

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI

TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

692

ELEKTROLUMINESTSEERUVATE
STRUKTUURIDE MOODUSTAMINE
TSINKSULFIIDIL

ОБРАЗОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ
СТРУКТУР НА СУЛЬФИДЕ ЦИНКА

Elektroluminestsentsi-alased tööd
Труды по электролюминесценции

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893.a. VIHIK 692 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.r.

ELEKTROLUMINESTSEERUVATE
STRUKTUURIDE MOODUSTAMINE
TSINKSULFIIDIL
ОБРАЗОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ
СТРУКТУР НА СУЛЬФИДЕ ЦИНКА

Elektroluminesentsi-alased tööd
Труды по электролюминесценции

TARTU 1984

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

Ответственный редактор А.К. Айлла

ОБ ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ ЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

К.-С. К. Ребане

Уточняется история открытия инжекционной электролюминесценции О.В. Лосевым. Сравниваются истории открытия инжекционной электролюминесценции О.В. Лосевым и предпробойной электролюминесценции Г. Дестрио. Статья посвящена 60-летию начала исследования электролюминесценции.

Электролюминесценция в виде газового разряда (огни Эльма, молния, северное сияние) является вместе с биолюминесценцией древнейшим видом люминесцентных эффектов, которые могли наблюдать наши предки уже на заре человечества. По общепризнанному мнению электролюминесценция твердых тел берет свое начало с 1923 года и связана с именем молодого исследователя О.В. Лосева (см., например, [1,2]). Однако имеется ряд работ, в которых упоминается свечение около электродов задолго до работ Лосева. Так, например, в работе [3] (1898 г.) Ф. Браун описывает свечение электродов, погруженных в электролит. В обзоре Айви [4] указано, что электролюминесценция SiC наблюдалась уже в 1907 году Роундом [5]. Характерно для этих работ то, что в них только фиксировалось наблюдение эффекта, но не было проведено его дальнейшее исследование.

Творческий путь О.В. Лосева с изложением его статей, опубликованных на русском языке, а также биографический очерк, написанный Г.А. Остроумовым, и перечень трудов О.В. Лосева приведены в книге [6]. Все свои работы О.В. Лосев сперва публиковал на русском языке и только после этого результаты этих работ были опубликованы и на иностранных языках.

Первая научная статья Олега Владимировича Лосева была напечатана в 1921 г., когда ему было только 18 лет. Она посвящена магнитным усилителям. Первый раз О.В. Лосев упоминает в одном предложении о свечении контакта металл-полупроводник (полупроводником служили полупрозрачные кристаллы карборунда) в январе* 1923 г. в статье "Действие контактных детекторов; влияние температуры на генерирующие кон-

* Время подписания статьи автором.

такты" [7]. Эта работа и считается первой по электролюминесценции. Эффекты генерирования О.В. Лосев связывал с электронными разрядами, которые появляются между металлическим электродом и полупроводниковым кристаллом. В этой же статье он пришел к выводу, что "генерирующие точки не являются вольтовыми дугами в буквальном смысле, т.е. не имеют накалившихся электродов".

Несколько странным является факт, что в этой статье в перечне объектов (таблицы с экспериментальными результатами) карбид кремния не упоминается. Создается впечатление, что свечение карбида кремния О.В. Лосев наблюдал уже раньше. И действительно, в следующей статье О.В. Лосева "Дальнейшее исследование процессов в генерирующем контакте", опубликованной в сентябре* 1924 г. [8], где речь идет о свечении контактов, прямо сказано: "... еще два года тому назад [4] было замечено невооруженным глазом сильное зеленоватое свечение при постоянном токе через контакт "плюс" карборунд - "минус" стальная проволока. Ссылка "[4]" в цитате соответствует упомянутой выше статье [7] и, по-видимому, сделана в предложении редакторами издания [6]. О.В. Лосев сам, очевидно, наблюдал первый раз электролюминесценцию карбида кремния в ходе опытов, описанных им в феврале 1922 г. в статье "Детектор-генератор; детектор-усилитель" [9]. В этой работе О.В. Лосев изучил более десяти различных контактов с разными полупроводниковыми материалами, в том числе и контакт карборунд-сталь.

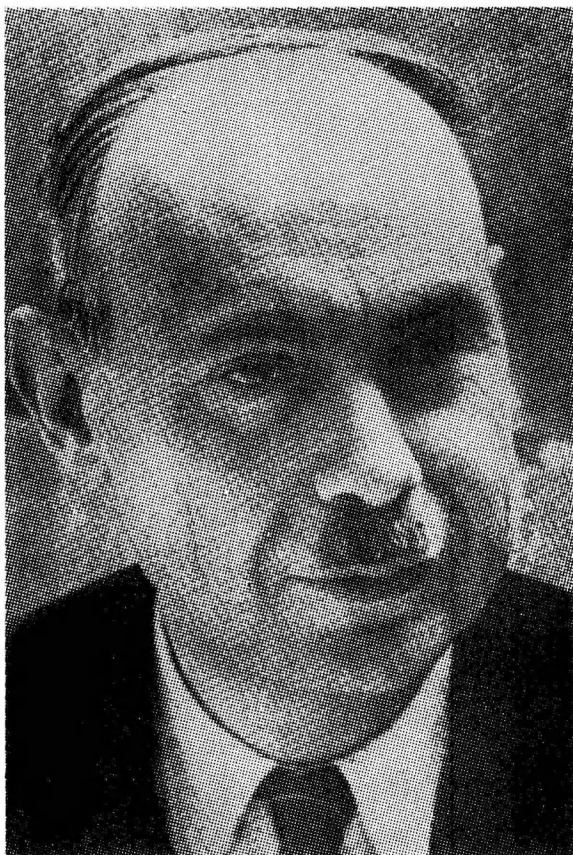
В статье [8], написанной в 1924 г., О.В. Лосев уделяет свечению карборунда и цинкита уже значительно больше внимания. Там же высказано и первое предположение о природе этого явления. Он пишет: "Вероятнее всего, кристалл светится от электронной бомбардировки аналогично свечению различных минералов в кружковых трубках...". Можем констатировать, что с этой работы О.В. Лосева начались систематические исследования электролюминесценции карбида кремния, которые продолжались до начала тридцатых годов. За это время О.В. Лосев подробно описал свойства электролюминесценции, наблюдаемые при включении источника света в пропускном направлении или в запорном направлении. Были изучены спектральные, электрические, тепловые свойства излучателя, а также микроструктура излучения. С углублением исследований

* Время подписания статьи автором.



Олег Владимирович Лосев (1903 - 1942)

Oleg Vladimirovich Lossev



Георг Дестрио (1903 - 1960)

Georges Destriau

О.В. Лосев убедился, что наблюдаемое явление не является катодолуминесценцией. Однако разгадать полностью механизм обнаруженного им свечения он не мог по той простой причине, что в это время еще отсутствовала зонная теория твердых тел и понятие p - n -перехода. В середине 30-ых годов О.В. Лосев начал заниматься другими вопросами, а других исследователей инжекционной электролюминесценции не появилось вплоть до того времени, когда почти двадцать лет спустя Шюкли и другие разработали теорию p - n -переходов в полупроводниках. Из современников О.В. Лосева можно упомянуть только одного исследователя - В. Клауса, который в 1930 и 1931 годах опубликовал две статьи по эмиссии света карборундовым детектором. К этому времени работы О.В. Лосева были уже хорошо известны во всем мире, так как он опубликовал результаты своих исследований в очень распространенных иностранных журналах (см., например, [10-12] и [13]). Начатые вновь в 50-ых годах исследования инжекционной электролюминесценции быстро расширились. Большой толчок к этому дало применение соединений $A^{III}B^V$ в люминесцентной технике. Именно на их основе были созданы первые инжекционные лазеры, и в настоящее время эти материалы являются основными для светодиодов. Обзор работ этого периода дан в статье Н.Ф. Айви [4].

Хотя в работах О.В. Лосева содержится в некотором смысле и начало предпробойной электролюминесценции (ПЭ), последняя имеет также и другие корни. Дело в том, что О.В. Лосев изучал все время непосредственный контакт электрода с кристаллом. В случае классической ПЭ рабочее вещество изолировано от контактов, и она развивается в переменном поле. Исследования Дестрио, которые прямо привели к открытию ПЭ, получили свое начало от классических работ Гуддена и Поля по усилению люминесценции в электрическом поле [14]. Дестрио в ходе работы над своей докторской диссертацией в лаборатории Марии Кюри в Институте Радия много внимания уделил изучению импульсов - сцинтилляции сульфида цинка [15]. Эта работа и привела его к открытию ПЭ в 1936 г. [16], через два года после завершения своего цикла работ О.В. Лосевым.

Как и в случае О.В. Лосева исследователем ПЭ, или эффекта Дестрио, как это явление скоро стали называть, был сам Дестрио. В течение почти десяти лет Дестрио написал около двадцати статей, посвященных электролюминесценции. Из них отметим только две. Первая работа, которая непосредственно

была посвящена изучению действия электрического поля на фотолуминофоры, появилась в 1937 г. [17], а вторая [18], выполненная в 1942 г. вместе с Робертом, характеризует общую направленность исследований Дестрио в этот период. Этим направлением было изучение явления электролюминесценции. Стоит отметить, что, хотя само явление электролюминесценции было открыто в 1936 г. и достаточно подробно описано в последующее десятилетие, термин "электролюминесценция" появился лет на 15 позднее. По-видимому, этот термин применялся впервые в таком смысле в работе [19]. В этой же работе предложено прямое практическое применение электролюминесценции в качестве источника света. Отметим, что к инъекционной электролюминесценции понятие "электролюминесценция" начали применять еще позже. Но первое практическое приложение придумал уже О.В. Лосев в 1927 г. [20]. Он рекомендовал использовать светящийся детектор как световое реле.

У Дестрио появились сотрудники и ученики достаточно рано. Первые соавторы в статьях Дестрио имеются уже в 1939 году. Наиболее близким сотрудником и позже продолжателем работ Дестрио был И. Матлер, который начал работать совместно с ним уже в 1943 году.

В СССР первые работы по электролюминесценции были выполнены в середине 50-ых годов (см. обзор [21]). В Тарту работы по электролюминесценции были начаты в конце 50-ых годов.

Дальнейшее развитие электролюминесценции пошло быстрыми темпами, так как оказалось, что она имеет многие ценные свойства, которые можно широко применить на практике.

Литература

1. Henisch H.K. Electroluminescence. - Oxford-London-New-York-Paris, Pergamon Press, 1962.
2. Верещагин И.К. Электролюминесценция кристаллов.-М.: Наука, 1974.-280 с.
3. Braun F. Ueber Lichtemission an einigen Electroden in Electrolyten. - Ann. d. Phys., 1898, Bd. 65, S. 361-364.
4. Ivey H.F. Electroluminescence and Semiconductor Lasers.- IEEE Journal of Quantum Electronics, 1966, vol. QE-2, N 11, p. 713-726.
5. Round H.I. A note on carborundum. - Elec. World, 1907, vol.49, p.308.

6. Лосев О.В. У истоков полупроводниковой техники.-Л.: Наука, 1972.
7. Лосев О.В. Действие контактных детекторов; влияние температуры на генерирующий контакт. - Телеграфия и телефония без проводов.-Титбп , 1923, март,18, с. 45-62.
8. Лосев О.В. Дальнейшее исследование процессов в генерирующем контакте. - Титбп, 1924, октябрь, 26, с. 404-411.
9. Лосев О.В. Детектор-генератор; детектор-усилитель - Титбп, 1922, июнь, 14, с. 374-386.
10. Lossev O.W. Luminous carborundum detector and detection effect and oscillations with crystals.- Phil. Mag., 1928, vol. 6, N 39, p. 1024-1044.
11. Lossev O.W. Über die Anwendung der Quantentheorie zur Leuchtenscheinungen am Karborundumdetektor. - Phys. Zeitschr., 1929, Bd. 30, S. 920-923.
12. Lossev O.W. Leuchten II des Karborundumdetectors, elektrische Leitfähigkeit des Karborundums und unipolare Leitfähigkeit des Kristalldetektoren. - Phys. Zeitschr., 1931, Bd. 32, S. 692-696.
13. Хениш Г. Электролюминесценция.-М.: Мир, 1964.-384 с.
14. Gudden B., Pohl R. Über Ausleuchtung der Phosphoreszenz durch elektrische Felder. - Zeitschr. f. Phys., 1920, Bd. 2, S.192.
15. Mattler M.I. L'oeuvre scientifique de Georges Destriau.- Bull. de la Societé francaise des Electriciens, 8^e Série, 1960, t.1, N 9, Extraits p.3-5.
16. Destriau G. Experimental Studies on the Action of an Electric Fields on Phosphorescent Sulfides.- Journ. Chem. Phys., 1936, vol. 33, p. 620.
17. Destriau G. Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung elektrischer Felder auf phosphoreszierende Sulfide. - Journ. Chim. Phys., 1937, Bd. 34, S. 117.
18. Destriau G., Robert I. Recherches sur l'electrophotoluminescence.- Ann. Physique, 1942, t.17, p. 318.
19. Payne E.C., Magert E.L., Jerome C.W. Electroluminescence. A New Method of Producing Light.- Illum. Engng., 1960, vol. 45, p. 688.
20. Лосев О.В. Светящийся карборундовый детектор и детектирование с кристаллами. - Титбп , 1927, октябрь, 5(44), с. 485-494.
21. Орлов И.Н., Лямичев И.Я. Электролюминесценция и электро-

фотолуминесценция. - Труды НИИ/М-во радиотехн. пром. СССР,
1957, вып. 9(45), с. 3-63.

ON THE HISTORY OF THE DISCOVERY OF
ELECTROLUMINESCENCE

K.-S. Rebane

S u m m a r y

This paper deals with the history of the discovery and the early period of investigation of injection luminescence (Lossev, 1922) and of the effect of Destriau (1936).

СТАРЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛМИНОФОРОВ

И.К. Верещагин, С.М. Кокин

Приведены сведения о старении цинк-сульфидных люминофоров, работающих в различных условиях. Изучено изменение во времени величин, характеризующих процессы генерации и рекомбинации неравновесных носителей заряда. Раздельно исследованы две основные составляющие старения, определен их вклад в общий спад яркости. Обсуждена роль влаги, присутствующей в диэлектрике или на поверхности зерен люминофора. Закономерности электродиффузионных процессов рассмотрены для случая внешнего и неоднородного электрического поля в кристаллах. Вычисленные характеристики старения сравнены с измеренными.

Введение

Яркость электролюминесцентных источников света (ЭЛИС), работающих на переменном или постоянном напряжении, постепенно уменьшается. Это явление, ограничивающее срок службы ЭЛИС, связано с изменением свойств (старением) люминофоров. После первоначальных исследований Робертса, Торнтона и Соркина [1-3] был выполнен ряд работ, основные результаты которых приведены в [4-7]. Явление старения оказалось сложным, а происхождение и относительная роль различных составляющих старения - неясными.

В связи с этим возникла необходимость более широкого исследования свойств ЭЛИС, работающих в различных условиях, с целью выделения основных составляющих старения, получения их характеристик, определения механизма явлений и оценки вклада различных процессов. Подобные исследования проводились в МИИТе, начиная с 1974 г., и включали изучение электрических и люминесцентных характеристик источников света с различными люминофорами и диэлектриками, хранившихся и работающих в различных условиях. Далее приводятся основные результаты этих исследований.

I. Явления, происходящие при старении люминофоров

Как известно, свечение цинксульфидных люминофоров, содержащих медь, является результатом ударной ионизации решетки электронами, которые ускользают в сильном поле барьерных областей зерен люминофора. Яркость B электролюминесценции (ЭЛ), возбуждаемой переменным напряжением, может быть представлена следующим выражением

$$B \sim P I_0 (M-1), \quad (I)$$

т.е. пропорциональна вероятности излучательной рекомбинации P и скорости генерации электронно-дырочных пар $G = I_0(M-1)$, где I_0 - первоначальный ток электронов, входящих в область сильного поля, а M - коэффициент умножения [8]. Примерно такую же зависимость можно ожидать в случае люминофоров типа ZnS , Cu , Mn , когда присутствует ионизация решетки и передача энергии ионам Mn или непосредственное их возбуждение быстрыми электронами. Если основная часть рекомбинаций происходит вне области сильного поля, то выражение (I) может быть справедливо и для случая возбуждения ЭЛ постоянным напряжением.

Из рис. I следует, что при старении изменяются все величины, входящие в (I). Это относится к электролюминофорам различного типа, возбуждаемым как переменным, так и постоянным напряжением [9, 10]. Уменьшение M позволяет сделать вывод о постепенном снижении напряженности поля \mathcal{E} в области возбуждения ЭЛ. Кроме того, со временем t уменьшается и ток I_0 , что вызвано изменением характеристик источника электронов и барьера. В некоторых случаях спад I_0 может быть непосредственно связан с уменьшением $\mathcal{E}(t)$, если I_0 имеет туннельное происхождение. Величина P оценивается с помощью измерений яркости фотолюминесценции и фазового угла φ (между максимумами синусоидального напряжения и мгновенной яркости), так как P и φ связаны между собой [8]. Если подсчитать изменения $B(t)$ по ур. (I), в которое подставлены независимо измеренные величины P , I_0 и M , то эта зависимость оказывается близкой к измеренной. Таким образом, временные изменения рассматриваемых величин определяют основные изменения $B(t)$.

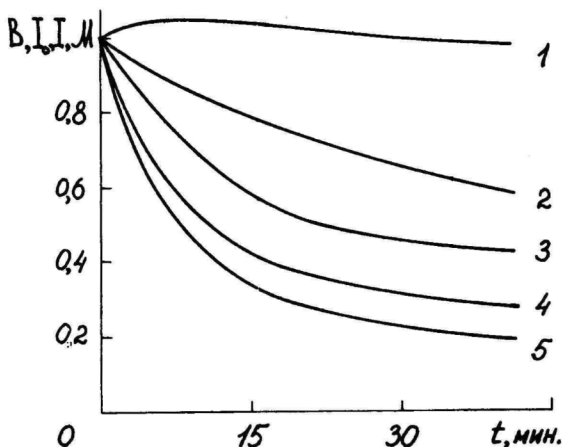


Рис. 1. Изменение характеристик образца, работающего на постоянном напряжении. 1 - яркость фотолуминесценции, 2 - ток I_0 , 3 - коэффициент умножения M , 4 - ток $I = I_0 M$, 5 - яркость электролуминесценции. Луминофор ЭЛ-510 в слое стекломали, температура $T = 25^\circ\text{C}$ [10].

Fig. 1. The changes in the characteristics of the sample operating at constant voltage. 1 - brightness of photoluminescence; 2 - current I_0 ; 3 - multiplication factor M ; 4 - current $I = I_0 M$; 5 - brightness of electroluminescence. Luminophor ЭЛ-510 in a ceramic layer, $T = 25^\circ\text{C}$ [10].

На рис. 2-4 представлены кривые, характеризующие старение ЭЛИС в разных условиях (при различных напряжениях V на образце, температурах T и относительной влажности H окружающей среды). Из рисунков следует, что скорость старения возрастает при повышении напряжения и температуры [11]. Старение ЭЛИС во влажной среде ускоряется и в ряде случаев сопровождается потемнением люминофора [12-15].

Проникновение влаги в ЭЛИС по трещинам и капиллярам в связующем сопровождается увеличением средней диэлектрической проницаемости последнего и перераспределением напряжения между компонентами люминофорно-диэлектрического слоя. Повышение напряжения на зернах люминофора приводит к увеличению яркости свечения образцов (рис. 5). Существенно, что форма зависимостей $B(V)$ при этом сохраняется, а ток электро-

нов, входящих в область сильного поля, не меняется, о чем свидетельствует параллельный перенос зависимостей $B(v)$ в область меньших напряжений после выдержки ЭЛИС во влажной среде.

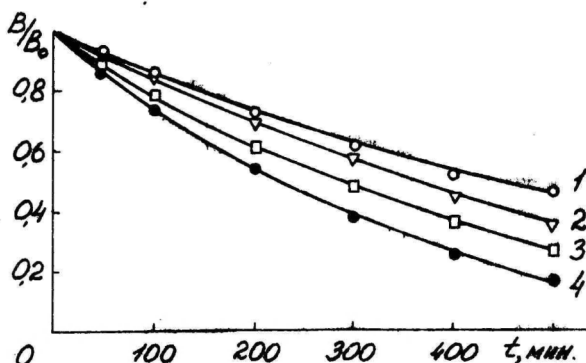


Рис. 2. Изменение яркости электролюминесценции со временем при различных напряжениях. 1 - $V = 70$ В, 2 - 100 В, 3 - 150 В, 4 - 200 В. $T = 70^{\circ}\text{C}$, $f = 1$ кГц, люминофор ЭЛС-510В, диэлектрик ВС-530.

Fig. 2 The changes in the brightness of electroluminescence with time at various voltages, 1 - $V = 70\text{V}$; 2 - 100V; 3 - 150V; 4 - 200 V . $T = 70^{\circ}\text{C}$, $f = 1$ kcps. Luminophor ЭЛС -510В, dielectric ВС-530.

Повышение напряжения на зернах люминофора в присутствии влаги при данном напряжении на ЭЛИС приводит к ускорению старения, как это наблюдается и в случае сухих образцов. Весовые измерения показали, что влага в ЭЛИС проникает в количестве 3-10 объемных процентов (в зависимости от природы диэлектрика и величины H). Этого достаточно, чтобы произошли наблюдаемые в присутствии влаги изменения яркости и скорости старения. Этот вид старения наблюдается независимо от степени потемнения образцов и может не сопровождаться заметным потемнением.

Таким образом, в реальных условиях старение ЭЛИС имеет по крайней мере две основные составляющие. Одна из них, ответственная за весь спад яркости образцов в сухой атмосфере

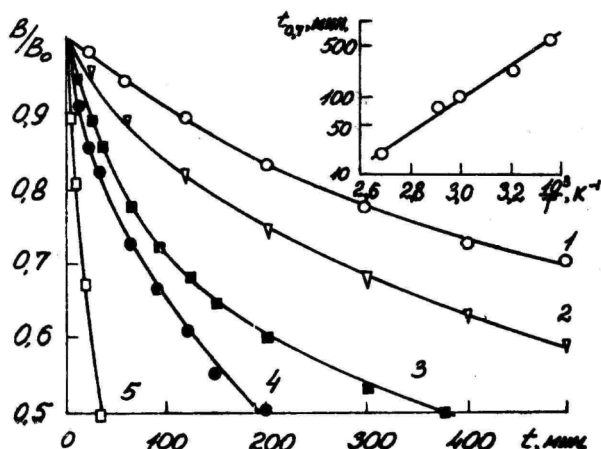


Рис. 3. Влияние температуры на скорость старения люминофора ЭЛС-510В. 1 - $T = 25^{\circ}\text{C}$, 2 - 40°C , 3 - 60°C , 4 - 70°C , 5 - 100°C , $V = 240$ В, $f = 1$ кГц, связующее ВС-530, влажность воздуха $H = 0\%$. $t_{0.7}$ - время спада яркости до величины $B = 0.7 B_0$.

Fig. 3 The effects of temperature on the rate of ageing of luminophor ЭЛС-510В. 1 - $T = 25^{\circ}\text{C}$; 2 - 40°C ; 3 - 60°C , 4 - 70°C , 5 - 100°C . $V = 240$ V, $f = 1$ кcps, dielectric ВС-530, atmosphere humidity $H = 0\%$. $t_{0.7}$ - brightness decay time down to $B = 0.7 B_0$.

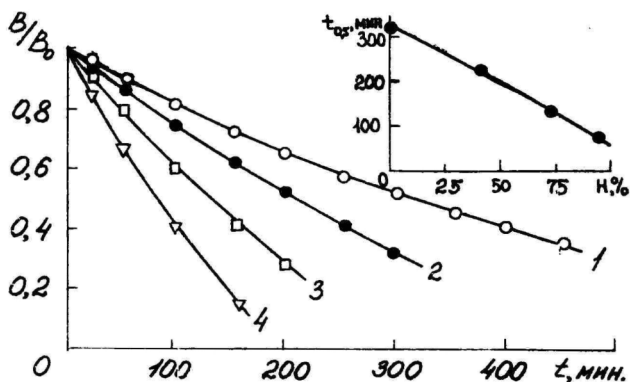


Рис. 4. Старение образцов при различной относительной влажности воздуха H (люминофор ЭЛС-510В, связующее ВС-530). 1 - $H = 0\%$, 2 - 44% , 3 - 75% , 4 - 98% . $V = 200$ В, $f = 1$ кГц, $T = 50^{\circ}\text{C}$.

