т у р а :

1. Правила устройства электроустановок, Энергия, 1965.
2. Правила технической эксплуатации и безопасности обслуживания электроустановок промышленных предприятий, Энергия, 1961.