Fig. 4 The ageing of samples at various relative atmosphere humidity H (luminophor ЭЛС-510В, dielectric ВС-530): 1 - $H = 0\%$; 2 - 44% ; 3 - 75% ; 4 - 98% . $V = 200$ V, $f = 1$ кcps, $T = 50^{\circ}\text{C}$.

и за часть спада - во влажной, зависит определенным образом от напряжения и температуры, другая связана с появлением на поверхности люминофора темного слоя, формирование которого ускоряется в присутствии влаги. Оценить вклады

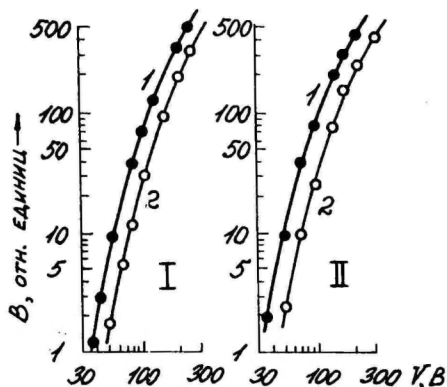


Рис. 5. Зависимости яркости электролюминесценции от напряжения V . I - образцы хранились во влажной ($H = 98\%$) атмосфере, 2 - в сухой ($H = 0\%$). I - люминофор ЭЛС-455В, II - люминофор ЭЛС-510В, связующее ЭП-096. $f = 1$ кГц, $T = 25^\circ\text{C}$.

Fig. 5 Dependence of brightness EL upon voltage. 1 - for samples in humid atmosphere ($H = 98\%$); 2 - for samples in dry atmosphere ($H = 0\%$). I - luminophor ЭЛС-455 В; II - luminophor ЭЛС-510В. Dielectric ЭП-096; $f = 1$ крps, $T = 25^\circ\text{C}$.

этих составляющих в общий спад яркости ЭЛИС можно, осуществив старение сухих и влажных образцов при одинаковой начальной яркости. Несмотря на различие общих напряжений на ЭЛИС, напряжение на зернах люминофора в обоих случаях будет одинаково, так как I_0 не изменяется. Более быстрое старение влажного ЭЛИС обусловлено в этих условиях только потемнением люминофора, которое может быть устранено выдержкой образца во влажной атмосфере в отсутствие напряжения (при этом образуются бесцветные соединения). Из рис. 6 следует, что при старении ЭЛИС до полуспада яркости вклад процессов потемнения составляет не более трети от общего спада, оставшееся приходится на долю первой компоненты старения [15].

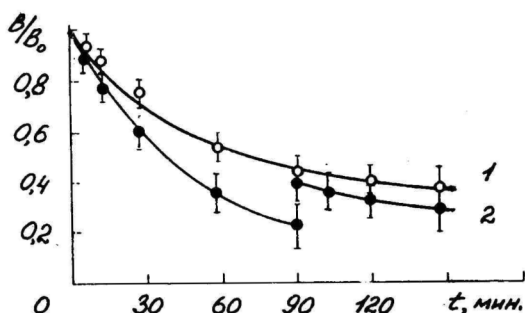


Рис. 6. Старение сухого (1) и влажного (2) образцов при одинаковой начальной яркости. После 90 мин. старения образец 2 выдерживался в течение недели при $V = 0$ и $H = 98\%$, после чего старение было продолжено. Люминофор ЭЛС-510В, связующее ВС-530; $V_1 = 135$ В, $V_2 = 100$ В, $f = 5$ кГц, $T = 25^\circ\text{C}$.

Fig. 6 The ageing of dry (1) and humid (2) samples at the same initial brightness. After ageing during 90 min sample 2 was kept during a week at $V = 0$ and $H = 98\%$ with ageing continued afterwards. Luminophor ЭЛС -510В; dielectric ВС-530; $V_1 = 135$, $V_2 = 100\text{V}$, $f = 5$ kcps, $T = 25^\circ\text{C}$.

Присутствие влаги в ЭЛИС сказывается, следовательно, двояким образом: во-первых, вследствие увеличения напряжения на зернах люминофора и ускорения основной (объемной) компоненты старения и, во-вторых, в результате появления электрохимических процессов на поверхности люминофора.

Характеристики основной компоненты старения позволяют считать, что она связана с миграцией дефектов решетки (прежде всего ионов примесей) в присутствии поля. Если поле в кристалле вызывает направленное движение ионов (атомов) вдоль оси x со средней скоростью v , то основное диффузионное соотношение (первый закон Фика) будет иметь следующий вид:

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x} + n v, \quad (2)$$

где J - поток, D - коэффициент диффузии и n - концен-

трация ионов.

Электрическое поле действует на ионы двояким образом: во-первых, с силой $F_1 = qE$, где q - заряд иона, во-вторых, поле ускоряет электроны, которые при соударении с ионом (или атомом) передают ему определенный средний импульс, направленный в сторону движения электронов ("электронный ветер"). Соответствующая сила $F_2 = en\ell\delta E$, где e - заряд электрона, n - их концентрация, ℓ - длина свободного пробега, δ - среднее поперечное сечение рассеяния электронов на ионах [16]. В результате на ион

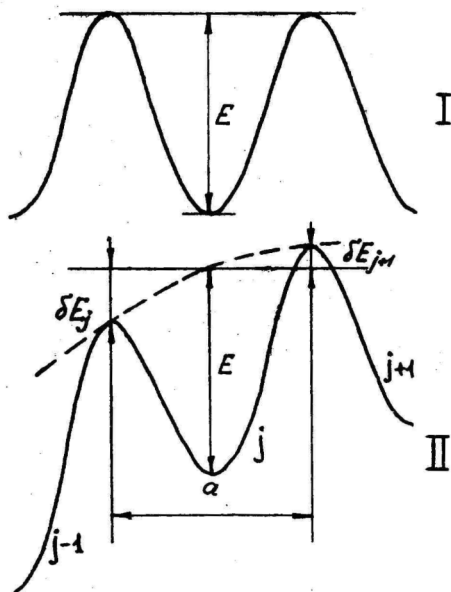


Рис. 7. Схематическое изображение цепочки потенциальных ям в решетке кристалла. I - внешнее электрическое поле отсутствует; II - потенциальный рельеф в случае неоднородного электрического поля.

Fig. 7 Potential well network in a crystal lattice. I - external electric field is absent; II - charge pattern for nonuniform electric field.

действует общая сила $F = F_1 \pm F_2$, которая приводит к изменению частоты скачков иона в различных направлениях вследствие

изменения высоты стенок потенциальной ямы, в которой находится ион. Если без поля частота перехода иона из данной ямы в свободную соседнюю равна $\nu = \frac{1}{2} \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$, где E - глубина ямы, ν_0 - частотный фактор, T - температура, z - число соседних положений равновесия, то в присутствии поля высота барьера с одной стороны ямы увеличится, а с другой уменьшится на $\delta E = \frac{1}{2} Fa$, где a - ширина ямы (рис. 7), и соответственно частоты переходов влево (ν_1) и вправо (ν_2) будут различными. Результирующее расстояние, которое пройдет ион в однородном поле за t сек, будет $v = a(\nu_1 - \nu_2)$.

В металлах ($N \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$) преобладает действие электронного ветра и положительные ионы движутся в сторону анода. В полупроводниках этот эффект начинает сказываться при концентрации электронов проводимости $N > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [16]. В электролюминесцирующих образцах сульфида цинка N на много порядков меньше, поэтому можно считать, что $F = F_1$ и дрейфовая скорость ионов определяется выражением:

$$\begin{aligned} v &= \frac{1}{6} a \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{q \delta a}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{q \delta a}{2kT}\right) \right] = \\ &= \frac{1}{3} a \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \operatorname{sh}\left(\frac{q \delta a}{2kT}\right). \end{aligned} \quad (3)$$

При рассмотрении ионной проводимости и поляризации обычно обсуждается случай слабых полей, когда $q \delta a \ll 2kT$ [17-20]. Это соответствует и типичным условиям соответствующих измерений, при которых \mathcal{E} не превышает 10^2 В/см . Выражение для v тогда упрощается ($\operatorname{sh}\left(\frac{q \delta a}{2kT}\right) \approx \frac{q \delta a}{2kT}$).

$v \sim \mathcal{E}$ и можно пользоваться величиной подвижности $\mu = v/\mathcal{E}$, которая не зависит от \mathcal{E} . В электролюминофорах в условиях возбуждения ЭЛ присутствуют поля с напряженностью до 10^6 В/см , т.е. необходимо использовать общее выражение (3). В этом случае v сверхлинейно зависит от \mathcal{E} , и если сохранять понятие подвижности, следует учитывать, что $\mu = \mu(\mathcal{E})$. Определив v и используя второй закон Фика, можно найти $\frac{\partial n}{\partial t}$ (или сразу вычислить эту величину) и далее определить $n(t)$.

Существенно, что в случае предпробойной ЭЛ необходимо

брать случай не только сильного, но и неоднородного поля. Именно этот случай и рассматривается в следующем разделе. Позже приводятся сведения о второй составляющей старения.

2. Старение, связанное с электродиффузией примеси

Изменение со временем напряженности электрического поля барьеров может быть связано прежде всего с изменением концентрации заряженной примеси, формирующей поле барьера. В этом случае причиной уменьшения концентрации нескомпенсированных доноров в $ZnS-Cu$ могут быть как уменьшение концентрации доноров, так и увеличение концентрации акцепторов. Анализ опытных данных показывает, что процесс старения можно моделировать движением в электрическом поле барьера примеси лишь одного типа — междоузельной меди, которая является донором. В пользу этого предположения говорят следующие факты:

1) на времени полуспада яркости $t_{0,5}$ образцов, содержащих Cu , не сказывается использование соактиваторов, имеющих различную подвижность в ZnS , на $t_{0,5}$ не влияет и концентрация собственных дефектов, замена же меди на марганец резко увеличивает $t_{0,5}$ [7];

2) атомные объемы и энергии активации диффузии в ZnS цинка, серы и других возможных дефектов значительно больше подобных величин для меди;

3) в процессе старения происходит большее ослабление синей полосы по сравнению с зеленой полосой свечения (в состав центров синего свечения входит междоузельный ион меди). Кроме того, уменьшение числа "синих" центров, найденное по спектру ЭЛ, коррелирует с уменьшением числа нескомпенсированных доноров, найденным из измерений емкости ЭЛИС [21];

4) установлено, что старение $ZnS-Cu$ люминофоров сопровождается повышением концентрации меди в приповерхностных слоях люминофора, причем фаза Cu_2S обогащается медью и α увеличивается [22,23].

Рассмотрим более подробно механизм электродиффузии примеси в сильном неоднородном электрическом поле. Исходя из представления об одномерной модели диффузии иона примеси в кристаллической решетке — наборе потенциальных ям, можно записать выражение для изменения концентрации примеси в некотором слое ям вследствие ухода ионов в соседние слои при

$$\mathcal{E} = 0$$

$$dn_j = \nu \frac{N_0 - n_{j \pm 1}}{N_0} n_j dt, \quad (4)$$

где n_j , n_{j+1} , n_{j-1} - концентрации ионов в j , $j+1$, $j-1$ слоях соответственно; N_0 - концентрация потенциальных ям, $\nu = \frac{1}{6} \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$. В электрическом поле числа перескоков ионов из одного слоя в другой сильно различаются в связи с изменением высот барьеров (рис. 7, II). Так, для перескоков из слоя j в слой $j-1$ можно записать:

$$dn_{j,j-1} = \nu \frac{N_0 - n_{j-1}}{N_0} n_j \exp\left(\frac{\delta E_j}{kT}\right) dt, \quad (5)$$

а для обратных перескоков из слоя $j-1$ в слой j :

$$dn_{j-1,j} = \nu \frac{N_0 - n_j}{N_0} n_{j-1} \exp\left(-\frac{\delta E_j}{kT}\right) dt. \quad (6)$$

Аналогичные уравнения можно написать и для перескоков из слоя j в слой $j+1$ и обратно. Учитывая, что

$$n_{j \pm 1} = n_j \pm a \frac{\partial n}{\partial x}$$

$$\exp\left(\frac{\delta E_{j+1}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\delta E_j}{kT}\right) + \frac{a}{kT} \cdot \frac{\partial(\delta E_j)}{\partial x} \exp\left(\frac{\delta E_j}{kT}\right), \quad (7)$$

где a - ширина потенциальной ямы; можно получить выражения для изменения концентрации примеси в слое :

$$dn_j = dn_{j+1,j} - dn_{j,j+1} + dn_{j-1,j} - dn_{j,j-1} \quad (8)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_j}{\partial t} = 2\nu \left\{ \frac{N_0 n_j}{N_0} \cdot \frac{a n_j}{kT} \cdot \frac{\partial(\delta E_j)}{\partial x} \operatorname{ch}\left(\frac{\delta E_j}{kT}\right) + \frac{N_0 - 2n_j}{N_0} a \frac{\partial n_j}{\partial x} \operatorname{sh}\left(\frac{\delta E_j}{kT}\right) + \right. \\ \left. + \frac{a^2}{2kT} \cdot \frac{\partial n_j}{\partial x} \cdot \frac{\partial(\delta E_j)}{\partial x} \left[\exp\left(\frac{\delta E_j}{kT}\right) - \frac{2n_j}{N_0} \operatorname{ch}\left(\frac{\delta E_j}{kT}\right) \right] \right\}. \quad (9) \end{aligned}$$

Полученное выражение является общим для процессов изотермической диффузии междоузельной примеси в неоднородном электрическом поле. Предполагается, однако, что имеет место только "ближняя" диффузия, учет возможности "дальней" диффузии приводит к более сложным, интегродифференциальным уравнениям. Предполагается, кроме того, что зависимость $E(x)$ отсутствует.

Считая, что $\delta E_j = \frac{e \mathcal{E} a}{2}$, где \mathcal{E} - напряженность электрического поля, e - заряд электрона; обозначив n_j через n , а также учитывая, что $\nabla^2 a^2 = D$, где D - коэффициент диффузии, выражение (9) при $N_0 \gg n$ можно представить в виде

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{en}{kT} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} \operatorname{ch}\left(\frac{e \mathcal{E} a}{2kT}\right) + \frac{2D}{a} \frac{\partial n}{\partial x} \operatorname{sh}\left(\frac{e \mathcal{E} a}{2kT}\right) + \frac{Dae}{2kT} \frac{\partial n}{\partial x} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} \exp\left(\frac{e \mathcal{E} a}{2kT}\right). \quad (10)$$

Решение последнего уравнения для конкретного закона изменения $n(x)$ (и связанного с ним по уравнению Пуассона изменением $\mathcal{E}(x)$) в аналитической форме получить нельзя. Такое решение возможно, однако, для начальных стадий электродиффузии, когда форма барьера меняется не слишком сильно. В частности, для барьера Шоттки ($n(x) = \text{const}$)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{en}{kT} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} \operatorname{ch}\left(\frac{e \mathcal{E} a}{2kT}\right), \quad (11)$$

а для барьера с линейной зависимостью концентрации примеси от координаты ($n(x=0) = n_0$; $n(x=l) = N_1$)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -c_1 \operatorname{ch}(c_3 \mathcal{E}) + \frac{2D(N_1 - n)}{al} \operatorname{sh}(c_3 \mathcal{E}) - \frac{N_1 - n}{l} c_1 \frac{an}{2} \exp(c_3 \mathcal{E}). \quad (12)$$

Здесь $c_1 = \frac{De^2}{kT \varepsilon \varepsilon_0}$, $c_3 = \frac{ea}{2kT}$; k - постоянная Больцмана, ε - диэлектрическая проницаемость, ε_0 - электрическая постоянная.

Обозначив за t_i время, соответствующее $n(t_i) = in_0$ при некоторых упрощениях, получим для барьера Шоттки [11]

$$t_i = \frac{1-i}{i} \left[c_1 n_0 \operatorname{ch}(c_2 \sqrt{a^2 \varepsilon_0}) \right]^{-1} \quad (13)$$

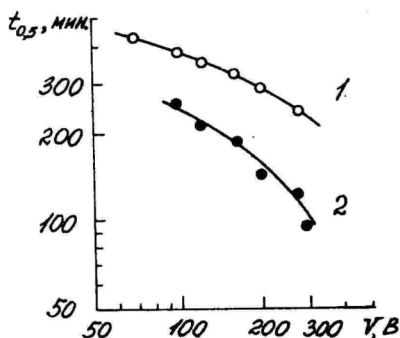


Рис. 8. Зависимости $t_{0,5}$ (V) для образцов с люминофором ЭЛС-510В и связующим ВС-530. 1 - $V_{изм} = V$, 2 - $V_{изм} = 70В$, $f = 1$ кГц, $T = 70^{\circ}C$, $H = 0\%$.

Fig. 8 Dependence of $t_{0,5}$ (V) for samples with luminophor ЭЛС -510В and dielectric ВС-530. 1 - $V_{meas.} = V_{ageing}$; 2 - $V_{meas.} = 70$ V, $f = 1$ кcps, $T = 70^{\circ}C$, $H = 0\%$.

и более сложное выражение для барьера с линейным распределением примеси [24]. В обоих случаях при высоких полях выражение для t_i можно представить в следующем упрощенном виде:

$$t_i \sim \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \exp(-c_2 E). \quad (14)$$

Подобный результат получается и из рассмотрения электро-диффузии в барьере, концентрация примеси в котором изменяется с координатой по экспоненциальному закону.

Таким образом, следует ожидать, что при больших напряжениях (по крайней мере на ранних стадиях электродиффузии, когда $i > 0,5$) старение будет описываться упрощенной формулой (14), в которой связь \mathcal{E} с напряжением на барьере зависит от формы этого барьера. Для барьера Шоттки, в частности, $\mathcal{E} \sim V_0^{0,5}$; $c_2 = \frac{ea}{2kT} \left(\frac{2en_0}{\epsilon\epsilon_0}\right)^{0,5}$.

Поскольку n и \mathcal{E} связаны друг с другом нелинейно, то спаду яркости в i_1 раз соответствует спад n в i_2 раз, причем $i_2 > i_1$. Тем не менее, зависимость времени спада яркости до заданного уровня от \mathcal{E} также описывается выраже-

нием вида (I4), что следует, в частности, из рис. 8 и 9, на которых изображены экспериментальные точки и серия кривых, рассчитанных по формуле (I4). Определить при различных рабочих V время прихода люминофора в одно и то же состояние можно, измеряя яркость при одинаковом небольшом $V_{изм}$.

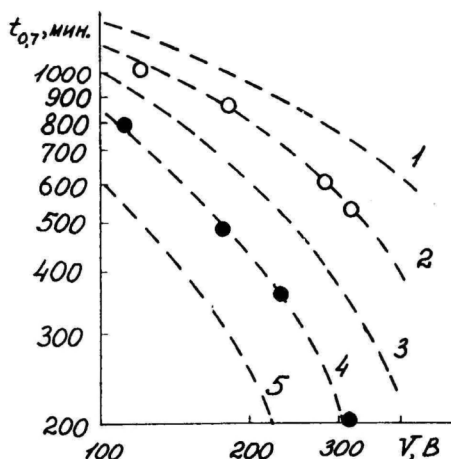


Рис. 9. Зависимости $t_{0,7}(V)$. Теоретические кривые рассчитаны по формуле (I4) при следующих значениях параметров: 1 - $c_4 = 0,0024 \text{ В}^{-1}$; 2 - 0,0034; 3 - 0,0047; 4 - 0,0066; 5 - 0,0092; $c_3 \varepsilon = c_4 V$, экспериментальные значения получены для сухого (вверху) и влажного (внизу) люминофора ЭЛ-525 ($n = 0$ и 98% соответственно). $T = 70^\circ \text{C}$.

Fig. 9 Dependence of $t_{0,7}$ from voltage. Theoretical curves calculated according to formula (14) at the following parameters: 1 - $c_4 = 0.0024 \text{ V}^{-1}$; 2 - $c_4 = 0.0034$; 3 - $c_4 = 0.0047$; 4 - $c_4 = 0.0066$; 5 - $c_4 = 0.0092$; $c_3 \varepsilon = c_4 V$; experimental values are taken for a dry (above) and humid (below) luminophor ЭЛ-525; $n = 0$ and 98% correspondingly. $T = 70^\circ \text{C}$.

Из рис. 9 следует, кроме того, что увлажнение люминофора действительно эквивалентно повышению напряжения на его зернах, т.к. кривые $t_i(V)$ смещаются при этом в область меньших V (предполагается, что мы работаем в той области напряжений, где $V_0 \sim V$).

Электродиффузионный характер старения сухих и влажных люминофоров подтверждается измерениями при разных температурах. Вычисленная на основании этих данных энергия активации старения (рис. 3, 10) оказалась одинаковой как для сухих, так и для влажных образцов, причем ее величина (около 0,4 эВ) сопоставима с энергией активации диффузии междоузельной меди в сульфиде цинка.

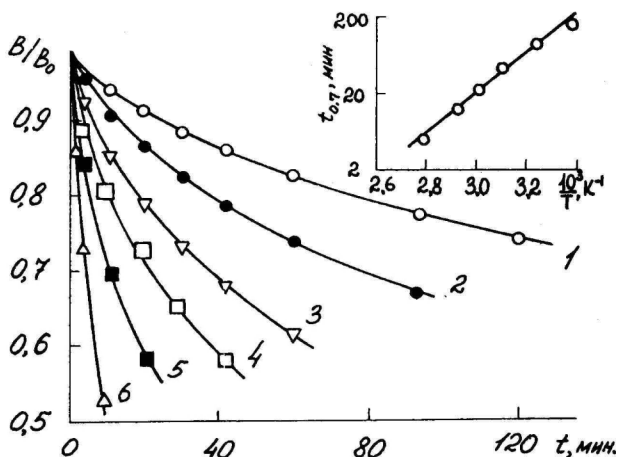


Рис. 10. Старение образцов во влажной среде.
 1 - $T = 25^{\circ}C$, 2 - $35^{\circ}C$, 3 - $50^{\circ}C$,
 4 - $60^{\circ}C$, 5 - $70^{\circ}C$, 6 - $90^{\circ}C$;
 Люминофор ЭЛС-510В, связующее ВС-530;
 $V = 240В$, $f = 5$ кГц, $H = 98\%$.

Fig. 10 The ageing of samples in humid atmosphere. 1 - $T = 25^{\circ}C$; 2 - $35^{\circ}C$;
 3 - $50^{\circ}C$; 4 - $60^{\circ}C$; 5 - $70^{\circ}C$;
 6 - $90^{\circ}C$. Luminophor ЭЛС-510В,
 dielectric ВС-530; $V = 240$ V,
 $f = 1$ kcps, $H = 98\%$.

В пользу электродиффузионного характера старения ЭЛИС говорят и эксперименты по восстановлению состаренных образцов путем прогрева при температурах около $200^{\circ}C$ [9,13,25,26] Донорная медь, ушедшая в процессе старения из областей с повышенной напряженностью электрического поля, при прогреве частично возвращается обратно; яркость свечения такого ЭЛИС вновь повышается (как в случае сухого, так и в случае влажного люминофора) - рис. 11. Существенно, что энергии актива-

ции процессов старения и восстановления одинаковы [25, 26].

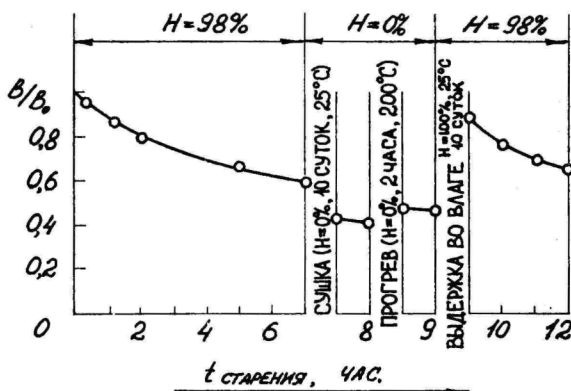


Рис. 11. Изменение яркости ЭЛ образца с люминофором ЭЛС-580И без связующего при изменении влажности люминофора, его старении и восстановлении прогревом при 200°C. $V = 250$ В, $f = 400$ Гц.

Fig. 11 Change in the brightness of EL sample with luminophor ЭЛС-580И without dielectric when changing luminophor humidity during its ageing and restoring when heated at 200°C. $V = 250$ В, $f = 400$ cps.

Электролюминофоры с синим свечением обладают некоторыми особенностями, отличающими их от люминофоров с зеленым свечением. Зависимость $t_i(V)$ у таких образцов, в частности, испытывает насыщение при больших V ; при дальнейшем увеличении V время полуспада может даже возрасти [27-29]. Такое поведение "синих" образцов, по-видимому, связано с насыщением зависимости $V_0(V)$. Увеличение $t_i(V)$ при дальнейшем росте V может быть связано с увеличением напряжения на объемной области зерен люминофора, а значит и с уходом донорной примеси из объема образца к его поверхности (в барьерные области зерен). Характерно, что так же, как и в случае "зеленых" люминофоров, кривые $t_i(V)$ при переходе от сухих синих образцов к влажным смещаются в область меньших напряжений, что особенно отчетливо видно по смеще-

нию минимума зависимости $t_i(v)$ [29]. Этот факт также свидетельствует о том, что за исключением потемнения, старение сухих и влажных электролюминофоров имеет одно и то же происхождение.

Во влажной среде старение идет быстрее не только вследствие простого увеличения V на зернах, но и вследствие того, что при повышенных напряжениях сами зависимости $t_i(v)$ вида (I4) становятся более крутыми. Если для сухих люминофоров формулу (I4) можно аппроксимировать зависимостью $t_i \sim V^{-m}$, где $m = 0,5 + 1,0$, то у влажных люминофоров вызванное влагой повышение напряжения на зернах (обычно в $1,3 + 1,5$ раза) усиливает зависимость $t_i(v)$, доводя m до величины $1,5 + 3,0$. С другой стороны, в значительном интервале изменения V зависимость $B(v)$ может быть представлена в виде $B \sim V^{\nu}$, где $\nu \approx 3,0$. Таким образом, выдерживая ЭЛИС во влажной атмосфере, можно получить условия работы, при которых яркость ЭЛ и время ее полуспада будут связаны следующим соотношением: $t_i \sim B_0^{-1}$. Результаты экспериментов подтверждают это предположение [12].

3. Старение, связанное с потемнением люминофора

Как отмечалось в разделе I, потемнение поверхности зерен влажных электролюминофоров является вторым по важности процессом, влияющим на время полуспада яркости ЭЛ. На дальних стадиях старения ($i < 0,5$) относительный вклад этого механизма возрастает; на практике, однако, ЭЛИС редко эксплуатируют в таких условиях.

Потемнение электролюминофоров принято связывать с разложением сульфида цинка в присутствии влаги. Темный налет образуется микровключениями металлического цинка, скорость его образования зависит от влажности люминофора. Существенно, что количество нейтральной серы, найденное для почерневшего образца, имеет тот же порядок, что и количество нейтрального цинка [30].

В отсутствие внешнего электрического поля влага способствует посветлению люминофора, превращая металлический цинк в гидроксид цинка, которая значительно слабее задерживает свет, выходящий из глубинных слоев образца [31, 32]. Тот же процесс происходит и в присутствии напряжения, что может ослаблять рост потемнения образцов со временем.

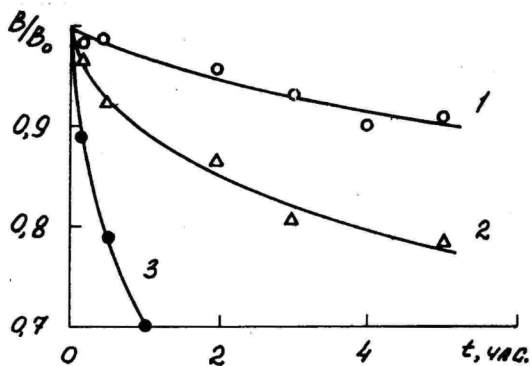


Рис. 12. Спад яркости фотолуминесценции образцов, работающих при различных напряжениях. 1 - $V = 50$ В, 2 - 150 В, 3 - 300 В. $f = 5$ кГц, $H = 98\%$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Fig. 12 Photoluminescence brightness decay of samples operating at various voltages. 1 - $V = 50$ V; 2 - 150 V; 3 - 300 V; $f = 5$ kcps; $H = 98\%$; $T = 25^\circ\text{C}$;

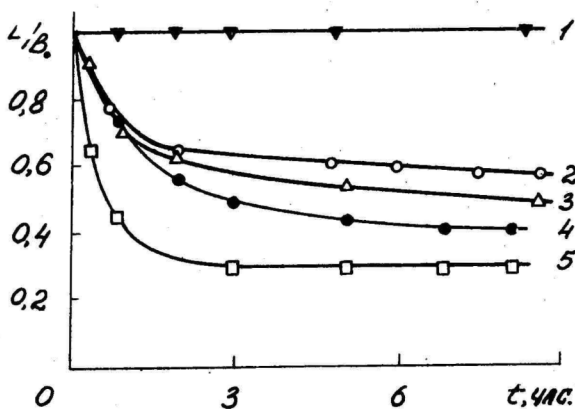


Рис. 13. Яркость фотолуминесценции образцов ZnS-Cu , непрерывно возбуждаемых светом. 1 - $\lambda = 365$ нм ($H = 0\%$); 2 + 5 - $\lambda = 313$ нм (2 - $H = 0\%$; 3 - 40%, 4 - 75%, 5 - 98%). $T = 25^\circ\text{C}$. Луминофор содержал 0,01 весовых % Cu.

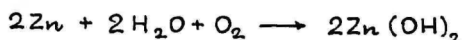
Fig. 13 Photoluminescence brightness of samples ZnS-Cu constantly excited by light. 1 - $\lambda = 365$ nm, ($H = 0\%$); 2 + 5 - $\lambda = 313$ nm, (2 - $H = 0\%$, 3 - 40%, 4 - 75%, 5 - 98%). $T = 25^\circ\text{C}$. Luminophor had 0,01 weight per cent of Cu.

Степень потемнения лиминофора может быть оценена путем измерения интенсивности отраженного света или яркости фотолуминесценции. Из рис. 12 следует, что образование темного налета на поверхности зерен ускоряется при повышении напряжения. Следовательно, наряду с обсуждавшейся в разделе 2 зависимостью $t_1(v)$ другого происхождения, существует и зависимость второй составляющей старения от напряжения.

На рис. 13 представлены результаты опытов, во время которых потемнение электролиминофоров происходило под действием ультрафиолетового излучения различных длин волн. Потемнение поверхности сульфида цинка под действием коротковолнового излучения наблюдалось еще в [33], позднее было показано, что потемнение фотолуминофоров происходит лишь при облучении их светом, энергия квантов которого больше ширины запрещенной зоны ZnS . Было отмечено также, что скорость потемнения резко возрастает в присутствии паров воды. Те же явления наблюдались и для электролиминофоров [34-36]. Рис. 13 иллюстрирует необходимость для образования темного налета излучения с энергией квантов, большей ширины запрещенной зоны (соответствующая длина волны $\lambda \approx 330$ нм).

Необходимость паров воды для появления интенсивного почернения позволяет предположить следующую схему явлений. В местах отклонения поверхности ZnS от идеальной, в микротрещинах адсорбируется влага, способствующая диссоциации ZnS . Дырки и электроны, созданные светом или полем и достигшие поверхности, приводят к образованию нейтральных атомов Zn и S . Выход дырок к поверхности зерен возможен только вблизи мест их генерации, поэтому почернение в случае электровозбуждения становится более неравномерным и сильно влияющим на яркость электролиуминесценции. Возбуждение ультрафиолетовым излучением происходит более равномерно по поверхности зерен, и яркость фотолуминесценции образцов, состаренных полем, изменяется со временем значительно слабее.

Посветление образцов происходит особенно интенсивно в присутствии влаги и воздуха [31], поэтому образование бесцветной гидроокиси происходит, возможно, по следующей схеме:



Таким образом, роль влаги оказывается разнообразной: в ней происходит диссоциация ZnS (или других соединений) и перемещение ионов к центрам адсорбции на поверхности, она

участвует в образовании новых веществ.

Образцы, светящиеся более интенсивно, темнеют быстрее. Этого следовало ожидать, если потемнение пропорционально общему числу электронно-дырочных пар, созданных полем к данному моменту t . За одно и то же время работы ЭЛИС число неравновесных носителей заряда, подведенных к поверхности, зависит от V , поэтому с ростом V почернение ускоряется. Вид этой зависимости определяется зависимостью от V величины $\int_0^t G(t) dt$, причем скорость генерации $G(V) \sim V(V)$ [35].

Повышение концентрации меди в люминофоре замедляет процесс его почернения (рис. 14). Можно предполагать, что присутствие меди увеличивает скорость рекомбинации в объеме зерен люминофора, ослабляя тем самым подвод неравновесных носителей заряда к поверхности зерен. Кроме того, медь у поверхности может создавать центры адсорбции, влияющие на скорость различных реакций.

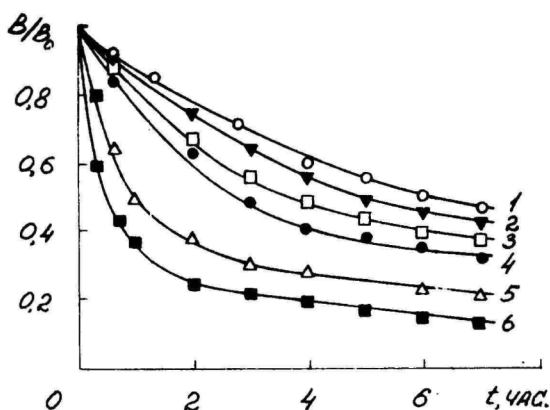


Рис. 14. Изменение яркости люминесценции образцов с различным содержанием Cu , возбуждаемых излучением с $\lambda = 313$ нм. 1 - 0,4 вес.% Cu ; 2 - 0,2 вес.%; 3 - 0,1 вес.%; 4 - 0,075 вес.%; 5 - 0,05 вес.%; 6 - 0,02 вес.%. $n = 98\%$, $T = 25^\circ C$.

Fig. 14 Change in luminescence brightness of samples with various Cu proportions excited by the emission of $\lambda = 313$ nm. 1 - 0.4 weight % Cu ; 2 - 0.2 weight %; 3 - 0.1 weight %; 4 - 0.075 weight %; 5 - 0.05 weight %; 6 - 0.02 weight %; $n = 98\%$, $T = 25^\circ C$.

Следует отметить, что необходимым условием повторяемости измерений на ЭЛИС с определенным содержанием влаги является установление процесса проникновения влаги в люминофорно-диэлектрический слой. Например, данные рис. 12 относятся к образцам, которые выдерживались в воздухе с $H = 98\%$ в течение трех месяцев.

Заключение

Данные, полученные для разных люминофоров, диэлектриков при различной относительной влажности среды и условиях возбуждения, приводят к выводу, что старение порошкообразных электролюминофоров имеет две основные компоненты. Эти компоненты в разной мере проявляются в случае сухих и влажных образцов.

Старение сухих люминофоров определяется электродиффузионными процессами в областях сильного поля. Эти процессы ускоряются при увеличении напряжения и температуры. Наблюдаемая форма зависимости $t_i(v)$ и $t_i(T)$ согласуется с результатами расчета, относящегося к случаю высоких полей, необходимых для возбуждения ЭЛ ($5 \cdot 10^5 - 10^6$ В/см). Этот вид старения является характерным для всех ЭЛИС, работающих в предпробойном режиме (порошки и пленки ZnS , возбуждаемые постоянным и переменным напряжением, излучающие диоды, включенные в обратном направлении).

В результате дрейфа положительно заряженных доноров, образующих пространственный заряд, падает напряженность поля и ток инжектированных электронов, т.е. ухудшаются условия возбуждения ЭЛ. С электродиффузией меди связан и ряд других явлений, наблюдающихся при старении (изменение вероятности излучательных рекомбинаций, соотношения между концентрациями центров зеленого и синего свечения, числа локальных уровней, характеристик второй фазы и др.). Не исключена и диффузия других примесей [37].

У порошковых электролюминофоров, предназначенных для возбуждения постоянным напряжением, процессы формовки сменяются старением, скорость которого также зависит от напряжения, т.е. присутствуют электродиффузионные процессы. Даже в отсутствие такой подвижной примеси как медь, в пленочных образцах $ZnS-Mn$ наблюдается первоначальный спад яркости, время которого зависит от напряжения, т.е. имеет место электродиффузия других заряженных дефектов.

Если ЭЛИС во время работы разогревается, то электро-диффузия меди и других примесей становится более интенсивной, и зависимость $t_i(v)$ еще более ускоряется. На пленочных образцах это явление может быть выражено очень сильно.

Вторая, поверхностная компонента старения, связана с потемнением люминофора, работающего в присутствии влаги. Степень почернения зерен зависит от величины относительной влажности и скорости генерации неравновесных электронов и дырок и определяется их общим числом, созданным к данному моменту времени. Следовательно, поверхностные реакции, приводящие к почернению, регулируются ионизационными процессами в глубине зерен.

Проникновение влаги в диэлектрик, в котором находится порошок люминофора, приводит к заметному увеличению средней диэлектрической проницаемости диэлектрика и к соответствующему увеличению доли напряжения, приходящегося на зерна люминофора. В результате старение электродиффузионного типа ускоряется, что приводит к быстрому спаду яркости ЭЛ со временем. Если этот спад не превышает двукратного, то преобладает все же диффузионная составляющая, которая определяет примерно 2/3 общего спада яркости. Поверхностные покрытия зерен люминофора, приводящие к увеличению стабильности ЭЛ [38], не могут полностью устранить влияние влаги, так как даже в отсутствие непосредственного контакта с зернами люминофора влага приводит к ускоренному старению электродиффузионного происхождения. Целесообразно, следовательно, применять диэлектрики, слабо поглощающие воду и имеющие высокую диэлектрическую проницаемость (в этом случае влияние влаги ослабится).

Помимо защиты приборов от влаги увеличение срока их службы может быть достигнуто путем использования напряжения специальной формы [7, II, 39]. Переход от синусоидального напряжения к возбуждению пачками импульсов (рис. 15) приводит к увеличению t_i для сухих люминофорно-диэлектрических слоев. В этом случае небольшое увеличение амплитуды импульсов, необходимое для сохранения прежней яркости, ускоряет старение в меньшей степени, чем замедляет его отсутствие напряжения большую часть периода.

В случае же влажного люминофорно-диэлектрического слоя повышение V и ускорение зависимости $t_i(v)$ приводит к тому, что увеличения стабильности ЭЛИС получить не удается [39]. Чтобы сравнить действие рабочего напряжения раз-

личной формы, на рис. 15 приведены значения яркости, измененные при одинаковом небольшом напряжении.

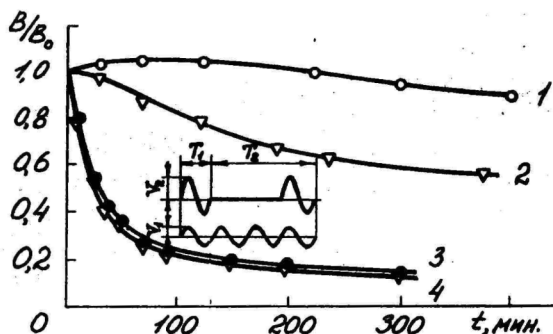


Рис. 15. Яркость ЭЛ люминофора ЭЛС-510В (связующее ВС-530): 1 - $n = 0\%$, импульсное возбуждение; 2 - $n = 0\%$, синусоидальное возбуждение; 3 - $n = 98\%$, импульсное возбуждение; 4 - $n = 98\%$, синусоидальное возбуждение. Начальные яркости образцов 1 и 2, а также 3 и 4 были одинаковы. $T_1 = 1$ мс; $T_2 = 6$ мс; $V_1 = 110$ В, $V_2 = 190$ В; $T = 25^\circ\text{C}$. Измерения проводились на синусоидальном напряжении $V_{\text{изм}} = 30$ В, $f = 1$ кГц.

Fig. 15 EL brightness of luminophor ЭЛС-510В (dielectric BC-50). 1 - $n = 0\%$, pulse excitation; 2 - $n = 0\%$, sinusoidal excitation; 3 - $n = 98\%$, pulse excitation; 4 - $n = 98\%$, sinusoidal excitation. Initial brightness of samples 1 and 2, as well as 3 and 4 was equal. $T_1 = 1$ ms, $T_2 = 6$ ms, $V_1 = 110$ V, $V_2 = 190$ V, $T = 25^\circ\text{C}$. Measurements were produced at sinusoidal voltage. $V_{\text{meas.}} = 30$ V, $f = 1$ kcps.

Сохраняется, по-видимому, возможность варьирования технологических факторов при изготовлении люминофоров с целью получения оптимального соотношения между I_0 и \mathcal{E} (для понижения \mathcal{E} при той же яркости) и формы барьеров, соответствующей наименее быстрой зависимости $\mathcal{E}(V)$.

Кроме двух основных механизмов старения, о которых говорилось выше, возможно участие и других процессов, которые играют меньшую роль (например, влияние дислокаций, реabsорбция излучения и др.).

Радикальным шагом в сторону повышения стабильности ЭЛИС является использование образцов, не содержащих медь. Так как Cu в порошкообразных люминофорах участвует в создании областей концентрации поля, образцы без меди должны быть тонкими ($0,5 \text{ мкм}$) и изолированными от электродов. Таким путем удается получить ЭЛИС на основе $ZnS-Mn$ с высокой яркостью (10^2 нит) и сроком службы (10^4 час). Подобные и другие ЭЛИС могут с успехом использоваться в устройствах для отображения информации [40-42].

Литература

1. Roberts S.-J. Appl. Phys., 1957, vol. 28, p. 262.
2. Thornton W.A.-J. Appl. Phys., 1957, vol. 28, p. 313; J. Electrochem. Soc., 1960, vol. 107, p. 895.
3. Соркин Ф.В. Вопросы радиоэлектроники, 1960, вып. 4, с. 52.
4. Деркач В.П., Корсунский В.М. Электролюминесцентные устройства.-Киев: Наукова думка, 1968.
5. Прикладная электролюминесценция /Под ред. М.В. Фока.-М.: Сов. радио, 1974.-416 с.
6. Вережкин Ю.Н. Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1976, вып. 379, с. 53; Деградационные процессы в электролюминесценции твердых тел.-Л.: Наука, 1983.
7. Власенко Н.А. Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1976, вып. 379, с. 22.
8. Вережагин И.К. Электролюминесценция кристаллов.-М.: Наука, 1974.-280 с.
9. Вережагин И.К., Ковалев Б.А.-В кн.: Вопросы физики электролюминесценции. Киев, 1975, с. 85.
10. Вережагин И.К., Ковалев Б.А., Селезнев В.А. -ЖПС, 1977, т. 27, с. 739.
11. Вережагин И.К., Селезнев В.А. -ЖПС, 1978, т. 28, с. 1024.
12. Вережагин И.К., Кокин С.М. -Светотехника, 1982, №10, с. 12.
13. Вережагин И.К., Кокин С.М. -ЖПС, 1983, т. 38, с. 475.
14. Вережагин И.К., Кокин С.М. -Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1983, вып. 655, с. 101.
15. Вережагин И.К., Кокин С.М. -ЖПС, 1984, т. 40, с. 338.
16. Фикс В.Б. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках. М., 1969.
17. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М., 1971.
18. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводни-

- ках. Л., 1972.
19. Атомная диффузия в полупроводниках /Под ред. Д.Шоу. М., 1975.
 20. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. М., 1977.
 21. Власенко Н.А., Хомченко В.С., Савин А.К.-В кн.: Электролюминесценция твердых тел и ее применение. Киев, 1972, с.214.
 22. Ковалев Б.А., Меркулова В.В.-В кн.: Люминесцентные материалы. Ставрополь, 1978, вып. 17, с.35.
 23. Верещагин И.К., Ковалев Б.А., Цюрупа О.В.-В кн.: Тезисы докладов Всес. совещ. "Синтез, свойства, исследование люминофоров для отображения информации". Ставрополь, 1982, с.127.
 24. Верещагин И.К., Кокин С.М.-Изв. вузов СССР. Физика, 1984, № 2, с.116.
 25. Ковалев Б.А.-Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1982, вып. 592, с. 55.
 26. Hirabayashi K., Itoh Y. -J. Electrochem. Soc., 1982, vol.129, p.362.
 27. Верещагин И.К., Ковалев Б.А., Селезнев В.А.-В кн.: Вопросы физики электролюминесценции. Днепропетровск, 1979, с.19.
 28. Верещагин И.К., Ковалев Б.А., Селезнев В.А.-ЖПС, 1980, т. 32, с.913.
 29. Верещагин И.К., Волынцева Е.В., Кокин С.М. -Изв. вузов СССР. Физика, 1982, № 10, с.113.
 30. Кыласов В.А., Серобабин М.Т., Иванова И.М. -Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1980, вып.553, с.42.
 31. Гурвич А.М. и др. Изв. АН СССР, сер. физ., 1974, т. 38, с.1320.
 32. Ковалев Б.А., Голодко В.И.-Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1980, вып.553, с.31.
 33. O'Brien W.J. J. Phys. Chem., 1915, vol. 19, p. 113.
 34. Верещагин И.К., Кокин С.М.-В кн.: Тезисы докладов семинара "Электролюминесцентные тонкопленочные излучатели и их применение". Ровно, 1981, с.75.
 35. Верещагин И.К., Кокин С.М., Мухин С.В. - В.кн.: Резюме докладов VII междунар. совещ. по фотоэлектрич. и оптическим явлениям в твердом теле. Варна, 1983, с. 85.
 36. Верещагин И.К., Кокин С.М., Мухин С.В.-ЖФХ, 1984, №7, с.1798.
 37. Ребане К.-С.К.-Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1972, вып. 292, с.3.

38. Матизен Л.Д., Тальviste Э.К., Таммик А.А.-Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1976, вып. 379, с. 97.
39. Верещагин И.К., Кокин С.М. - Светотехника, 1983, №2, с.6.
40. Власенко Н.А., Куриленко Б.В., Цыркунов Н.А.-В кн.: Электролюминесцентные тонкопленочные излучатели и их применение. Киев, 1981.
41. Верещагин И.К. Электролюминесценция твердых тел. М., 1981.
42. Дисплеи / Под ред. Ж. Панкова. М., 1982.

THE AGEING OF ELECTROLUMINESCENT PHOSPHORS

I. Vereschagin, S. Kokin

S u m m a r y

The ageing of zinc sulphide phosphors operating under various conditions is described. Change with time in qualities characteristic of generation and recombination processes of non-equilibrium carriers is studied. Two principal ageing components are investigated separately, their influence on general brightness decay being determined. The effects of humidity found in dielectric or on luminophor grain surface are discussed.

Mechanisms of electrodiffusion processes are reviewed for strong and nonuniform electric field in crystals. Calculated ageing characteristics are compared to measured ones.

ЭЛЕКТРОЛОМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ $ZnS:TbF_3$ С ДВУМЯ ИЗОЛИРУЮЩИМИ СЛОЯМИ Y_2O_3

М.А. Родкин

Изготовлены экспериментальные образцы тонкопленочных электролюминесцентных структур переменного тока на основе $ZnS:TbF_3$ с двумя изолирующими слоями Y_2O_3 , обладающие зеленым цветом свечения. Определены их основные характеристики в режиме непрерывного возбуждения. Впервые исследованы характеристики предварительного старения и импульсного возбуждения при большой скважности для структур с данной основой.

Введение

В течение последнего десятилетия рядом исследователей — ских групп успешно разрабатываются тонкопленочные электролюминесцентные (ТПЭЛ) структуры переменного тока желто-оранжевого цвета свечения на основе $ZnS:Mn$ с двумя изолирующими слоями [1, 2]. Интерес к этим структурам обусловлен прежде всего такими их особенностями, как высокая яркость при высокой степени нелинейности вольт-яркостной характеристики и долговременная стабильность, которые необходимы для создания конкурентоспособного матричного экрана. В то же время существует и с течением времени все возрастает потребность в ярких и высококонтрастных многоцветных ТПЭЛ приборах (например, мнемосхемах и матричных экранах). Для создания таких многоцветных ТПЭЛ приборов необходимо в первую очередь разработать ТПЭЛ структуры с различными цветами свечения.

В 1968 году Д. Кан [3] сообщил о возможности прямого ударного возбуждения горячими электронами ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) и переходных металлов в тонких пленках ZnS с последующим излучением света, длина волн которого определяется конкретным легирующим элементом. Легирующие оптически активные ионы вводились в составе молекул фторидов РЗЭ и переходных металлов, образуя молеку-

лярные активаторные центры. Для того, чтобы прямое ударное возбуждение активаторного центра являлось доминирующим механизмом электролюминесценции, достаточно ограничить кинетическую энергию возбуждающих электронов величиной меньше энергии ионизации активаторных центров и молекул основы. Это может быть обеспечено в том случае, когда полное сечение ударного возбуждения активаторных центров достаточно велико, а энергия такого возбуждения меньше ширины запрещенной зоны основы. Именно такими центрами являются фториды РЗЭ и переходных металлов, введенные в широкозонную основу в относительно больших концентрациях.

Молекулярные центры фторидов обладают по крайней мере пятью преимуществами:

а) возможностью достаточно высокой степени легирования, которая необязательно ограничена химической растворимостью в основе,

б) наличием, по-видимому, значительного сечения процесса рассеяния горячих электронов на молекулярном центре за счет относительно большого размера этого центра,

в) минимальной вероятностью неизлучательной релаксации центра из возбужденного состояния, так как молекулярные центры обладают худшим согласованием фононных импедансов с кристаллической решеткой основы по сравнению с атомными центрами,

г) электрической нейтральностью по отношению к решетке,

д) возможностью контроля валентности введенных в составе молекулярных центров ионов РЗЭ и, следовательно, спектра излучения.

Практически получение, например, тонких пленок ZnS , легированных фторидами РЗЭ, путем одновременного испарения в вакууме сульфида цинка и фторида РЗЭ может быть сравнительно легко реализовано за счет того, что фториды РЗЭ обладают высокой энергией диссоциации и при испарении разлагаются незначительно, причём во многих случаях интенсивное испарение РЗЭ имеет место при температурах ниже температуры их плавления. Кроме того, температуры испарения фторидов РЗЭ значительно отличаются в меньшую сторону от высоких температур испарения самих РЗЭ, приблизительно совпадая с температурой испарения сульфида цинка, что делает возможным испарение основы и активатора из одного источника. При совместном испарении в вакууме сульфида цинка и фторида РЗЭ на подложке конденсируется поликристаллическая пленка ZnS с

"вмерзшими" в нее молекулами фторида РЗЭ.

Различными исследователями предпринимались попытки создания ТПЭЛ структур на основе ZnS , активированного фторидами РЗЭ [4,5]. Оказалось, что в таких ТПЭЛ структурах можно получить излучение зеленого, красно-оранжевого, оранжевого, голубого, желтого и белого цветов [4, 6], причем сравнительно небольшая (10–20 нм) ширина полос излучения заведомо обеспечивает хорошую цветовую чистоту компонент при их возможном смешивании для получения цветного изображения. Наибольшей яркостью и светоотдачей из всех пленочных систем на основе $ZnS:LnF_3$ ($Ln = РЗЭ$), как выяснилось, обладает система $ZnS:TbF_3$ с зеленым цветом свечения.

В данной статье сообщается об изготовлении и исследовании основных светотехнических характеристик ТПЭЛ структур зеленого цвета свечения на основе $ZnS:TbF_3$ с двумя изолирующими слоями Y_2O_3 .

Экспериментальные образцы. Изготовление и условия исследования. Спектр излучения.

Схематическое изображение структуры изготовленных экспериментальных образцов показано на рис. 1. Образцы выполнены в виде матричных, как правило, герметизированных приборов с числом элементов 5×7 при размере элемента $3,5 \times 3,5 \text{ мм}^2$. Герметизация необходима для устранения вредного влияния влажной атмосферы в процессе проведения исследований. В том случае, когда исследовались негерметизированные образцы, последние помещались в откачиваемый объем.

Экспериментальные образцы изготавливались путем последовательного электроннолучевого испарения таблеток Y_2O_3 , $ZnS:TbF_3$ и Y_2O_3 на покрытую растром прозрачных проводящих полос SnO_2 стеклянную подложку в напылительной камере высоковакуумной установки. Задний электрод наносился резистивным испарением Al через специальный полосковый трафарет. В процессе формирования активного и изолирующих слоев контролировались температура подложки, текущие значения толщины и скоростей напыления, скорости испарения исходных веществ и степень разрежения в напылительной камере. Слои Y_2O_3 толщиной 0,2–0,4 мкм напылялись при температуре подложки $100\text{--}200^\circ\text{C}$ со скоростью до 600 \AA/мин. , а активный слой $ZnS:TbF_3$ толщиной 0,5–1 мкм наносился при температуре подложки около 250°C со скоростью до 3000 \AA/мин. Термооб-

работка в вакууме после нанесения активного слоя осуществлялась при температуре приблизительно 550°C в течение 1 часа.

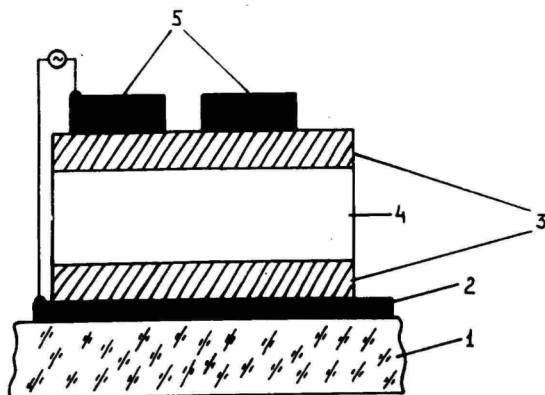


Рис. 1. Схематическое изображение ТПЭЛ структуры зеленого цвета свечения. 1 - стеклянная подложка, 2 - прозрачные электроды SnO_2 , 3 - изолирующие слои Y_2O_3 , 4 - активный слой $\text{ZnS}:\text{TbF}_3$, 5 - задние электроды Al .

Fig. 1 A green emission ACTFEL structure.
1 - glass substrate, 2 - transparent SnO_2 electrodes, 3 - insulating Y_2O_3 layers, 4 - $\text{ZnS}:\text{TbF}_3$ active layer, 5 - rear Al electrodes.

Исследование изготовленных образцов проводилось на измерительной установке, функциональная схема которой представлена на рис. 2.

Спектр излучения образцов построен по данным, полученным с помощью монохроматора и фотоэлектронного умножителя с регистрирующим прибором. Данные откорректированы в соответствии со спектральной кривой чувствительности фотоэлектронного умножителя.

Спектр излучения изготовленных структур показан на рис. 3. Он хорошо совпадает с приведенными в ранее опубликованных работах спектрами свечения системы $\text{ZnS}:\text{TbF}_3$. Максимум основной полосы излучения, обусловленный переходом ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, находится на длине волны около 545 нм, а полуширина этой полосы приблизительно равна 15 нм.

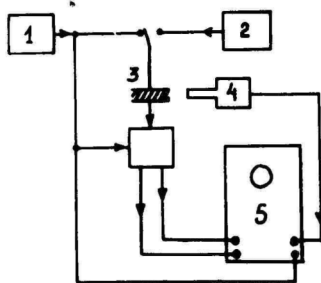


Рис. 2. Функциональная схема установки исследования яркости и токов ТПЭЛ структур. 1 - Генератор синусоидального напряжения, 2 - генератор биполярного импульсного напряжения, 3 - исследуемый образец ТПЭЛ структуры, 4 - фотометр, 5 - двухлучевой осциллограф с дифференциальными входами.

Fig. 2 The system for brightness and current investigation in ACFEL structures. 1 - the source of sine-wave voltage, 2 - the source of bipolar pulse voltages, 3 - ACFEL sample, 4 - photometer, 5 - oscilloscope.

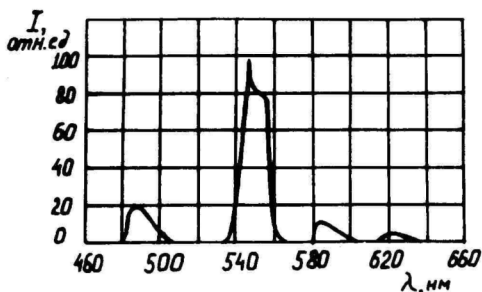


Рис. 3. Спектр излучения ТПЭЛ структуры на основе $ZnS:TbF_3$.

Fig. 3 The emission spectra of $ZnS:TbF_3$ ACFEL structure.

Интенсивность синей и оранжевой полос излучения составляет не более 30% интенсивности основной зеленой полосы, в результате чего визуально воспринимается практически только зеленая полоса, лежащая в области наибольшей спектральной чувствительности человеческого глаза.

Светотехнические параметры и характеристики
в режиме непрерывного возбуждения

Образцы продемонстрировали яркость свечения свыше 1000 кд/м^2 при непрерывном возбуждении синусоидальным напряжением на частоте 5 кГц. Коэффициент дискриминации по половинному напряжению составляет не менее 10^4 , что является надежным залогом отсутствия кросс-эффекта в матричных экранах на основе изготовленных структур.

Зависимость яркости от напряжения, построенная для синусоидального возбуждения в непрерывном режиме на частоте 5 кГц, представлена на рис. 4. Из этой зависимости видно, что свечение начинается с некоторого порогового напряжения, причем яркость начинает сразу резко возрастать. Высокая крутизна в начале кривой сохраняется при повышении напряжения до характерной точки излома, за которой проявляется тенденция к насыщению.

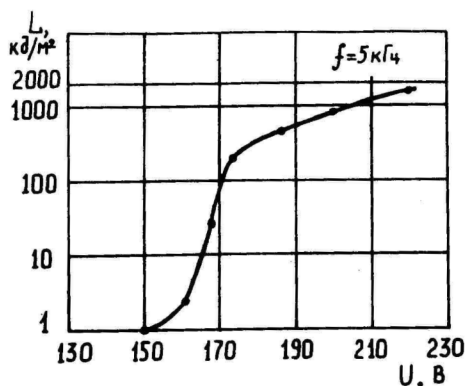


Рис. 4. Зависимость яркости от амплитуды возбуждающего синусоидального напряжения.

Fig. 4 Brightness vs. magnitude of sine-wave voltage.

На рис. 5 показана зависимость яркости от частоты непрерывно возбуждающего структуру синусоидального напряжения постоянной амплитуды для диапазона частот выше 1 кГц. Как видно, эта зависимость является сублинейной с показателем степени близким к единице, что обусловлено наложением волн яркости.

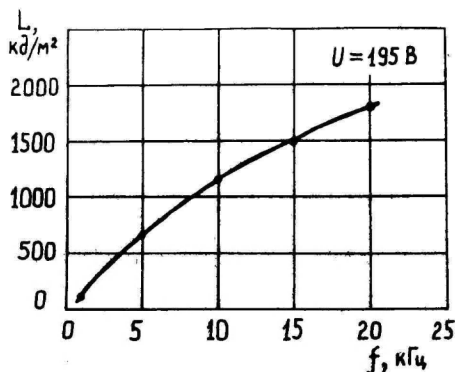


Рис. 5. Зависимость яркости от частоты возбуждающего синусоидального напряжения.

Fig. 5 Brightness vs. frequency of sine-wave voltage.

График зависимости яркости от амплитуды активного тока, протекающего в слое $ZnS:TeF_2$, и непосредственно ответственного за излучение, показан на рис. 6. Данная зависимость является прямо пропорциональной, причем коэффициент пропорциональности $K \cdot \eta_{\text{ак}}$ характеризует светоотдачу структуры, будучи приблизительно пропорциональным последней, так как излучаемый световой поток пропорционален измеряемой интегральной яркости, а активная мощность, потребляемая в слое ZnS , пропорциональна активному току и не зависит от напряжения на активном слое вследствие того, что во время протекания активного тока падение напряжения на активном слое фиксируется на постоянном уровне. При поиске оптимальной конструкции ТПЭЛ структур переменного тока коэффициент пропорциональности K можно принять за относительный критерий качества изготавливаемых образцов. Например, установлено,

что характерным значением K для близких к оптимальным ТПЭЛ структур переменного тока на основе $ZnS:Mn$ при непрерывном синусоидальном возбуждении на частоте 5 кГц является $8 \cdot 10^7$ кд/мА на единицу площади.

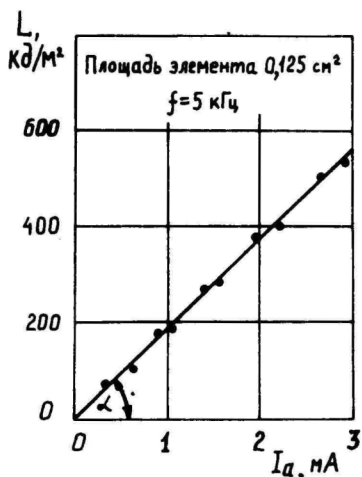


Рис. 6. Зависимость яркости от амплитуды активного тока при синусоидальном возбуждении. $\operatorname{tg} \alpha = K$ пропорционален светоотдаче.

Fig. 6 Brightness vs. magnitude of the active current under sine-wave excitation. $\operatorname{tg} \alpha = K$ is proportional to the emission efficiency.

Как можно вычислить по данным рис. 6, при тех же условиях возбуждения значение K для ТПЭЛ структуры на основе $ZnS: TbF_3$ составляет около $1,7 \cdot 10^7$ кд/мА. Это означает, что светоотдача изготовленных ТПЭЛ структур на основе $ZnS: TbF_3$ приблизительно в пять раз меньше светоотдачи оптимальных по конструкции ТПЭЛ структур на основе $ZnS:Mn$.

Предварительное старение

Известно, что необходимой предпосылкой продолжительного срока службы ТПЭЛ приборов переменного тока на основе $ZnS:Mn$ является прежде всего стабильность самих структур $ZnS:Mn$ с двумя изолирующими слоями [1]. Характерным показателем этой стабильности служит факт сходимости амплитуды возбуждающего напряжения, обеспечивающего некоторую постоянную яркость свечения, в процессе предварительного

старения к предельному значению, которое затем не изменяется в течение длительного времени наработки прибора.

До сих пор в литературе отсутствовали какие-либо определенные сведения о поведении ТПЭЛ структур на основе $ZnS: TbF_3$ в процессе предварительного старения. Для выяснения принципиальной возможности создания ТПЭЛ приборов на основе $ZnS: TbF_3$, обладающих внутренней стабильностью и продолжительным сроком службы, проведено исследование изменения яркости и возбуждающего напряжения герметизированных образцов изготовленных структур в процессе предварительного старения.

При непрерывном возбуждении образцов синусоидальным напряжением на частоте 5 кГц устанавливалось значение яркости 500 кд/м^2 . С течением времени яркость уменьшалась. Через каждые два часа производилась установка яркости на начальный уровень и измерялась добавка к амплитуде возбуждающего напряжения. После 60 часов такой процедуры яркость стабилизировалась и более не уменьшалась.

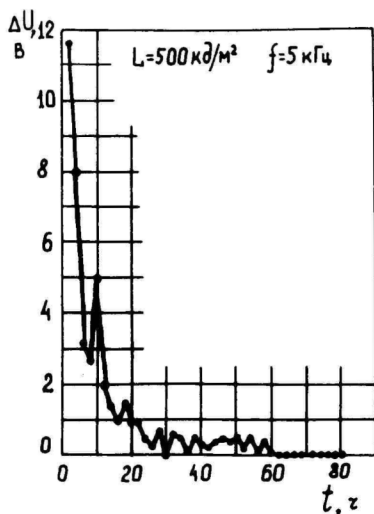


Рис. 7. Зависимость добавки к возбуждающему напряжению от времени наработки при предварительном старении. Синусоидальное возбуждение на частоте 5 кГц.

Fig. 7 The time chart of the pre-aging process.

График изменения добавки ΔU к амплитуде возбуждающего напряжения с течением времени процесса предварительного старения для одного из экспериментальных образцов показан на рис. 7. Из этого графика очевидна сходимость амплитуды возбуждающего напряжения и, следовательно, внутренняя стабильность изготовленных ТПЭЛ структур на основе $ZnS : TbF_3$ с двумя изолирующими слоями Y_2O_3 .

Некоторые характеристики импульсного возбуждения

Полученные значения яркости изготовленных ТПЭЛ структур на основе $ZnS : TbF_3$ в режиме непрерывного возбуждения давали основания надеяться на перспективность применения этих структур в приборах с мультиплексным режимом возбуждения, например, в матричных ТПЭЛ экранах. Для экспериментальной проверки и предварительной оценки возможности такого применения рассматриваемых структур исследованы зависимости яркости от амплитуды и частоты возбуждающего импульсного напряжения с большой скважностью, а также измерены параметры послесвечения.

Времена спада волн яркости до уровней 50% и 10% составляют 400 мкс и 1,1 мс соответственно. Такое относительно длительное послесвечение является хорошей предпосылкой для получения удовлетворительной интегральной яркости в мультиплексном режиме с большой скважностью.

График зависимости яркости от амплитуды возбуждающего биполярного импульсного напряжения частотой 50 Гц показан на рис. 8. Зависимость имеет ярко выраженный пороговый характер. Это гарантирует отсутствие кросс-эффекта в матричном экране с рассматриваемой структурой. При напряжениях выше порога зависимость следует сублинейному закону, а динамический диапазон по напряжению составляет не менее 60 В, что удобно для осуществления амплитудной модуляции градиций яркости полутонного изображения. Несмотря на все перечисленные достоинства, полученные абсолютные значения яркости на частоте 50 Гц недостаточны во многих случаях для матричных экранов универсальных устройств воспроизведения информации. Повышение яркости удалось обеспечить за счет повышения частоты возбуждающего импульсного напряжения при одновременном уменьшении длительности импульсов.

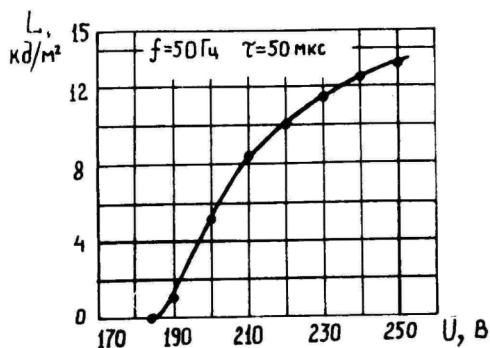


Рис. 8. Зависимость яркости от амплитуды возбуждающего биполярного импульсного напряжения.

Fig. 8 Brightness vs. magnitude of the exciting bipolar pulse.

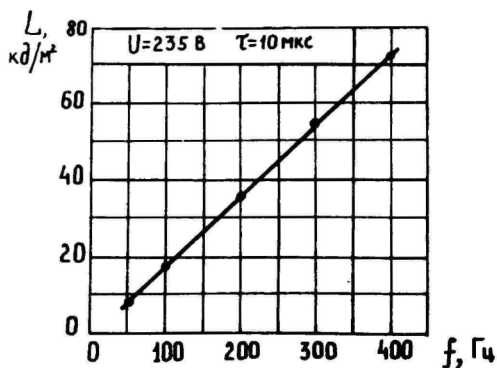


Рис. 9. Зависимость яркости от частоты возбуждающего биполярного импульсного напряжения.

Fig. 9 Brightness vs. frequency of the exciting bipolar pulse.

На рис. 9 показана зависимость яркости от частоты возбуждающего биполярного импульсного напряжения, из которой видно, что при использовании импульсов напряжения длительностью 10 мкс на частотах 300–400 Гц можно получить значения яркости 50–70 кд/м², что при условии обеспечения рассматриваемыми структурами высокого контраста изображения является приемлемым для матричных экранов устройств отображения цифро-буквенной и графической информации. Сама час-

тотная зависимость яркости линейна приблизительно до 1 кГц, что обусловлено простым увеличением числа вспышек в единицу времени при отсутствии наложения волн яркости.

Заклучение

Изготовлены ТПЭЛ структуры переменного тока на основе $ZnS: TbF_3$ с двумя изолирующими слоями $\frac{1}{2}O_3$, обладающие зеленым цветом свечения. В режиме непрерывного возбуждения на частоте 5 кГц получена яркость свыше 1000 кд/м². Спектр излучения аналогичен спектру структур, о которых сообщалось ранее [3-5].

Зависимость яркости от амплитуды напряжения при непрерывном возбуждении имеет пороговый характер, что обеспечивает значение коэффициента дискриминации не менее 10^4 . При напряжении выше порога крутое возрастание яркости сменяется тенденцией к насыщению.

Зависимость яркости от частоты в области частот выше 1 кГц сублинейна с показателем степени близким к единице, что обусловлено наложением волн яркости с относительно длительным послесвечением (более 1 мс).

Впервые полученные данные по предварительному старению ТПЭЛ структур переменного тока на основе $ZnS: TbF_3$ с двумя изолирующими слоями указывают на внутреннюю стабильность этих структур.

Пороговая зависимость яркости от амплитуды возбуждающего биполярного импульсного напряжения имеет плавный сублинейный характер при напряжениях выше порога.

Зависимость яркости от частоты возбуждающего биполярного импульсного напряжения линейна в пределах отсутствия наложения волн яркости.

Анализ полученных характеристик яркости при возбуждении биполярным импульсным напряжением показывает, что изготовленные структуры пригодны для построения матричных экранов с числом строк до 240, обладающих яркостью 50-70 кд/м² в мультиплексном режиме возбуждения при частоте кадров 300-400 Гц, при этом возможно получение полутонного изображения путем амплитудной модуляции яркости.

Литература

1. Inoguchi T. and Mito S.-In: Topics of Applied Physics, vol. 17: Electroluminescence. Springer-Verlag, 1977, p. 198.
2. Suntola T.-Proc. SID 1982 Internat. Symp., Session S-2, p. 2-1 - 2-30.
3. Kahng D. -Appl. Phys. Lett., 1968, vol.13, N 6, p. 210-212.
4. Chase E.W., Hepplewhite R.T., Krupka D.C. and Kahng D. - J. Appl. Phys., 1969, vol.40, N 6, p. 2512-2519.
5. Okamoto K. and Hamakawa Y. -Appl. Phys. Lett., 1979, vol. 35, N 7, p. 508-511.
6. Yoshida M., Tanaka K., Taniguchi K., Yamashita Y, Kaki-hara K. and Inoguchi T. -Digest of SID 1980 Internat. Symp., p. 106-107.

ELECTROLUMINESCENCE OF ZnS:TbF_3 ACTFEL STRUCTURES WITH Y_2O_3 DOUBLE INSULATING

M. Rodkin

S u m m a r y

Experimental samples of Y_2O_3 double insulating ZnS:TbF_3 alternating current thin film electroluminescent (ACTFEL) structures with green emission are prepared. Under 5 kcps continuous excitation the brightness of over $1,000 \text{ cd/m}^2$ is typically obtained. The half-voltage discrimination ratio is more than 10^4 due to the threshold brightness-voltage characteristic. The high steepness of this characteristic decreases and the curve tends to saturation with increasing voltage. In the region $f=1$ kcps the brightness-frequency dependence becomes sublinear due to luminance waveform interlacing. The brightness-active current dependence is linear. It was estimated that the efficiency of prepared structures is approximately 5 times lower than that of optimal ZnS:Mn structures with the same insulating.

The originally studied behaviour of ZnS:TbF_3 ACTFEL structures during the pre-ageing process points to the inherent stability of these structures.

The basic characteristics of brightness under pulse excitation are investigated. The threshold brightness-voltage characteristic is suitable for gray scale producing.

The brightness-frequency dependence is linear up to 400 cps at least.

The analysis of the results shows that the prepared green emission structures are suitable for matrix panels with up to 240 lines. The brightness of these panels will be as high as $50-70 \text{ cd/m}^2$ under 300-400 cps pulse excitation.

ИЗЛУЧЕНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ $ZnS:Mn$ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ИМПУЛЬСНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ

М. А. Родкин, М.А. Войханский

Исследованы основные характеристики желто-оранжевого излучения тонкопленочных электролюминесцентных структур на основе $ZnS:Mn$ с двумя изолирующими слоями Y_2O_3 при возбуждении разнополярными раздвинутыми импульсами напряжения. Определены потенциальные возможности построения матричных экранов на базе исследованных структур. На основании полученных данных произведена оценка целесообразности использования различных видов модуляции яркости для получения полутонкового изображения.

Тонкопленочные электролюминесцентные (ТПЭЛ) структуры переменного тока желто-оранжевого цвета свечения на основе $ZnS:Mn$ с двумя изолирующими слоями представляют несомненный интерес для разработчиков плоских матричных экранов большой информационной емкости. Это обусловлено такими свойствами указанных структур, как пороговый характер зависимости яркости от возбуждающего напряжения и высокая внутренняя стабильность, которые являются основой для получения высокого контраста изображения и продолжительного срока службы матричных экранов. Кроме того, высокие значения мгновенной яркости и длительное послесвечение таких структур являются необходимыми предпосылками для получения удовлетворительных уровней интегральной яркости матричных экранов с большим (несколько сотен) числом строк. Мультиплексный режим построчного сканирования импульсным напряжением с большой скважностью является естественным техническим решением при разработке схем управления таким матричным экраном.

В данной работе излагаются результаты экспериментального исследования излучения тонкопленочных электролюминесцентных структур переменного тока на основе $ZnS:Mn$ при возбуждении разнополярными импульсами напряжения с большой скважностью, проведенного с целью определения особенностей построения мультиплексных схем управления матричными экра-

нами и значений интегральной яркости, которые могут быть обеспечены в рамках исследованных режимов возбуждения.

Изготовление и условия исследования экспериментальных образцов

Образцы исследованных структур изготавливались путем последовательного нанесения на покрытую прозрачной проводящей пленкой SnO_2 стеклянную подложку тонкопленочных слоев Y_2O_3 , ZnS:Mn , Y_2O_3 и Al . Все слои за исключением Al формировались на подогретой подложке электроннолучевым испарением спеченных таблеток в напылительной камере высоковакуумной установки. В процессе напыления слоев Y_2O_3 и ZnS:Mn оптически контролировалось текущее значение толщины и поддерживались зафиксированные на установленных уровнях температура подложки, скорость испарения исходных веществ и степень разрежения. Мозаичные электроды Al наносились в вакууме с помощью резистивного испарителя.

С целью устранения влияния влажной атмосферы исследуемые образцы помещались в откачиваемый объем, снабженный вакуумноплотными электрическими и оптическими вводами. Возбуждающее напряжение подавалось на образец после откачки этого объема. В процессе исследований варьировались параметры возбуждающего напряжения и при этом изучались осциллограммы волн яркости, поступающие с откалиброванного фотометра, а также измерялись интегральная яркость L , амплитуды волн яркости B , параметры послесвечения.

Временная диаграмма возбуждающего напряжения и соответствующих волн яркости излучения ТПЭЛ структуры представлена на рис. I. В процессе исследования осуществлялось независимое варьирование всех параметров возбуждающего напряжения: частоты следования f , амплитуды U , длительности первого (положительного) импульса напряжения τ_1 , длительности второго (отрицательного) импульса напряжения τ_2 , длительности задержки τ_3 второго импульса относительно переднего первого, а также добавка к амплитуде первого импульса ΔU . Очевидно, что показанное на рис. I возбуждающее напряжение является наиболее общим разнополярным двухимпульсным напряжением, которое позволяет получить, по-видимому, все частные варианты путем фиксации соответствующих параметров.

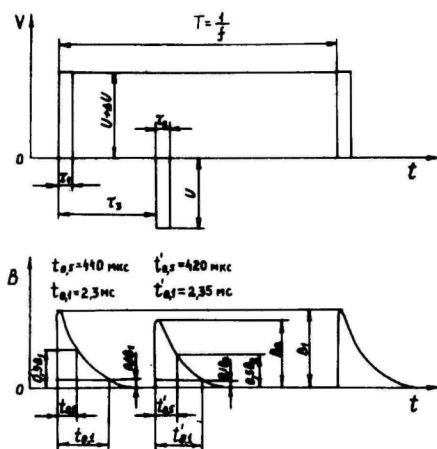


Рис. 1. Временная диаграмма напряжения и яркости при возбуждении двумя разнополярными раздвинутыми импульсами.

Fig. 1 Time chart of voltage and luminance under bipolar shifted pulse excitation.

В процессе проведения исследований параметры возбуждающего напряжения варьировались именно в таких диапазонах, которые представляют реальный интерес при разработке схем управления матричными экранами большой информационной емкости.

Результаты

Измеренные для обеих волн яркости параметры послесвечения указаны на рис. 1, где $t_{0,5}$ представляет собой время спада мгновенной яркости до уровня $0,5B$, а $t_{0,1}$ - время спада до уровня $0,1B$ (здесь B - амплитуда волны яркости в относительных единицах). При варьировании параметров возбуждающего напряжения параметры послесвечения не изменяются, так как они являются главным образом функцией концентрации Mn в слое ZnS . При $\tau_3 < t_{0,1}$ и $\tau_3 > \frac{1}{f} - t_{0,1}$ наблюдается наложение второй волны яркости на первую и первой на вторую соответственно. Это вызывает как бы возраст-

тание амплитуды наложившейся волны яркости за счет "хвоста" предыдущей.

Зависимость интегральной яркости L , а также амплитуд волн яркости B_1 и B_2 от длительности задержки τ_3 второго (отрицательного) импульса возбуждающего напряжения представлены соответственно на рис. 2а и рис. 2б.

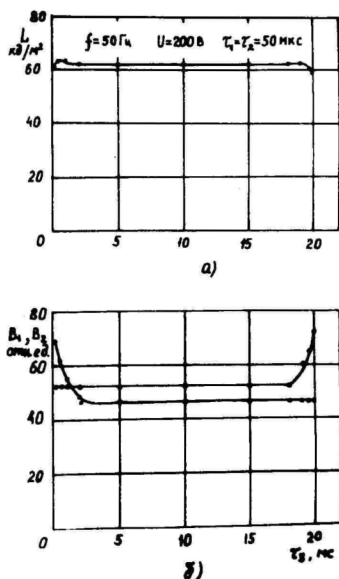


Рис. 2. Зависимость интегральной яркости (а) и амплитуд волн яркости (б) от длительности задержки второго возбуждающего импульса напряжения.

Fig. 2 Brightness (a) and luminance (б) waveform magnitudes vs. second pulse time delay.

Из графика на рис. 2а видно, что интегральная яркость фактически не зависит от времени задержки между возбуждающими импульсами. Дополнительное исследование поведения яркости в области низких частот $f = 1$ Гц показало, что яркость остается постоянной по крайней мере для $\tau_3 < 100$ мс. Из этого следует, что, используя разнополярные раздвинутые по времени импульсы, например, в качестве строчного сканирующего напряжения, можно осуществлять поочередную адресацию строк экрана импульсами только одной полярности, а импульс

противоположной полярности подавать на все строки одновременно в конце цикла сканирования (кадра). Этот прием дает возможность вдвое сократить время адресации строки, что позволит соответственно вдвое увеличить число строк экрана по сравнению с тем случаем, когда при адресации строк используют непосредственно следующие друг за другом импульсы напряжения разных полярностей. На рис. 2б видно, что при отсутствии наложения волн яркости их амплитуды также не зависят от τ_3 . С другой стороны, в области наложения некоторое возрастание амплитуды последующей волны яркости компенсируется уменьшением суммарной длительности послесвечения обеих волн. Такое поведение волн яркости является непосредственной причиной отсутствия зависимости интегральной яркости от длительности задержки между возбуждающими разнополярными импульсами напряжения. Причина постоянства амплитуд волн яркости при варьировании τ_3 , по-видимому, заключается в сохранении напряженности поля внутренней поляризации $[I]$, устанавливаемого импульсом возбуждающего напряжения, в течение по крайней мере 100 мс после короткого замыкания электродов в данных структурах.

Зависимость интегральной яркости L от амплитуд U возбуждающего импульсного напряжения ($\Delta U = 0$) показана на рис. 3.

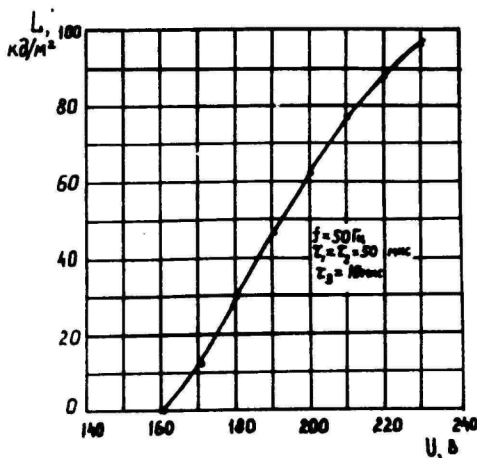


Рис. 3. Зависимость интегральной яркости от амплитуды возбуждающего напряжения.

Fig. 3 Brightness vs. pulse magnitude.

Имея ярко выраженный пороговый характер, эта зависимость при напряжениях выше порога близка к линейной с крутизной $\varepsilon \approx 1,5 \text{ кд/м}^2 \cdot \text{В}$. С точки зрения реализации воспроизведения многоградационного по яркости изображения такая модуляционная характеристика представляется близкой к идеальной, так как, гарантируя отсутствие кросс-эффекта, обеспечивает широкий практически линейный динамический диапазон модуляции яркости при варьировании амплитуды возбуждающего напряжения в пределах 60–80 В. Максимальное значение интегральной яркости при этом, как видно из рис. 3, составляет около 100 кд/м^2 , что лишь незначительно уступает яркости черно-белых телевизионных приемников на ЭЛТ (150 кд/м^2). Однако необходимо заметить, что реализация амплитудно-импульсной модуляции яркости в матричных экранах именно в виде одинакового варьирования обеих амплитуд возбуждающих разнополярных импульсов напряжения вступает в противоречие с описанным выше приемом поочередного сканирования строк однополярными импульсами с последующей подачей в конце цикла сканирования на все строки одновременно импульса напряжения противоположной полярности, ибо последний должен быть одинаковым по амплитуде и длительности для всех строк. Для разрешения этого противоречия исследовано поведение яркости при возбуждении импульсами неравной амплитуды.

В режиме возбуждения двумя разнополярными импульсами с разными амплитудами подразумевается фиксация амплитуды одного (например, второго) импульса напряжения, в то время как амплитуда другого (в данном случае первого) импульса напряжения подлежит варьированию с целью получения различных градаций яркости. В этом случае удобно рассматривать амплитуду первого (модулирующего) импульса U_1 в виде $U_1 = U + \Delta U$, где U – фиксированная амплитуда второго импульса возбуждающего напряжения, обеспечивающая компенсацию порога вольт-яркостной характеристики, а ΔU – модуляционная добавка. На рис. 4 построен график зависимости интегральной яркости L от модуляционной добавки ΔU . В отраженном на рис. 4 варианте возбуждения двумя разнополярными импульсами напряжения разной амплитуды параметр U выбран так, что для модуляции яркости во всем динамическом диапазоне добавка ΔU должна принимать значения от $-\Delta U_{\text{max}}$ (-35 В) до $+\Delta U_{\text{max}}$ ($+35 \text{ В}$), хотя можно зафиксировать U и таким образом, что ΔU будет знакопостоянной величиной. Как видно из рис. 4, полученная характеристика является

практически линейной с крутизной $S \approx 1,2 \text{ кд/м}^2 \cdot \text{В}$, а граничные значения яркости составляют $L_{\min} = 0$ и $L_{\max} = 84 \text{ кд/м}^2$.

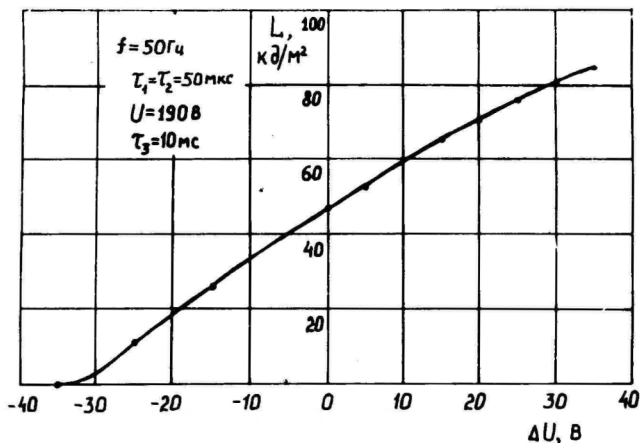


Рис. 4. Зависимость интегральной яркости от модуляционной добавки при возбуждении двумя разнополярными раздвинутыми импульсами напряжения неравной амплитуды.

Fig. 4 The dependence of brightness on the difference between the first and the second pulse magnitude.

Сравнение рис. 3 и рис. 4 показывает, что при использовании модуляции яркости амплитудой только одного из двух разнополярных импульсов удается сохранить общий порогово-линейный характер модуляционной характеристики. Уменьшение крутизны характеристики и, следовательно, абсолютных значений яркости, соответствующих одинаковым абсолютным значениям прикладываемого к структуре напряжения первого (модулирующего) импульса, составляет не более 20%.

С целью выяснения целесообразности использования широтно-импульсной модуляции яркости в матричных экранах на базе рассматриваемых структур исследованы два варианта зависимости интегральной яркости от длительности возбуждающих импульсов напряжения. В первом варианте длительность второго (отрицательного) импульса остается постоянной, а во втором, оставаясь равными друг другу, меняются длительности обоих импульсов. График полученной зависимости представлен на рис.5.

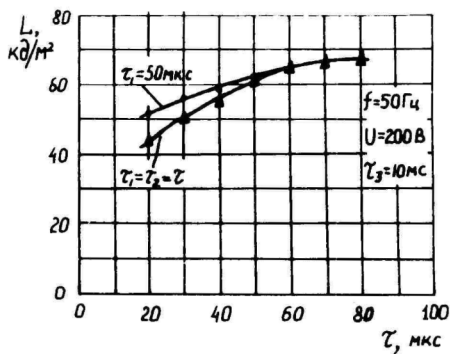


Рис. 5. Зависимость интегральной яркости от длительности возбуждающих импульсов.

Fig. 5 Brightness vs. pulse width.

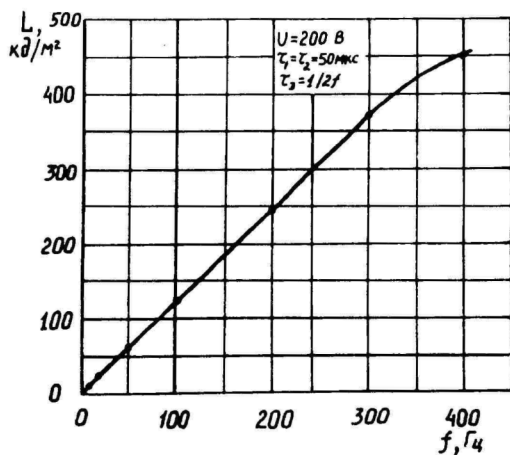


Рис. 6. Зависимость интегральной яркости от частоты возбуждающего импульсного напряжения.

Fig. 6 Brightness vs. frequency.

Эта зависимость в обоих вариантах проявляет тенденцию к насыщению, начиная с 30 мкс. Наблюдения показали, что длительности импульса менее 15 мкс недостаточно для получения удовлетворительно равномерного свечения излучающего элемента. В то же время, как видно из рис. 5, динамический диапазон изменения яркости при варьировании длительности импульсов возбуждающего напряжения в меньшую сторону явно недостаточен для получения полной гаммы градаций полутонного изображения, что позволяет сделать вывод о неперспективности применения широтно-импульсной модуляции.

Результаты исследования частотной характеристики интегральной яркости показаны на рис. 6. Как и следовало ожидать, при повышении частоты возбуждающего напряжения до 300 Гц происходит линейное возрастание интегральной яркости, обусловленное увеличением числа независимых вспышек яркости в единицу времени. При частотах выше 300 Гц зависимость яркости от частоты становится сублинейной за счет наложения последующих волн яркости на предыдущие.

Выводы

Экспериментально определены закономерности излучения тонкопленочных электролюминесцентных структур переменного тока на основе $ZnS:Mn$ с двумя изолирующими слоями Y_2O_3 при возбуждении двумя раздвинутыми во времени разнополярными импульсами напряжения.

а) Вследствие сохранения внутренней остаточной поляризации в структурах яркость не зависит от длительности задержки между двумя последовательными импульсами возбуждающего напряжения по крайней мере до 100 мс.

б) Пороговая характеристика зависимости яркости от амплитуды возбуждающего напряжения практически линейна для напряжений выше порога. Характерная крутизна этой характеристики составляет $1,5 \text{ кд/м}^2 \cdot \text{В}$ на частоте 50 Гц.

в) Характеристика амплитудно-импульсной модуляции при варьировании амплитуды только одного из двух возбуждающих разнополярных импульсов напряжения также является приблизительно порогово-линейной, причем крутизна в этом случае уменьшается не более чем на 20% по сравнению с характеристикой амплитудно-импульсной модуляции с одинаковым варьированием амплитуд обоих импульсов возбуждающего напряжения.

г) Зависимость яркости от длительности импульсов возбуждающего напряжения незначительна.

д) Зависимость яркости от частоты возбуждающего импульсного напряжения линейна в пределах отсутствия наложения волн яркости.

е) Анализ полученных характеристик показывает, что при условии положительного решения на освещенных в данной работе задач конструкторского, технологического и схематехнического плана существует принципиальная возможность построения на основе исследованных структур матричного экрана с числом строк до 650, имеющего яркость до 60 кд/м^2 при частоте кадров 50 Гц и пригодного для воспроизведения многоградационного изображения. При этом адресация строк должна производиться поочередно однополярными импульсами, синхронная сравнительно низковольтная модуляция яркости должна осуществляться по столбцам, а импульс напряжения противоположной полярности должен подаваться, например, на все строки экрана одновременно в конце кадра.

Литература

1. Inoguchi T. et al. - Digest of SID 1974 Internat. Symp., p.84-85.

LIGHT EMISSION CHARACTERISTICS OF ZnS:Mn ACTFEL STRUCTURES UNDER PULSE EXCITATION

M. Rodkin, M. Voiyhanski

S u m m a r y

Bipolar shifted pulses with low duty cycle were used to excite ZnS:Mn ACTFEL (alternating current thin film electroluminescent) structures with a pair of Y_2O_3 insulating layers. The luminance dependences on magnitude, second pulse delay, pulse width and frequency are investigated. The brightness remains constant with second pulse delay change up to 100 ms at least. The luminance increases almost li-

nearly with pulse magnitudes above the threshold. The typical voltage margin 60-80 V and the highest luminance level about 100 cd/m^2 were defined for frequency 50 cps and pulse width 30-60 $\mu \text{ s}$. There exists only a weak dependence of luminance on the pulse width. The luminance increases linearly with frequency up to 300 cps where the interlacing of luminance waveforms begins.

In addition the luminance behaviour under pulse excitation with different magnitudes of the first and the second pulse is investigated. The difference in luminance for equal and nonequal magnitudes of the exciting pulses is less than 20%. Thus the unipolar scanning of the matrix panel lines with only one refreshing pulse of opposite polarity for all the panel is possible.

The basic ideas for a control system of the matrix panel using the investigated structure fabrication are proposed.

The analysis of the results demonstrates that on the basis of investigated structures the TV matrix panel with up to 650 lines and maximal luminance level of about 60 cd/m^2 is principally possible.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО КОНДЕНСАТОРА

Л.Д. Матизен, И.-В.О. Тальвисте, Э.К. Тальвисте,
А.-А.А. Таммик

Разработана методика однозначного определения параметров трехэлементного эквивалента ЭЛК. На его основе получена вольт-амперная характеристика активных областей ЭЛК, а также зависимость падающей на активные области доли напряжения возбуждения, плотности активного тока, квантового выхода, временной постоянной и суммарного заряда в барьерных областях люминофора.

Из известных к настоящему времени электролюминесцирующих систем наибольшей эффективностью обладают те, в которых электролюминофор отделен от электродов диэлектрической прослойкой. Это порошковые и пленочные электролюминесцентные конденсаторы (ЭЛК). Квантовый выход последних может превышать $0,1 [1]$. В светодиодных структурах на ZnS , работающих на постоянном токе, это значение редко достигает величины $10^{-3} [2 - 4]$.

Наличие диэлектрической прослойки маскирует взаимосвязь между яркостью и током через излучающие области в ЭЛК. Для установления этой связи предложен и исследован ряд эквивалентных схем. В [5] показано, что электрические свойства порошковых ЭЛК удовлетворительно описываются трехэлементной эквивалентной схемой типа приведенного на рис. 1. Элементы этой схемы имеют определенный физический смысл. Последовательная емкость C_s соответствует емкости диэлектрических прослоек и пассивной (несветящейся) части электролюминофора. Емкость C_p и сопротивление потерь R являются усредненными величинами для активной области электролюминофора. Отклонения мгновенных значений нелинейных параметров от средних ($\Delta C_p(t)$, $\Delta R(t)$) отображены на схеме рис. 1 генератором напряжения. В [1,6] трехэлементная схема признана пригодной для пленочных ЭЛК.

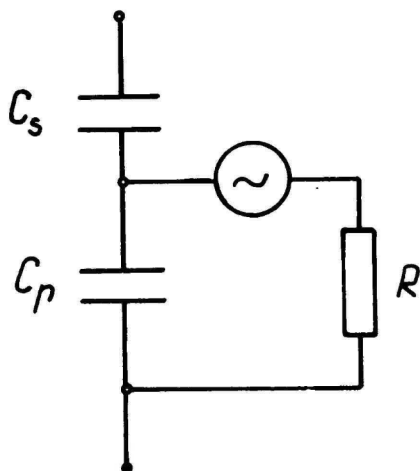


Рис. 1. Трехэлементная эквивалентная схема ЭЛК.

Fig. 1 Three-element equivalent scheme of ELC.

В [6] показано, что $\Delta C_p(t)$ и $\Delta R(t)$ суть малые величины и для пленочных ЭЛК, так что в первом приближении влияние генератора напряжения на работу схемы рис. 1 можно исключить.

Следующее осложнение в применении трехэлементного эквивалента ЭЛК связано с тем, что измерениями при помощи моста переменного тока (типа рис. 2а) или другими, равноценными этому методами можно определить только два усредненных параметра ЭЛК.

Для однозначного определения значений трех элементов требуются дополнительные независимые измерения.

В настоящей работе с этой целью применен способ определения последовательной емкости ЭЛК экстраполяцией равнояркостных линий, разработанный в [7]. Способ заключается в снятии зависимости приложенного к схеме рис. 2б напряжения U от величины внешней емкости, соединенного последовательно с ЭЛК при постоянной яркости последнего. Распределение напряжения в схеме при двух, мало отличающихся друг от друга яркостях может быть записано:

$$U(1) = I_1 Z_C + I_1 Z_{\text{элк}} + U_{\text{т}} \quad (\text{при } B = \text{const} (1)), \quad (1)$$

$$U(2) = I_2 Z_C + I_2 Z_{\text{элк}} + U_{\text{т}} + \Delta U_{\text{т}} \quad (\text{при } B + \Delta B = \text{const} (2)). \quad (2)$$

Здесь $Z_C = \frac{1}{\omega C}$ - емкостное сопротивление внешнего конденсатора C , $Z_{\text{элк}} = \frac{1}{\omega C_1}$ - последовательное емкостное сопротивление ЭЛК, I_1 и I_2 - токи в цепи при напряжениях на активной (барьерной) области люминофора $U_{\text{т}}$ и $U_{\text{т}} + \Delta U_{\text{т}}$, которые являются постоянными величинами при постоянных яркостях B и $B + \Delta B$ соответственно.

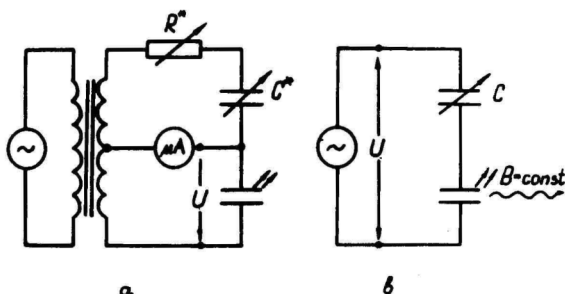


Рис. 2. Схемы для измерения электрических характеристик ЭЛК. а - мост переменного тока с селективным индикатором баланса по току (μA), б - схема определения последовательной емкости ЭЛК экстраполяцией равнояркостных линий.

Fig. 2. Schemes for measuring the electrical characteristics of ELC. а - a.c. bridge with a selective current balance indicator (μA), б - a scheme for determining the series capacitance of ELC by means of extrapolation of isoluminant lines.

Уравнения (I) суть линии прямых в координатах $U \div \frac{1}{\omega C}$ (равнояркостные линии). Для координат точки пересечения двух равнояркостных линий (U_{12} и $(\frac{1}{\omega C})_{12}$) имеем по (I) при условии $\Delta U_{\Gamma} \rightarrow 0$:

$$U_{12} = U_{\Gamma} - I_{\Gamma} \frac{\Delta U_{\Gamma}}{\Delta \Gamma}. \quad (2a)$$

$$\frac{1}{\omega C_{12}} = - \frac{1}{\omega Z_{\text{ЭЛК}}} - \frac{\Delta U_{\Gamma}}{\Delta \Gamma}. \quad (2б)$$

Знак минус в (2б) означает, что емкость выражается как результат экстраполяции равнояркостных линий. Поэтому определение параметров линий должно быть произведено с высокой точностью. В настоящей работе применена методика снятия равнояркостных линий, описанная в [7] с видеоизмененным способом контроля за постоянством яркости в ходе снятия данной равнояркостной линии. Здесь это осуществлялось фотоэлектрическим способом. Одновременно с излучением ЭЛК на фотокатод ф.э.у. (ФЭУ-39) направлялось излучение опорного светодиода (АЛ 102В), питаемого пульсирующим с удвоенной частотой возбуждения ЭЛК током стабилизированной амплитуды, находящимся в противофазе с основной гармоникой фототока ф.э.у. от волн яркости ЭЛК.

Уровень яркости ЭЛК установился по минимуму на выходе селективного усилителя суммарного фототока (У2-8), настроенного на удвоенную частоту возбуждения ЭЛК. Для минимума легко достигается уровень - 60дБ по отношению к сигналу от опорного светодиода, т.е. установка уровня яркости относительно светодиода производится с точностью порядка 0,1%. Подбор внешних емкостей и определение амплитуды переменного напряжения средствами класса 0,1 обеспечивали воспроизводимость в определении C_1 не хуже 0,5%, что не является метрологическим пределом метода.

Пример зависимости определенной таким образом емкости C_1 от величины возбуждающего напряжения U для ЭЛК с электролюминофором ЭЛС-510 типичной конструкции представлен на рис. 3. (кривая I). Измерения проведены на частоте 1 кГц. Оказывается, что нелинейность C_1 весьма мала, не более нескольких процентов. При этом C_1 проходит через минимум на низких значениях U ($U_{\text{min}} \approx 50$ В для ЭЛК данного типа) (см. также [7]), а в области высоких напряжений растет.

Наряду с C_1 на рис. 3 приведены зависимости от напря-

жения эффективной емкости C^* (кривая 2) и последовательного сопротивления потерь R^* того же образца, определенные по методу [8] на мосту переменного тока (по схеме рис. 2а) с селективным нуль-индикатором, настроенным на частоту возбуждающего напряжения. Эти зависимости являются типичными, монотонно возрастающими функциями U (рис. 3, кривые 2 и 3).

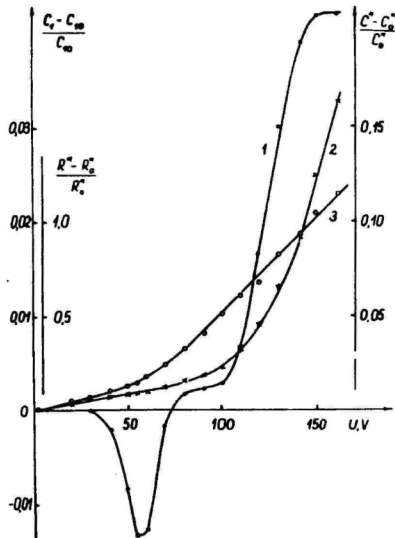


Рис. 3. Зависимость относительного изменения параметров ЭЛК с напряжением возбуждения U . 1 - последовательная емкость C_1 , 2 - эффективная емкость C^* , 3 - сопротивление потерь R^* .

Fig. 3 The dependence of relative increments of parameters of ELC on excitation voltage U . 1 - series capacitance C_1 , 2 - effective capacitance C^* , 3 - loss resistance R^* .

Эффективная емкость C^* и последовательное сопротивление потерь R^* трехэлементной схемы рис. 1 выражаются через значения ее элементов C_2 , C_p , R посредством

следующих соотношений.

$$C^* = C_3 \frac{1 + \omega^2 R^2 C_P^2}{1 + \omega^2 R^2 C_P (C_P + C_3)}. \quad (3)$$

$$R^* = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C_P^2}. \quad (4)$$

C_1 , по смыслу является емкостной составляющей импеданса ЭЛК, обеспечивающей постоянную яркость, т.е. постоянное значение U_{ν} . В трехэлементной эквивалентной схеме (рис. I) C_1 определяется единственным возможным образом как емкость последовательно соединенных C_2 и C_P , т.е.

$$\frac{1}{C_1} = \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_P}. \quad (5)$$

Из соотношений (3) - (5) можно однозначно определить значения элементов трехэлементной эквивалентной схемы по измеренным значениям C_1 , C^* и R^* :

$$C_2 = C^* \frac{C^* - C_1}{C^* - C_1 - \omega^2 R^{*2} C_1 C^{*2}}, \quad (6)$$

$$R = R^* + \frac{\left(\frac{C_2}{C^*} - 1\right)^2}{\omega^2 R^{*2} C_2^2}, \quad (7)$$

$$C_P = \frac{\frac{C_2}{C^*} - 1}{\omega^2 R R^* C_2}. \quad (8)$$

Результат пересчета данных рис. 3 по формулам (6) - (8) представлен на рис. 4. Оказывается, что последовательная емкость C_2 (кривая 1) и сопротивление R (кривая 2) увеличивается с ростом возбуждающего напряжения, а параллельная емкость C_P (кривая 3) уменьшается. Итак, поведение R и C_P является типичным для расширяющегося

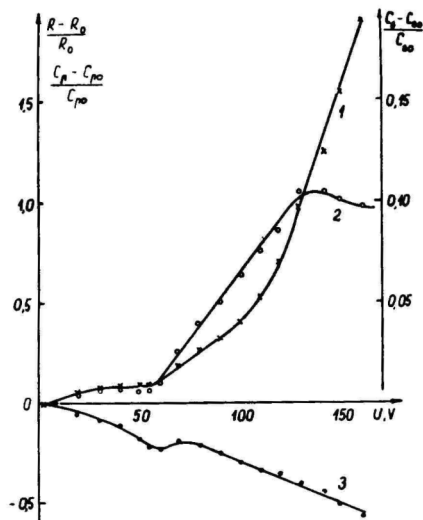


Рис. 4. Зависимость от напряжения возбуждения U относительного изменения параметров трехэлементного эквивалента ЭЛК, рассчитанных на основе данных рис. 3 по формулам (6) - (8): 1 - C_s , 2 - R , 3 - C_p .

Fig. 4 The dependence of relative increments of the parameters of three-element equivalent scheme of ELC on excitation voltage U , calculated using the data of Fig. 3 according the formulae (6) - (8): 1 - C_s , 2 - R , 3 - C_p .

с ростом приложенного напряжения барьера [9]. Примечательно, что C_A , представляющая собой емкость пассивных областей ЭЛК, значительно увеличивается с ростом U . Это можно понять лишь, связав этот рост с увеличением площади активных (барьерных) областей. Известный общий рост объема излучающих областей в электролюминофорах с ростом напряжения возбуждения, таким образом, заключается в расширении барьера в глубь кристаллов (мерой которой является C_p) и в увеличении его площади. Долю суммарной площади активных областей S_a/S (S - общая площадь ЭЛК) можно оценить как

$$\frac{S_a}{S} = \frac{C_A - C_{A0}}{C_{A0}} \quad (9)$$

Здесь C_{A0} - значение C_A при предельно малых напряжениях U , когда барьеры еще не сформовались.

Придав вышеописанный наглядный смысл элементам трехэлементного эквивалента, можно определить ряд характеристик электролюминофора. Так, в качестве доли напряжения, падающей на активные области, можно взять напряжение, падающее на активное сопротивление в схеме рис 1. Соответствующее выражение для трехэлементной схемы имеет вид

$$\frac{U_k}{U} = \frac{\omega R C_A}{\sqrt{1 + \omega^2 R^2 (C_A + C_p)^2}} \quad (10)$$

Для активного тока в ЭЛК имеем

$$I_a = \frac{U_k}{R} \quad (11)$$

а для его плотности j_a , учитывая (9)

$$j_a = \frac{I_a}{S_a} = \frac{I_a}{S} \frac{C_{A0}}{C_A - C_{A0}} \quad (12)$$

Квантовый выход электролюминесценции η выражается

$$\eta = \frac{\theta}{I_a} \quad (13)$$

где для получения η в единицах квант на электрон величина \mathcal{E} должна быть выражена в квантах, а ток - в элементарных зарядах (в секунду).

Величину суммарного заряда в барьере имеем в виде

$$Q = C_{\nu} U_{\nu} , \quad (I 4)$$

а поверхностную плотность этого заряда согласно (9)

$$q_s = \frac{Q}{S_a} = \frac{Q}{S} \cdot \frac{C_{a0}}{C_s - C_{s0}} . \quad (I 5)$$

Барьерные области ЭЛК можно охарактеризовать временной постоянной

$$\tau = RC_{\nu} . \quad (I 6)$$

На основе полученных значений I_a и U_{ν} можно построить вольт-амперную характеристику активных областей ЭЛК (рис. 5).

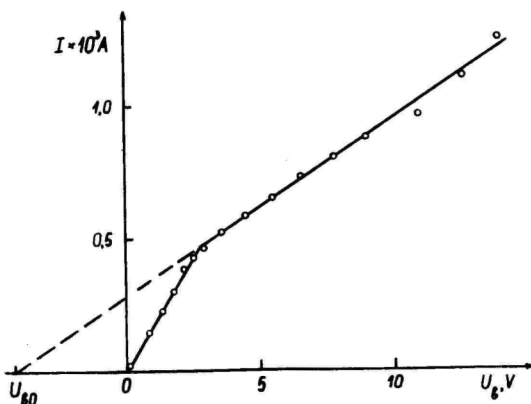


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика активных областей ЭЛК.

Fig. 5 The voltage-current relationship of the active regions of ELC.

Оказывается, что она состоит из двух линейных участков, более высоковольтный из которых имеет в 2 раза меньший наклон и напряжение смещения U_{b0} , равное в данном случае 4 В. Напряжение излома ВАХ соответствует напряжению возбуждения U_{min} , при котором последовательная емкость C_1 имеет минимум (рис. 3).

Примеры расчета других характерных величин ЭЛК представлены на рис. 6 и 7. Как видно из рис. 6, U_b составляет 5–10% от напряжения возбуждения (кривая 3).

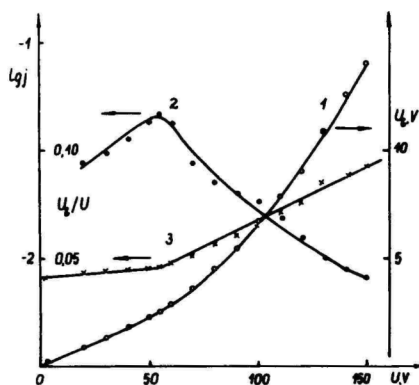


Рис. 6. Зависимость от напряжения возбуждения U характеристик порошкового электролюминофора. 1 - напряжение на активных областях электролюминофора U_b ; 2 - активная плотность активного тока j (j - в A/cm^2), 3 - отношение U_b/U .

Fig. 6 The dependence of the characteristics of a powdered electroluminescent material on excitation voltage U . 1 - voltage drop U_b on active regions of the electroluminescent material, 2 - active current density j (in A/cm^2), 3 - ratio U_b/U .

Различие наблюдается в зависимости от напряжения активного тока $I_a(U)$ и его плотности в активных областях $j_a(U)$. I_a монотонно увеличивается с напряжением возбуждения, достигая при максимальном U значения 1,3 мА на 1 см^2 площади ЭЛК. Плотность тока j_a (кривая 2, рис. 6) проходит через максимум при напряжении U_{min} , имея при

этом величину 50 мА на 1 см^2 площади активных областей. Примечательно, что зависимость j_a от U является довольно слабой: не более пяти раз на интервал напряжения, где яркость ЭЛК изменяется на шесть порядков величины.

На рис. 7 приведены зависимости Q (кривая 1), η (кривая 2) и τ (кривая 3) от U , вычисленные по данным рис.4. Q и η увеличиваются монотонно с ростом U .

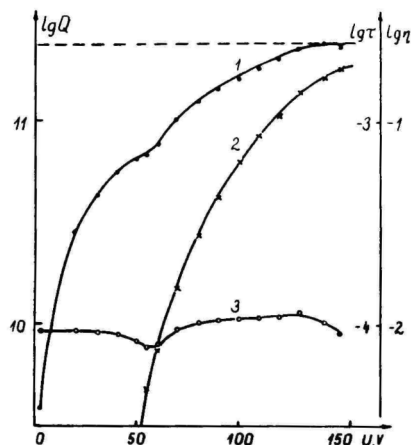


Рис. 7. Зависимость от напряжения возбуждения U характеристик порошкового электролюминофора: 1 - суммарный заряд барьерных областей Q на 1 см^2 площади ЭЛК (Q - в элементарных зарядах); 2 - квантовый выход электролюминесцентного свечения η (η - в квантах на электрон), 3 - временная постоянная электролюминофора (τ - в секундах).

Fig. 7 The dependence of the characteristics of a powdered electroluminophor on excitation voltage U . 1 - total charge of barrier regions Q (for 1 cm^2 area of ELC in elementary charges); 2 - quantum yield of EL η (η - in quanta per electron), 3 - time constant of the electroluminophor τ (in seconds).

При этом максимальные их значения для данного типа ЭЛК составляют $Q_{max} = 2,4 \cdot 10^{11}$ элементарных зарядов на 1 см^2 площади ЭЛК ($q_{max} = 1,5 \cdot 10^{12}$ элементарных зарядов на 1 см^2 площади активных областей), $\eta = 0,15-0,18$, если принять

согласно [10], что примерно 70% излучения выходит из ЭЛК.

Интересно провести сравнение полученных величин с аналогичными для пленочных ЭЛК. В [11] дается для усредненной плотности тока через пленочную структуру $Al_2O_3-ZnS:Mn-Al_2O_3$ $I_a \approx 2\phi$ мА/см², где частота ϕ дана 6 кГц. Для $\phi = 1$ кГц, имеется 2 мА на 1 см² площади ЭЛК. Для заряда Q в [11] получено $Q = 2 \cdot 10^{11}$ элементарных зарядов на 1 см² площади. Является ли подобное совпадение для порошковых (с $ZnS:Cu$) и пленочных (с $ZnS:Mn$) ЭЛК случайным, или же следствием сходного характера механизма возбуждения, необходимо проанализировать отдельно.

Примечательно, что во всем интервале напряжений возбуждения соблюдается хорошее постоянство величины τ ($\tau \approx 10^{-4}$ с) (рис. 7, кривая 3). Это соответствует результатам [12], где установлено наличие у зерна электролюминофора собственного времени, мало зависящего от условий возбуждения.

Таким образом, можно считать, что трехэлементный эквивалент ЭЛК вида, приведенного на рис. 1, правильно передает ряд существенных особенностей характеристик ЭЛК. Границы ее применимости должны быть выявлены в дальнейшем по анализу результатов, полученных по описанной методике на ЭЛК различных технологических модификаций.

Литература

1. Suntola T. - Proc. SID 1982 Internat. Symp., Session S-2, p.2-1 - 2-30.
2. Пекарь Г.С., Лукьянчикова Н.Б., Хонг Ми Шинь, Шейнкман М.К. - Письма в ЖЭТФ, 1974, т. 19, с. 513.
3. Lukyanchikova N. et al. - Phys. St. Sol. (a), 1977, vol.41, p. 299.
4. Thomas A.E. et al. - J. Phys. D: Appl. Phys., 1983, vol.16, p. 1123.
5. Васильченко В.П., Тальвисте Э.К. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1972, вып. 292, с. 46-66.
6. Кыласов В.А. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1983, вып. 655, с. 58-75.

7. Кюльмоя Т.Х., Тальвисте Э.К.-Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1980, вып. 553, с. 12-23.
8. Фомина А.М.-В кн.: Химия и технология люминофоров.-Л.: Химия, 1968, с.54.
9. Берман Л.С., Лебедев А.А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках.-Л.: Наука, 1981.
10. Кыласов В.А. и др. -Ученые зап. Тартуск. ун-та, 1980, вып. 553, с. 42-52.
11. Törnqvist R. J.-Appl. Phys., 1983, vol.54, p.4110-4117.
12. Лямичев И.Я., Фок М.В.-В кн.: Шестая всесоюзная конференция по электролюминесценции: Тез. докл. Днепропетровск, 1977, с.42.

DETERMINING THE ELECTRICAL CHARACTERISTICS
OF AN ELECTROLUMINESCENT CELL

L. Matisen, I.-V. Talviste, E. Talviste,
A.-A. Tammik

S u m m a r y

A technique is developed for single-value determining of the parameters of a three-element equivalent circuit of an electroluminescent cell (ELC) shown on Fig.1 and used earlier for powdered (Ref.5) and thin film (Ref. 1) ELC. For that the series capacity C_1 (defined by formula (5)) of ELC was determined by means of extrapolation of isoluminant lines (Ref.7) according to the scheme on Fig.2b. An isoluminant line is implied by the dependence of voltage U_0 on series capacitor C in the scheme on Fig.2b holding the brightness of ELC at a constant level. The coordinates of the point of intersection of two isoluminant lines at near level of brightness B and $B + \Delta B$ (Formula (1)) determine the values of series capacity C_1 (2a) and the barrier voltage U_b of ELC (2b). A technique to determine the parameters of isoluminant lines with an accuracy of 0.5 per cent is described. For that the level of accuracy of 0.1 per cent is required for the measuring instruments (digital voltmeter, magazine of capacitors, photoelectrical photometer). Simultaneously the active capacitance C^* and

the series loss resistance R^{K} are determined by means of the conventional a.c. bridge technique with a selective current detector tuned on the excitation frequency (Fig. 2a, Ref. 8). The formulae (6)-(8) are given for transformation from C_1 , C^{K} , R^{K} measured experimentally to the parameters of equivalent circuit C_{B} , C_{P} and R . The dependence of these quantities on excitation voltage is determined for a conventional ELC with powdered luminophor ЭАС -510В at the excitation frequency of 1 kcps (Fig. 4).

The series capacitance C_{B} in the equivalent circuit is found to increase with the excitation voltage U (Fig. 4, curve I). That increase ΔC_{B} is reduced to the expansion of the area of active region S_{a} in the luminophor where effective excitation of EL takes place (Formula (9)). The voltage drop U_{b} in the active region is implied to that on resistor R in the equivalent circuit on Fig. 1. So U_{b} is given by the formula (10). According to such an interpretation the following quantities for ELC are derived: the active current I_{a} (formula (II)) and its density j_{a} for active regions (12), the quantum yield of EL η_{v} (13), the total charge stored in the barrier region Q (14), and its surface density q for active regions (15), the time constant of barrier regions τ (16). These quantities are also calculated for measured type of ELC. So it has been found that $U_{\text{b}}/U = 0.05 - 0.10$ (Fig. 6), the j_{a} having a maximum (Fig. 6) at 50 mA/cm^2 , the I_{a} increasing with excitation voltage up to its maximum value $I_{\text{a}} = 1.3 \text{ mA}$ (for the area of ELC 1 cm^2), the $Q_{\text{max}} = 2.4 \cdot 10^{11}$ electrons per cm^2 . The last two values are in good accordance with these for thin film EL structures investigated in Ref. 11. The time constant of barrier region τ is found to have a stable value $\tau \cong 10^{-4} \text{ s}$ in the whole range of U . Such an assumption is suggested for ELC with powdered luminophors earlier in Ref. 12.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КОНТАКТИРОВАНИЯ ЗЕРЕН НА СТАРЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЛОЕВ

К.-С.К. Ребане, Л.Д. Матизен, Т.В. Пузенко,
Э.К. Тальвисте

Показано, что поперечное сечение каналов активного тока в электролюминесцентном слое уменьшается в ходе его старения при длительной работе. Отношение яркости к плотности активного тока при этом является приблизительно постоянной величиной. Эти особенности связывают с изменением ионной проводимости межкристаллитных диэлектрических прослоек.

В работе [1] (см. также [2]) установлено, что свечение частиц в электролюминесцентном (ЭЛ) конденсаторе, соприкасающихся с другими частицами или электродами, превосходит свечение изолированных кристаллов в 15-25 раз. Это связывается с наличием на поверхности кристаллов электролюминофора энергетических барьеров, через которые могут вводиться носители из электродов или соседних кристаллов. Возможная связь таких межкристаллитных токов со старением электролюминофора до сих пор, однако, в явном виде не учитывалась. В настоящей работе предпринята попытка установить такую связь.

Из-за трудностей определения скорости старения отдельных микрокристалликов в вязкой среде, исследованных в [1], в настоящей работе в качестве объектов исследования взяты ЭЛ-конденсаторы с твердым диэлектриком типичной конструкции. Они изготавливались методом сухого напыления порошка [3] на неотвердевший слой лака ЭП-96 с последующей его термической полимеризацией при 150°C в течение 2 часов. Условия контактирования зерен электролюминофора ЭЛ-520 варьировали нанесением на них поверхностных покрытий гидроксида титана из водного раствора $TiCl_4$, аналогично примененному в [4]. Там было установлено, что в ряде случаев этот способ приводит к увеличению стабильности люминофора без значительного снижения начальной яркости. Оптимальные условия обработки, а также причина сложного характера изменения электрических параметров таких конденсаторов, установленная в

[5], остались невыясненными. В настоящей работе наряду с обработкой порошка в растворе применялось нанесение слоя в гидроокиси титана на слой порошка, нанесенного до этого на подслой из ЭП-96, т.е. непосредственно в состав ЭЛ-слоя. Процедура была осуществлена в двух вариантах. В первом после нанесения и сушки слоя гидроокиси титана нанесли дополнительный изоляционный слой ЭП-96. Во втором на невысушенный слой гидроокиси титана сухим напылением наносился второй слой порошка электролжминофора, а после этого - изоляционный слой. Общую толщину изоляционных слоев во всех вариантах поддерживали постоянной. Начальные яркости и кривые старения на частоте возбуждения в 5 кГц приведены на рис. 1. Для всех вариантов применения гидроокиси титана наблюдается увеличение стабильности, которое максимально для обработанного в растворе порошка (кривая 4) и наименьшее в случае нанесения гидроокиси титана на один слой порошка. В последнем случае доля обрабатываемой поверхности порошка, естественно, минимальна. Начальная яркость обработанных лжминофоров, как правило, ниже, чем у исходного (необработанного) лжминофора. Примечательно, что в случае гидроокиси титана на одном слое порошка начальная яркость практически равна яркости лжминофора в слоях на одном ЭП-96. Это можно связать с тем, что в случае применения гидроокиси титана образуются более толстые межкристаллитные прослойки, чем при применении одного лишь лака ЭП-96. Иными словами, применение гидроокиси титана приводит к ухудшению контактирования зерен в той градации, что проявляется на шкале начальных яркостей рис. 1.

В ходе старения было проведено периодическое измерение электрических характеристик ЭЛ-конденсаторов - их эффективной емкости C^* и сопротивления потерь R^* при напряжении старения (100 В эфф.) по методу, примененному в [5]. Результаты также оказались качественно сходными с полученными в [5]. Дополнительно определялось изменение емкости C_0 , измеренной на низком напряжении, когда нелинейность ЭЛ конденсаторов, связанная со свечением, не сказывается. Это дает возможность воспользоваться трехэлементным эквивалентом ЭЛ конденсатора [6,7], позволяющим вычислить плотность тока в ЭЛК [7]. Для этого необходимо от измеренных значений R^* , C^* и C_0 переходить к значениям трехэлементного эквивалента, состоящего из емкости диэлектрических прослоек C_A , параллельных емкости C_P и сопротивления

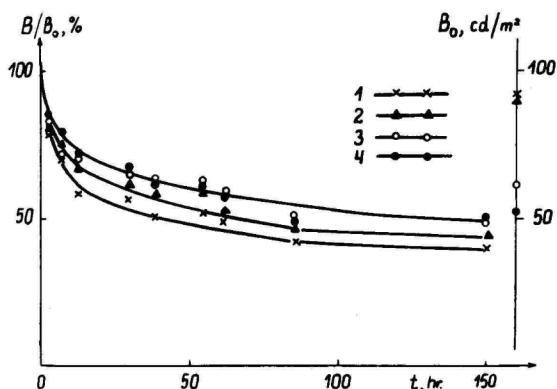


Рис. 1. Кривые старения электролюминофора ЭЛ-520 с различными способами обработки гидроксидом титана. 1 - необработанный, 2 - нанесение на один слой порошка, 3 - нанесение порошка в два слоя, 4 - обработка порошка в растворе. Справа - шкала начальных яркостей образцов.

Fig. 1 Ageing curves of electroluminescent ЭЛ-520 with different ways of covering the particles with titanium hydroxide. 1 - without covering, 2 - deposition on the single luminescent layer, 3 - two luminescent layers with titanium hydroxide between them, 4 - covering of particles in solution. On the right side - the scale of initial brightness for these cells.

R люминофора. Активное (Z_a) и емкостное (Z_c) сопротивления трехэлементной цепочки выражаются через ее элементы как

$$Z_a = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C_p^2}, \quad (1)$$

$$Z_c = \frac{\frac{1}{\omega C} + \omega R^2 C_p \left(\frac{C_p}{C_s} + 1 \right)}{1 + \omega^2 R^2 C_p^2}, \quad (2)$$

где $\omega = 2\pi f$ - круговая частота возбуждающего напряжения. При низком напряжении, пренебрегая потерями ($R \rightarrow \infty$),

имеем по (2):

$$Z_{CO} = \frac{C_p + C_0}{\omega C_p C_0} = \frac{1}{\omega C_0} \quad (3)$$

Активное (Z_a^*) и реактивное (Z_c^*) сопротивления же двухэлементной схемы, по которой производится измерение R^* и C^* при напряжении возбуждения, имеют вид:

$$Z_a^* = \frac{R^*}{1 + \omega^2 R^{*2} C^{*2}} \quad (4)$$

$$Z_c^* = \frac{\omega R^{*2} C^*}{1 + \omega^2 R^{*2} C^{*2}} \quad (5)$$

Приравнявая $Z_a = Z_a^*$ и $Z_c = Z_c^*$ и учитывая (3), мы получим явные выражения элементов трехэлементного эквивалента ЭЛК C_0 , C_p и R через измеряемые значения R^* , C^* и C_0 . Не выписывая громоздких выражений, получаемых при элементарных преобразованиях, укажем на их приближенный характер при условии, когда можно пренебречь величиной $\frac{1}{\omega R^{*2} C^{*2}} = \operatorname{tg} \delta$ по сравнению с единицей (для наших ЭЛ конденсаторов в рабочем режиме $\operatorname{tg} \delta = 0,15 + 0,25$). Тогда

$$C_0 \approx C^* \quad (6)$$

$$C_p \approx \frac{C_0 C^*}{C^* - C_0} \quad (7)$$

и, следовательно, для ЭЛК действительно емкостное деление напряжения возбуждения U между диэлектриком и люминофором (U_A)

$$\frac{U_A}{U} \approx \frac{C_p}{C_0 + C_p} \quad (8)$$

Точное выражение формулы (8) для трехэлементной схемы при $\operatorname{tg} \delta \neq 0$ дано в [7].

В ходе старения наблюдается уменьшение C_0 на 10–15%.

Проверено, что емкость слоев диэлектрика без люминофора в аналогичных условиях изменяется не более 1%. Поэтому уменьшение C_A можно свести к уменьшению поперечного сечения областей, через которые протекает активный ток в поликристаллическом ЭЛ-слое. Действительно, уменьшение C_A в ходе старения происходит в четком параллелизме с уровнем яркости, аналогично результатам [5], где было показано, что для C^* существует универсальная кривая старения, сходная с яркостной.

Одновременно с сужением каналов активного тока происходит перераспределение напряжения между диэлектриком и люминофором. Уменьшение C_A , согласно (8), приводит к уменьшению U_A . Однако, остальные элементы (C_p и R) также изменяются в ходе старения. Так, величина C_p (как правило, $C_p > C_A$) немного увеличивается (не более 10%), а R растет заметным образом (до двух раз). Для учета этого нами выполнен детальный расчет плотности активного тока j_a в ЭЛ-слое на основе методики, разработанной в [7].

При этом принято

$$j_a \sim \frac{U_A}{R \Delta C_A}, \quad (9)$$

т.е. поперечное сечение каналов активного тока считается пропорциональным изменению последовательной емкости $\Delta C_A = C_A - C_{A0}$ в ходе старения. C_{A0} - это значение C_A , измеренное при малых напряжениях, величина которого тоже уменьшается в ходе старения. На последнее обстоятельство обращено внимание уже в [8].

На рис. 2 представлено отношение яркости V исследованных вариантов ЭЛ конденсаторов к плотности активного тока V/j_a в них, вычисленной на основе (9) с учетом точных выражений входящих в нее величин. Оказывается, что отношение V/j_a , определенное для различных этапов старения, является приблизительно постоянным. Наблюдаемый рост отношения V/j_a для конденсатора сравнения (линия 1), а также прохождение его через максимум (кривая 2) находятся в пределах разброса значений для различных образцов данного типа. Средние же значения V/j_a для различных типов отличаются заметным образом. Максимальным значением V/j_a обладают ЭЛ-слои с гидроокисью титана, нанесенной на один слой порошка (кривая 2, рис. 2).

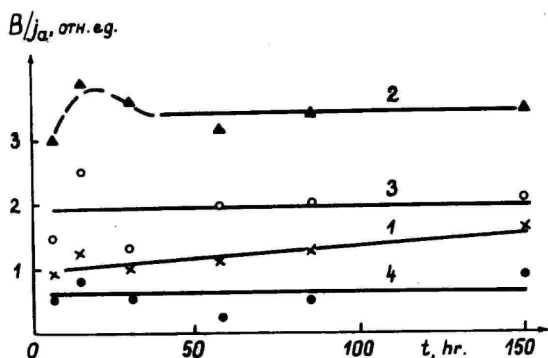


Рис. 2. Отношение яркости к плотности активного тока в исследованных модификациях ЭЛ-конденсаторов. Обозначения кривых соответствуют рис. 1.

Fig. 2 The ratio of brightness (B) and active current density (j_a) for ELC (in arbitrary units) mentioned above. The designation of lines corresponds to Fig. 1.

Примечательно также, что величина B/j_a различных типов ЭЛ-слоев имеет ту же градацию, что и начальная яркость.

Представляется, что отношение B/j_a может служить некоторым показателем эффективности обработки люминофора, учитывая изменение яркости и сложное поведение электрических характеристик в ходе старения.

Таким образом, установлен довольно четкий параллелизм спада яркости и плотности активного тока в ЭЛ-слоях с различными условиями контактирования зерен. Так как значительная доля свечения, согласно [1,2] связана с межкристаллитными токами, то можно сделать вывод, что спад яркости отчасти обусловлен уменьшением проводимости межкристаллитных диэлектрических прослоек.

В проводимости материалов, применяемых в качестве диэлектриков в порошковых (полимеры) и пленочных (нестехиометрические окислы) ЭЛ конденсаторах, всегда присутствует значительная ионная составляющая (см., например, [9]). Изменение ионной составляющей проводимости межкристаллитных диэлектрических прослоек в ходе длительной работы в сильном

электрическом поле может являться одной из причин сужения каналов активного тока и тем самым спада яркости ЭЛ-слоев с поликристаллическими люминофорами. По-видимому, при исследовании стабильности ЭЛ-слоев с поликристаллическими люминофорами необходимо иметь в виду ионные процессы не только в объеме (см., например, [10, 11]) и на поверхности люминофора [12] , но и в связующем диэлектрике.

Литература

1. Верещагин И.К.—Опт. и спектр., 1966, т.20. с.1066.
2. Верещагин И.К. Электролюминесценция кристаллов.—М.: Наука, 1974.
3. Хавруняк В.Г.—В кн.:Тез. докл. на II совещании по электролюминесценции. Днепропетровск, Изд-во ДГУ, 1967, с.67.
4. Матизен Л.Д., Тальвисте Э.К., Таммик А.—А.А.— В кн.: Вопросы физики электролюминесценции . Днепропетровск, Изд-во ДГУ, 1979, с. 144.
5. Матизен Л.Д., Тальвисте Э.К., Таммик А.—А.А. —Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1976, вып. 379, с.97-109.
6. **Suntola T. - Proc. SID 1982 Internat. Symp., Session S-2, p.2-1 - 2-30.**
7. Матизен Л.Д., Тальвисте И.—В.О., Тальвисте Э.К., Таммик А.—А.А. Наст. сб., с. 60.
8. **Thornton W.A. - J. Appl. Phys., 1957, vol.28, p.313.**
9. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И.Сажина, - Л.: Химия , 1977.
10. Веревкин Ю.Н.—Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1976, вып. 379, с. 53-83.
11. Ребане К.—С.К.—Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1972, вып. 292, с. 3-12.
12. Сощин Н.П. - В кн.: Физико-технологические вопросы кибернетики, Изд-во ИК АН УССР, 1969, №2, с.18.

THE INFLUENCE OF GRAIN CONTACTING CONDITIONS
ON THE AGEING OF POWDERED ELECTROLUMINESCENT LAYERS

K.-S. Rebane, L. Matisen, T. Puzenko, E. Talviste

S u m m a r y

As shown in Ref. 1,2 the conditions of grain contacting have a great influence on the brightness of a powdered electroluminescent cell (ELC). In this paper that influence on the ageing characteristics is investigated. The grain contacting conditions are modified by covering them with a thin layer of titanium hydroxide from the water solution of $TiCl_4$ in different ways: immediately on the luminophor particles, suspended in solution or onto the luminophor layer adhered to polymer binder EP-96 by drawing the layer out of the solution. In the last case the two variants were used: deposition of titanium hydroxide on the single luminophor layer or between two luminophor layers.

The initial brightness of those modifications of ELC and their ageing curves are shown on Fig.1. The electrical parameters are also measured and the active current density is calculated by a method similar to that used in Ref. 7 (this number). As shown in Fig. 2, the ratio of brightness and active current density are nearly unchanged during the ageing. The ion conductivity of thin layers of titanium hydroxide between luminophor particles is supposed to be responsible for the validity of such a rule.

К ВЫЧИСЛЕНИЮ КВАНТОВОГО ВЫХОДА УДАРНОЙ ИОНИЗАЦИИ
В МЕХАНИЗМЕ ПРЕДПРОБНОЙ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Ю.Я. Лембра, Л.И. Селлиов

Показана связь интегралов, входящих в выражения квантового выхода ударной ионизации, с известными специальными функциями математической физики.

В работе [1] изучается механизм предпробной электролюминесценции в слабых полях. При этом в выражение квантового выхода электролюминесценции в качестве важного множителя входит квантовый выход ударной ионизации. В [1] квантовый выход ударной ионизации вычисляется в двух вариантах: а) средняя длина свободного пробега электрона пропорциональна кинетической энергии; б) учитывается возможность пропорциональности средней длины свободного пробега электрона квадрату кинетической энергии. Доли линейного и квадратичного законов в выражении дифференциальной вероятности рассеяния электрона обозначены в [1] соответственно через ν и $1-\nu$. В [1] более подробно изучены предельные случаи $\nu = 0$ и $\nu = 1$. В [2] приведены теоретические соображения в пользу выбора $\nu = 0$ для сульфида цинка.

В данной статье мы преследуем цель показать, как интегралы, входящие по [1] в выражения квантового выхода ударной ионизации, связаны с известными специальными функциями математической физики. Тем самым можно формулы из [1] привести к более простому виду. Кроме того, мы выведем путем использования метода перевала оценку квантового выхода ударной ионизации также для промежуточных значений параметра ν .

Выпишем сперва исходные формулы из [1]. В вариантах а) и б) квантовые выходы ударной ионизации $\eta^{(a)}$ и $\eta^{(b)}$ выражаются соответственно следующими формулами:

$$\eta^{(a)} = \frac{L}{3\sqrt{\pi}\mu E\tau_T} z_n^{-1} \int_0^{z_n} \frac{3}{2z^2} dz + \frac{1}{2} e^{-z} dz, \quad (1)$$

$$\eta^{(n)} = \frac{L}{3\sqrt{\pi} \mu E \tau_T} e^{-\frac{9(1-b)}{4z_{cb} z_n}} z_n^{-\frac{3b}{2z_{cb}}} \int_0^{z_n} \frac{3b}{2z_{cb}} + \frac{1}{2} z^{-2} e^{-\frac{9(1-b)}{4z_{cb} z^2}} dz. \quad (2)$$

В данной статье мы будем соблюдать принятые в [1] обозначения:

$$z_n = \frac{W_n}{kT}, \quad z_{cb} = \frac{W_{cb}}{kT}, \quad (3)$$

$$W_{cb} = q l_0 E = 2\mu E \sqrt{3kTm^*}, \quad (4)$$

где W_n - энергия электрона, достаточная для ударной ионизации кристалла, W_{cb} - энергия, которую приобретает электрон в электрическом поле E на длине пути свободного пробега l_0 , μ и m^* - подвижность и эффективная масса электрона, L - длина кристалла, τ_T - время термализации электрона.

Аналогично [1] исследуем кристаллы сульфида цинка и выберем следующие значения параметров: $\tau_T = 10^{-10}$ с, $\mu = 100$ см²/(В·с), $m^* = 0,4 m_0$, $W_n = 3,7$ эВ, $L = 0,3$ см, $T = 300$ К. Тогда согласно (3), $z_n = 143,1$. Вычисления проведем для двух значений напряженности электрического поля:

i	E_i	z_{cb}	$\frac{3}{2} \left(\frac{1}{z_{cb}} + 1 \right)$
1	$6 \cdot 10^4$ В/м	$0,194 \cdot 10^{-1}$	78,4
2	$6 \cdot 10^5$ В/м	0,194	9,19

Интеграл, стоящий в формуле (1), представляет собой неполную гамма-функцию (см. [3, с. 744]). Так получим

$$\eta^{(c)} = \frac{L}{3\sqrt{\pi} \mu E \tau_T} z_n^{-\frac{3}{2z_{cb}}} \Gamma_{z_n} \left(\frac{3}{2} \left(\frac{1}{z_{cb}} + 1 \right) \right). \quad (5)$$

В таблицах [4] приведены значения

$$\Gamma(x, m) = \frac{\Gamma(x, m)}{\Gamma(m)}, \quad (6)$$

где $\Gamma(m)$ — полная гамма-функция. С учетом этого обстоятельства формула (5) принимает вид

$$\eta^{(c)} = \frac{L}{3\sqrt{\pi} \mu E \tau_T} z_n^{-\frac{3}{2z_{cb}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\left(\frac{1}{z_{cb}} + 1\right)\right) \cdot I\left(z_n, \frac{3}{2}\left(\frac{1}{z_{cb}} + 1\right)\right). \quad (7)$$

При больших значениях x функция $I(x, m)$ мало отличается от 1. Для интересующих нас значений параметров $x > 143$ и $10 < m < 79$ получим оценку $1 - 0,2 \cdot 10^{-8} < I(x, m) \leq 1$. Учитывая это обстоятельство, получим из (7) приближенную формулу

$$\eta^{(c)} = \frac{L}{3\sqrt{\pi} \mu E \tau_T} z_n^{-\frac{3}{2z_{cb}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\left(\frac{1}{z_{cb}} + 1\right)\right). \quad (8)$$

При больших значениях аргумента гамма-функция не табулирована, и мы ограничились оценкой $\eta^{(c)}$ по формуле (8), где вместо точного значения аргумента гамма-функции использованы два ближайших ему целочисленные значения. Таким образом получены для E_1 и E_2 соответственно оценки $0,14 \cdot 10^{-48} < \eta_1^{(c)} < 0,11 \cdot 10^{-47}$; $0,98 \cdot 10^{-10} < \eta_2^{(c)} < 0,88 \cdot 10^{-9}$, которые согласуются с полученными в [1] результатами.

В области применимости формулы (8) аргумент гамма-функции является относительно большим, ввиду чего можно использовать формулу Стирлинга. С учетом этого получим простую формулу

$$\eta^{(c)} = \frac{L}{\sqrt{2e} \mu E \tau_T} \left[\frac{3}{2z_n e} \left(\frac{1}{z_{cb}} + 1\right) \right]^{\frac{3}{2z_{cb}}} \left(\frac{1}{z_{cb}} + 1\right), \quad (9)$$

где e является основанием натуральных логарифмов. Вычисления по формуле (9) дают при E_1 и E_2 результаты $\eta_1^{(c)} = 0,3 \cdot 10^{-48}$, $\eta_2^{(c)} = 0,4 \cdot 10^{-8}$, которые согласуются с данными, полученными выше более строгим путем.

Перейдем к изучению величины $\eta^{(n)}$. Отметим, что интеграл в формуле (2) связан с неполной цилиндрической функцией в форме Сонина-Шлефли [5, с. 126-129]. Однако нам не удалось выяснить, табулированы ли эти функции. В связи с этим мы провели для указанных выше параметров непосредственное вычисление интеграла по формуле Симпсона при $b = 0$ и получили следующие результаты: $\eta_1^{(n)} = 0,196 \cdot 10^{-3}$, $\eta_2^{(n)} = 7,88$.

Представляет интерес нахождение приближенного выражения интеграла (2) методом перевала [6, с. 73-80]. При применении этого метода существенную роль имеет абсцисса x_0 максимума подинтегральной функции. Из формулы (2) получим

$$x_0 = \frac{\gamma}{2} + \sqrt{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \beta}, \quad (10)$$

где
$$\gamma = \frac{3b}{2x_{cb}} + \frac{1}{2}, \quad \beta = \frac{9(1-b)}{4x_{cb}}. \quad (11)$$

В предположении $x_n > x_0$ (для используемых нами значений параметров это условие выполняется) метод перевала дает

$$\eta^{(n)} = \frac{L}{6C_{\mu} E \tau_T} x_n^{\frac{3b}{2x_{cb}}} e^{B-A} \left[\operatorname{erfc} C x_0 + \operatorname{erfc} C (x_n - x_0) \right], \quad (12)$$

где erfc обозначает функцию ошибок (см., напр., [3, с. 575]) а постоянные A , B , и C имеют следующие определения:

$$\left. \begin{aligned} A &= x_0 + \frac{\beta}{x_0} - \gamma \ln x_0, \\ B &= \frac{9(1-b)}{4x_{cb} x_n}, \\ C &= \frac{1}{x_0} \sqrt{\frac{\beta}{x_0} + \frac{\gamma}{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Для наиболее интересного для нас случая $b=0$ из (II) получим $\gamma = 1/2$ и $\beta = 9/4 x_{cb}$. Монотонно возрастающая функция $\operatorname{erf}(x)$ при значениях аргумента $x \geq 2$ мало отличается от 1 (погрешность меньше 0,5%). Если величина β является достаточно большой ($\beta > 10$), то с большой точностью (погрешность меньше 0,6%) можно считать $x_0 = \frac{1}{4} + \sqrt{\beta}$. Так как эти условия при исследуемых нами значениях параметров выполнены, то из (I2) получим

$$\eta_{\nu}^{(n)} = \frac{\left(1 + \frac{1}{6} \sqrt{x_{cb}}\right)^{\frac{3}{2}} L}{2,4 \pi \epsilon \tau \sqrt{x_{cb}}} \exp \left[\frac{3}{\sqrt{x_{cb}}} \left(\frac{3}{4 x_n \sqrt{x_{cb}}} - 1 \right) \right]. \quad (I4)$$

Формула (I4) напоминает по структуре формулу (23) из [I]. Только множитель $\sqrt{0,7/\pi}$ из [I] заменен в нашей формуле множителем $(1/2)(1 + \sqrt{x_{cb}}/6)^{3/2}$.

Вычисления, проведенные по формуле (I4), дают результаты $\eta_{\nu_1}^{(n)} = 0,183 \cdot 10^{-3}$ и $\eta_{\nu_2}^{(n)} = 7,5$, которые с точностью порядка 5% совпадают с результатами, полученными по формуле Симпсона. Для сравнения отметим, что по формуле (23) из [I] получим $\eta_{\nu_1}^{(n)} = 0,166 \cdot 10^{-3}$ и $\eta_{\nu_2}^{(n)} = 6,36$. Последнее значение не согласуется со значением, приведенным в тексте статьи [I].

В заключение отметим, что приведенные нами оценки квантового выхода ударной ионизации лучше согласуются с результатами численного интегрирования, чем оценки, приведенные в [I]. Причина этого обстоятельства заключается в том, что при проведении вычислений методом перевала учитывается также роль второй производной подынтегральной функции, в то время, как в [I] используется лишь метод умножения ее максимального значения на полуширину.

Литература

1. Ботоев А.Н., Львова В.Ю., Фок М.В.-Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1982, вып. 632, с. 3.
2. Ботоев А.Н., Фок М.В.-Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1983, вып. 655, с.3.
3. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М., 1978.
4. Пагурова В.И. Таблицы неполной гамма-функции. М., 1963.

5. Агрест М.М., Максимов М.З. Теория неполных цилиндрических функций и их приложения. М., 1965.
6. Мэтьюз Дж., Уокер Р. Математические методы физики. М., 1972.

ON CALCULATION OF THE QUANTUM EFFICIENCY OF
IMPACT IONIZATION IN THE MECHANISM OF SUB-BREAKDOWN
ELECTROLUMINESCENCE

J. Lembra, L. Selliov

S u m m a r y

The calculating of quantum efficiency of impact ionization in the mechanism of sub-breakdown electroluminescence is given in the paper [1] for two different theoretical conceptions about the mean free path for the electrons: a) it is proportional to their kinetic energy (the resulting formula is given as (II) in [1] or as (I) in our paper), b) it is proportional to the square of their kinetic energy (the resulting formula is given as (19) in [1] or as (2) in our paper). The parts of the linear and the square laws are correspondingly denoted by ℓ and $1 - \ell$. In the paper [2] the theoretical reasons in favour of $\ell = 0$ for ZnS are given.

The symbols used in (I) and (2) have the following meanings: α_n - the energy of the electron, sufficient for the impact ionization of the crystal lattice (in the units of kT), α_{cb} - the energy obtained by the electron in the electric field E on the length of the free path ℓ_0 (in the units of kT), μ and m^* - the mobility and the effective mass of the electron, L - the length of the crystal, τ_T - the thermalization time for the electron.

It is shown for the formula (I) that its integral presents a noncomplete Gamma function. As the arguments of this function in our case are large, the Stirling's formula can be used. So the approximate formula (9) is derived.

For the formula (2) the steepest descent method is used. The value α_0 of the argument for the maximum of

the function under the integral in (2) as given in (10) is substantial for this method. For the exact value of x_0 and for $0 \leq b \leq 1$ formula (12) is deduced. In the case $b = 0$, if we consider approximately $x_0 = \frac{1}{4} + \sqrt{b}$, from (12) follows (14).

The estimates of the quantum efficiency of the impact ionization calculated with the help of the formulae (9) and (14) correspond better with the results of numerical integration than the estimations given in [I]. It can be explained by the fact that in comparison with the method used in [I] the steepest descent method takes more exactly (up to the second derivation) into account the behaviour of the function under the integral.

О СКОРОСТИ РОСТА ПЛЕНКИ СУЛЬФИДА ЦИНКА, ИЗГОТОВЛЯЕМОЙ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ

Ю.А. Лембра, Х.В. Сиймон

В предположении выполнения косинусоидального закона и пренебрежения ролью структуры подложки вычислена скорость роста пленки сульфида цинка.

1. Введение

Теоретическое исследование образования пленки сульфида цинка, как и других полупроводниковых пленок, изготавливаемых методом молекулярных пучков, усложняется из-за причин двух типов. Во-первых, обычно в этом методе используются наклонно расположенные источники. Во-вторых, условия роста пленки зависят как от структуры, так и от температуры подложки.

Проблема наклонного расположения одного источника при использовании молекулярных пучков, когда предполагается выполнение косинусоидального закона, решена в [1]. При том же предположении в [2,3] изучен случай двух наклонных источников, если их оси и нормали к поверхности подложки находятся в одной плоскости.

Более подробные теоретические исследования о влиянии структуры подложки на рост пленки еще отсутствуют. Влияние температуры подложки на скорость роста пленок $A^{II}B^{VI}$ изучено в [4].

Учитывая эти обстоятельства, в настоящей статье мы преследуем цель изучить в качестве первого приближения упрощенную модель изготовления пленок сульфида цинка, в которой предполагается выполнение косинусоидального закона, а влияние структуры подложки не учитывается. Нашей ближайшей целью является вычисление скорости роста пленки в центре подложки. Возможные отклонения от стехиометрического состава пленки вне центра можно изучить на основе работ [1-3]. В численных примерах настоящей статьи мы постарались выбрать такие параметры, при которых на вращающейся подложке можно получить относительно однородные пленки.

2. Зависимость плотностей потоков атомов, падающих на подложку, от температур источников

Для каждого из дисковых источников (т.е. либо для цинка, либо для серы) выбираем схему наклонного расположения согласно рис. 1, который копирует левую часть рис. 1 из [2], опущен лишь индекс + . В связи с этим мы не будем здесь приводить более подробные объяснения обозначений. Такой выбор схемы установки связан с тем, что в данной статье нас интересует только скорость роста пленки в центре подложки, где $l = 0$. В этом случае согласно результатам работы [2] плотность потока атомов не зависит от того азимута, на котором располагается центр конкретного источника.

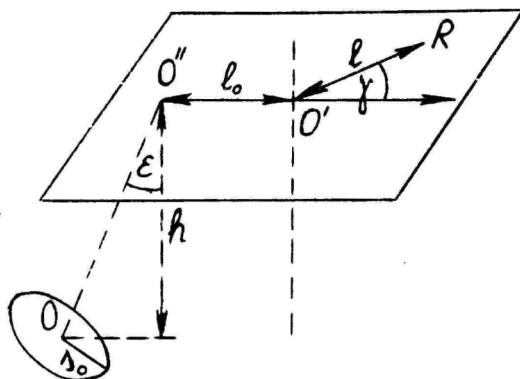


Рис. 1. Схема установки с наклонным расположением дискового источника.

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

Сперва изучаем случай $l_0 = 0$, т.е. ось источника направлена в центр подложки. В системе обозначения углов, принятой в общей теории [1-3] , этому соответствует частный случай $\gamma = \beta$. В конце данной статьи мы показываем, как результаты, полученные в случае $l_0 = 0$, можно обобщать и на случай $l_0 \neq 0$.

Предположим, что температура по всему источнику распределяется равномерно. Обозначим температуры источников

цинка и серы соответственно через T_{Zn} и T_S . Те же самые индексы используем и при других величинах, характеризующих эти источники.

По формуле (А 20)* масса вещества, испаряемая на элемент поверхности подложки dA_n в единицу времени, определяется так:

$$\frac{dM_n}{dt} = \frac{dA_n}{\pi} \Gamma \int \int \varphi(s, \alpha, \ell, \beta) s ds d\alpha. \quad (1)$$

Символ Γ обозначает скорость испарения, т.е. массу вещества, испущенной с единицы площади в единицу времени. Здесь мы предполагаем, что величина Γ не зависит от точки источника. Функция $\varphi(s, \alpha, \ell, \beta)$ выражается по формулам (А 18) и (А 19). Интеграл в формуле (1) берется по поверхности источника.

В центре подложки, где $\ell = 0$, получаем для величин a , b , n , r и q из формулы (А 19):

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{h^2}{\cos \varepsilon} \\ b &= h s \tan \varepsilon \\ n &= s^2 + \frac{h^2}{\cos^2 \varepsilon} \\ r &= 0 \\ q &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Учитывая формулу (2) получим из (А 18):

$$\varphi(s, \alpha, 0, 0) = \frac{h \cos^3 \varepsilon (h + s \sin \varepsilon \cos \alpha)}{(s^2 \cos^2 \varepsilon + h^2)^2}. \quad (3)$$

Исходя из формулы (1) в случае дискового источника масса вещества, достигающая единицы площади в центре подложки в единицу времени, выражается следующим образом:

$$\frac{dM_n}{dA_n dt} = \frac{\Gamma}{\pi} \int_0^{s_0} \int_0^{2\pi} \varphi(s, \alpha, 0, 0) s ds d\alpha. \quad (4)$$

* К номерам формул статей [1], [2] и [3] мы приписываем соответственнс буквы А, В и С.

В результате интегрирования найдем:

$$\int_0^{\Delta_0} \int_0^{2\pi} \phi(\Delta, \alpha, 0, 0) \Delta \, d\Delta \, d\alpha = \pi \frac{\Delta_0^2 \cos^3 \varepsilon}{\Delta_0^2 \cos^2 \varepsilon + h^2}. \quad (5)$$

Скорость испарения выражается по известной формуле (см., напр., [5, с. 38]):

$$\Gamma = \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{1/2} p, \quad (6)$$

где m — масса молекулы испаряемого вещества, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура источника и p — давление пара на поверхности источника при температуре T .

Переходим от массы молекулы m к молярной массе M . Тогда из формулы (6) получим

$$\Gamma = \left(\frac{M}{2\pi R T} \right)^{1/2} p, \quad (7)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

В дальнейшем нас интересует не масса, а число молекул J , падающих на единицу площади в центре подложки в единицу времени:

$$J = \frac{dM_p}{dA_p dt m}. \quad (8)$$

Величину J называем в дальнейшем плотностью потока молекул. Используя массу моля, найдем

$$J = \frac{dM_p N_A}{dA_p dt M}. \quad (9)$$

С учетом формул (4) и (5) получим из формулы (9)

$$J = \frac{\Gamma N_A}{M} \cdot \frac{\Delta_0^2 \cos^3 \varepsilon}{\Delta_0^2 \cos^2 \varepsilon + h^2}, \quad (10)$$

откуда в свою очередь с учетом (*) находим

$$J = N_A \nu \left(\frac{1}{2\pi RTM} \right)^{1/2} \cdot \frac{\Delta_0^2 \cos^3 \varepsilon}{\Delta_0^2 \cos^2 \varepsilon + h^2}. \quad (II)$$

Так как каждая молекула цинка состоит из одного атома, то плотность потока атомов цинка можно определить исходя из формулы (II):

$$J_{Zn} = N_A \nu_{Zn} \left(\frac{1}{2\pi RT_{Zn} M_{Zn}} \right)^{1/2} \cdot \frac{\Delta_{OZn}^2 \cos^3 \varepsilon_{Zn}}{\Delta_{OZn}^2 \cos^2 \varepsilon_{Zn} + h_{Zn}^2}. \quad (I2)$$

Испаряемые молекулы серы состоят из двух, четырех, шести и восьми атомов. Испаряются и одноатомные молекулы серы, но доля их так мала, что влиянием их можно пренебречь. Припишем ко всем величинам, характеризующим двухатомные молекулы серы, индекс S_2 , четырехатомные молекулы — индекс S_4 и т.д. Каждая молекула S_2 приносит на подложку два атома серы, S_4 — четыре атома и т.д. На основе этих обстоятельств получим исходя из формулы (II) для плотности потока атомов серы в центре подложки:

$$J_s = N_A (2\nu_{S_2} + 2\sqrt{2}\nu_{S_4} + 2\sqrt{3}\nu_{S_6} + 4\nu_{S_8}) \cdot \left(\frac{1}{2\pi RT_s M_{S_2}} \right)^{1/2} \cdot \frac{\Delta_{Os}^2 \cos^3 \varepsilon_s}{\Delta_{Os}^2 \cos^2 \varepsilon_s + h_s^2}. \quad (I3)$$

Давление пара ν зависит от температуры источника. Значения ν при определенных температурах мы взяли из [6]. Мы вычислили J_{Zn} при всех температурах, для которых имеются данные в [6]. Величины J_s вычислили только при температурах, для которых J_s значительно не превышает J_{Zn} . Расчеты выполнены при углах наклона источников ε_{Zn} и $\varepsilon_s = 10^\circ; 20^\circ; 30^\circ$ и 45° . Относительные радиусы источников выбираем $\frac{\Delta_{OZn}}{h_{Zn}}$ и $\frac{\Delta_{Os}}{h_s} = 0,05$ и $0,4$. Для расчетов использовали ЭВМ "Наири-2".

Результаты вычислений показаны на рисунках 2 и 3. Видно, что при изменении температуры источника цинка от 375 К до 1100 К плотность потока атомов цинка, падающих в центр

подложки, изменяется от 10^8 до 10^{22} $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Если температура источника серы изменяется от 300 К до 600 К, то в центр подложки падает 10^{12} до 10^{22} атом/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$.

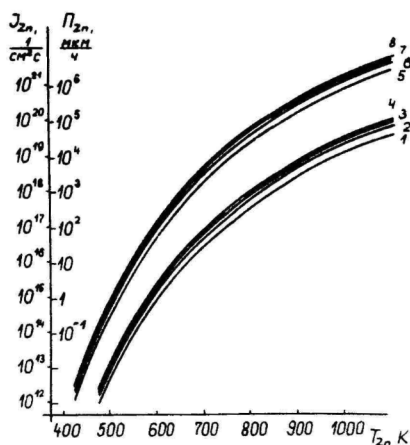


Рис. 2. Зависимость плотности потока атомов цинка в центре подложки J_{Zn} и пропорциональной ей величины Π_{Zn} от температуры источника цинка T_{Zn} .

Fig. 2 The dependence of the flux of Zn atoms J_{Zn} ($\frac{1}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$) at the centre of the substrate and $\Pi_{Zn} = \frac{M_{Zn} \cdot J_{Zn}}{N_A \cdot r_{Zn}^2 \cdot \sin^2 \xi}$ ($\frac{\text{atoms}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$) on the temperature of the source T_{Zn} .
 ξ - the inclination angle of the source;
 $\frac{r_p}{r}$ - the relative radius of the source.

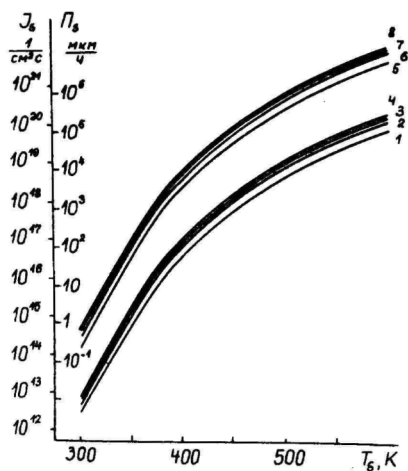


Рис. 3. Зависимость плотности потока атомов серы в центре подложки J_s и пропорциональной ей величины Π_s от температуры источника серы T_s .

Fig. 3 The dependence of the flux of S atoms J_s ($\frac{1}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$) at the centre of the substrate and $\Pi_s = \frac{M_{2nS}}{N_A \nu_{2nS}} J_s$ ($\frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$) on the temperature of the source T_s .

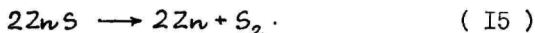
Числа атомов J_{Zn} и J_s тем больше, чем больше радиус источника и меньше угол наклона источника. Однако чем больше угол наклона источника, тем более однородной является пленка.

Для получения пленки сульфида цинка надо выбрать температуры источников цинка и серы, чтобы выполнить стехиометрическое условие

$$J_{Zn} = J_s \quad (14)$$

3. Учет разложения молекул сульфида цинка на подложке

Здесь мы изучаем упрощенную модель, в которой не учитывается роль структуры подложки. Учитываем, что соединения A_{II}^{IV} обладают значительно меньшими давлениями паров, чем их компоненты (см. [4] , [7, с. 67]). В связи с этим главным механизмом убыли числа молекул сульфида цинка на подложке является их разложение, протекающее согласно схеме:



Число молекул сульфида цинка, разлагающихся на единице площади подложки в единицу времени, выражается согласно [4] формулой

$$J_{ZnS}^- = N_A \left(\frac{1}{2\pi RT} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{M_{S_2}} \right)^{1/6} \left(\frac{2K_p}{M_{Zn}} \right)^{1/3}, \quad (I6)$$

где K_p является постоянной равновесия реакции (I5).

Значение постоянной равновесия K_p зависит от температуры. В настоящей статье мы используем данные из статьи [8], где зависимость $\log K_p = \log K_p \left(\frac{1}{T} \right)$ представлена графически при температурах от 1000 К до 2000 К. Важно, чтобы число частиц, падающих на подложку, было больше числа частиц, уходящих с подложки. Поэтому нас интересуют значения постоянной равновесия при более низких температурах. В связи с этим определим из графика статьи [8] аналитическое представление постоянной равновесия в следующей форме:

$$K_p = 10^{\nu + \frac{\xi}{T}} K_{p0}, \quad (I7)$$

где $\nu = 19,3$, $\xi = -3,83 \cdot 10^4 \text{ K}^{-1}$ и $K_{p0} = 1 \text{ атм}^3$.

Так как для получения роста пленки число разлагающихся молекул должно быть меньше числа образующихся молекул, то значение величины J_{ZnS}^- вычисляем при температурах подложки, при которых

$$J_{ZnS}^- < J_{Zn} \quad (I8)$$

Результаты машинного вычисления по формуле (I6) приведены на рис. 4.

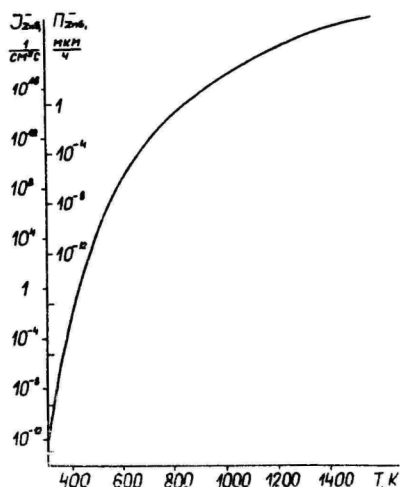


Рис. 4. Зависимость плотности потока молекул сульфида цинка J_{ZnS}^- , покидающих подложку, и пропорциональной ей величины Π_{ZnS}^- от температуры подложки T .

Fig. 4 The dependence of the flux of ZnS molecules J_{ZnS}^- (molecules/cm² s) leaving the substrate and $\Pi_{ZnS}^- = \frac{M_{ZnS}}{N_A v_{ZnS}} J_{ZnS}^- (\frac{\mu m}{h})$ on the temperature of the substrate T .

4. Скорость роста пленки

С учетом результатов разделов 2 и 3 баланс числа молекул на подложке выражается следующим образом

$$J_+ = J_{Zn} - J_{ZnS}^- \quad (I9)$$

Положительные значения J_+ соответствуют росту пленки. Величина J_+ зависит от трех температур: от температур источников T_s и T_{Zn} и от температуры подложки T . Из-за стехиометрического условия (I4) температуры T_s и T_{Zn} связаны между собой. Учитывая более простой вид выражения для J_{Zn} , выберем в дальнейшем независимым

аргументом температуру T_{zn} .

Используя выражения величин J_{zn} и J_{znS}^- соответственно из (I2) и (I6), получим

$$J_+ = N_A \rho_{zn} \left(\frac{1}{2\pi RT_{zn} M_{zn}} \right)^{1/2} \frac{\delta_{Ozn}^2 \cos^3 \varepsilon_{zn}}{\delta_{Ozn}^2 \cos^2 \varepsilon_{zn} + h_{zn}^2} -$$

$$- N_A \left(\frac{1}{2\pi RT} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{M_{S_2}} \right)^{1/6} \left(\frac{2K_p}{M_{zn}} \right)^{1/3}. \quad (20)$$

Напомним, что постоянная равновесия K_p выражается формулой (I7). Давление пара цинка берем из [6, с. 382].

От величины J_+ перейдем к скорости роста пленки

Π_+ , которую определяем как изменение толщины пленки в единицу времени.

На элементе площади dA_n в центре подложки зацепляется в единицу времени масса сульфида цинка $J_+ m_{znS} dA_n$. Эта масса занимает объем $\Pi_+ dA_n$. Отношение массы к объему - это плотность ρ_{znS} . Следовательно,

$$\frac{J_+ m_{znS} dA_n}{\Pi_+ dA_n} = \rho_{znS}. \quad (21)$$

Переходя от массы молекулы к массе моля, получим из (21):

$$\Pi_+ = \frac{J_+ M_{znS}}{N_A \rho_{znS}}. \quad (22)$$

Для оценки величины Π_+ используем плотность кубического сфалерита $\rho_{znS} = 4,09 \frac{г}{см^3}$ (см., напр., [9, с. II5]).

Целесообразно ввести величины

$$\left. \begin{aligned} \Pi_{znS} &= \frac{M_{znS}}{N_A \rho_{znS}} J_{zn} \\ \Pi_S &= \frac{M_{znS}}{N_A \rho_{znS}} J_S \\ \Pi_{znS}^- &= \frac{M_{znS}}{N_A \rho_{znS}} J_{znS}^- \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Тогда из формул (19) и (22) получим для скорости роста окончательно:

$$\Pi_+ = \Pi_{2n} - \Pi_{2ns}^- , \quad (24)$$

причем согласно (14) выполняется условие $\Pi_s = \Pi_{2n}$.

Величина Π_+ зависит от температур T_{2n} и T . Так как в формуле (24) величина Π_{2n} зависит только от температуры T_{2n} , а величина Π_{2ns}^- — только от температуры T , то можно использовать раздельно графики доходящего до подложки и уходящего с подложки количества вещества.

Графики величин Π_{2n} и Π_s приведены на рис. 2 и 3, где нужно по сравнению с предыдущим изложением изменить лишь масштаб на оси ординат. Значения величины Π_{2ns}^- приведены на рис. 4. Аналогичные рис. 4 графики имеются в [4] для $ZnTe$, $CdTe$ и CdS . По сравнению с этими наши значения Π_{2ns}^- такого же порядка.

Полученные результаты позволяют предложить следующую простую методику для определения температур источников, если заданы скорость роста пленки и температура подложки. Теперь можно по заданной T найти из рис. 4 значение Π_{2ns}^- . Затем из формулы (24) получим значение Π_{2n} . После этого найдем из рис. 2 температуру источника цинка T_{2n} . Поскольку действует условие $\Pi_s = \Pi_{2n}$, то из рис. 3 найдем температуру источника серы T_s .

Для иллюстрации предложенной методики рассмотрим несколько примеров. Определяем температуры источников с малым относительным радиусом ($\frac{\delta_{OZn}}{r_{2n}} = \frac{\delta_{OS}}{r_s} = 0,05$), углы наклона которых соответственно $\varepsilon_{2n} = 10^\circ$ и $\varepsilon_s = 20^\circ$, при скорости роста пленки $0,25$ мкм/ч и температуре подложки $T = 800$ К. Из рис. 4 найдем, что при $T = 800$ К величина $\Pi_{2ns}^- = 0,05$ мкм/ч. По формуле (24) $\Pi_{2n} = 0,30$ мкм/ч. и из рис. 2 определяем температуру источника цинка $T_{2n} = 560$ К. При равенстве $\Pi_s = \Pi_{2n} = 0,30$ мкм/ч из рис. 3 получим температуру источника серы $T_s = 330$ К. Во втором примере выберем относительные радиусы источников $\frac{\delta_{OZn}}{r_{2n}} = 0,4$ и $\frac{\delta_{OS}}{r_s} = 0,05$ и их углы наклона $\varepsilon_{2n} = 30^\circ$ и $\varepsilon_s = 10^\circ$. Определяем их температуры при температуре подложки 600 К и скорости роста пленки $2,0$ мкм/ч. Из рис. 4 при $T = 600$ К получим $\Pi_{2ns}^- = 4 \cdot 10^{-7}$ мкм/ч. По формуле (24) $\Pi_{2n} = 2,0$ мкм/ч и из рис. 2 $T_{2n} = 540$ К. Если $\Pi_s = \Pi_{2n} = 2,0$ мкм/ч, то из рис. 3 найдем $T_s = 350$ К.

5. Обобщение на случай, когда нормали источников не пересекаются в центре подложки

Случаю, когда нормали источников не пересекаются в центре подложки, соответствуют, согласно рис. I, значения $l_0 \neq 0$. Как показано в [3], при некоторых значениях можно получить более однородные пленки, чем при $l_0 = 0$. В связи с этим представляет интерес вычисление скорости роста пленки также при $l_0 \neq 0$.

Массу вещества dM_v/dt , испаряемую на элемент поверхности подложки dA_v вокруг точки (l, r) в единицу времени, можно найти, исходя из формулы (С I), которая описывается на рис. I статьи [2]. Выбор установки настоящей работы означает в терминах этого рисунка отсутствие правого источника, т.е. функцию Φ_- надо в формуле (С I) считать равной нулю. Остается только функция Φ_+ , однако в обозначениях настоящей статьи мы индекс + опускаем. Так получим

$$\frac{dM_v}{dA_v dt} = \frac{\Gamma}{\pi} \int_0^{s_0} \Phi(s, l, r) s ds, \quad (25)$$

где функция Φ определяется по формуле (В I3).

В целях дальнейших выкладок данного раздела удобно ввести величину

$$H(s_0, l_0, l, r) = \int_0^{s_0} \Phi(s, l, r) s ds. \quad (26)$$

Зависимость величины Φ от l_0 получается из формул (В I0) и (В I3). Однако в [2] этот результат не был подчеркнут особо.

Интеграл, стоящий в формуле (26), вычисляется элементарно и дает следующий результат:

$$H(s_0, l_0, l, r) = \frac{2\pi}{4G_4 - G_3^2} \cdot \left(\frac{(2G_2 - G_1 G_3) s_0^2 + G_2 G_3 - 2G_1 G_4}{(s_0^4 + G_3 s_0^2 + G_4)^{1/2}} - \frac{G_2 G_3 - 2G_1 G_4}{G_4^{1/2}} \right), \quad (27)$$

где

$$\left. \begin{aligned}
 G_1 &= \frac{h^2}{\cos^2 \varepsilon} + 3h \sin \varepsilon (l \cos \gamma + l_0) + 2 \sin^2 \varepsilon \cos \varepsilon (l \cos \gamma + l_0)^2 \\
 G_2 &= (l^2 + l_0^2 + 2ll_0 \cos \gamma) \left(\frac{h^2}{\cos^2 \varepsilon} + h \sin \varepsilon (l \cos \gamma + l_0) \right) + \\
 &\quad + \frac{h^2}{\cos^2 \varepsilon} G_1 \\
 G_3 &= 2(l^2 + l_0^2 + 2ll_0 \cos \gamma) + \frac{2h^2}{\cos^2 \varepsilon} + 4h \tan \varepsilon \cdot (l \cos \gamma + l_0) - \\
 &\quad - 4 \cos^2 \varepsilon (l \cos \gamma + l_0)^2 - 4l^2 \sin^2 \gamma \\
 G_4 &= (l^2 + l_0^2 + 2ll_0 \cos \gamma + \frac{h^2}{\cos^2 \varepsilon} + 2h \tan \varepsilon \cdot \\
 &\quad \cdot (l \cos \gamma + l_0))^2
 \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

На основе формул (25) и (26) в центр подложки, где $l = 0$, падает плотность потока атомов:

$$J = \frac{\Gamma N_A}{\pi M} H(s_0 l_0, 0, 0). \quad (29)$$

Сравниваем формулу (29) с формулой (10), которая дает плотность потока при $l_0 = 0$. Подставляя в формулу (29) предел функции H из формулы (27) при $l_0 \rightarrow 0$ (с учетом (28)), найдем, что она дает для J такой же результат, как формула (10). Отсюда становится ясно, что умножая найденную ранее при $l_0 = 0$ плотность потока на параметр

$$\mu = \frac{H(s_0, l_0, 0, 0)}{\lim_{l_0 \rightarrow 0} H(s_0, l_0, 0, 0)}, \quad (30)$$

получим плотность потока при $l_0 \neq 0$. Результаты вычислений по формуле (30) приведены в таблице I.

Таким образом, после введения параметра μ можно для определения скорости роста пленки повторить рассуждения, приведенные в предыдущих разделах.

Таблица I. Результаты вычисления μ
 Table 1 The calculated values of μ

ε	$\frac{\lambda_0}{h}$	$\frac{l_0}{h} = 0,1$	$\frac{l_0}{h} = 0,2$	$\frac{l_0}{h} = 1,0$	$\frac{l_0}{h} = 5,0$
10°	0,05	0,934	0,844	0,220	0,00256
	0,4	0,944	0,868	0,259	0,00299
20°	0,05	0,897	0,786	0,208	0,00378
	0,4	0,909	0,812	0,239	0,00437
30°	0,05	0,872	0,751	0,210	0,00548
	0,4	0,885	0,774	0,235	0,00620
45°	0,05	0,860	0,739	0,240	0,0102
	0,4	0,869	0,755	0,257	0,0112

6. Обсуждение результатов

В данной статье предпринята попытка вычисления скорости роста пленки сульфида цинка, получаемой методом молекулярных пучков при упрощающих предположениях, когда источники цинка и серы подчиняются косинусоидальному закону и не учитывается роль структуры подложки в процессе образования пленки. Для скорости роста пленки получена формула (24), содержащая температуры подложки и источника цинка. Температуру источника серы можно найти по заданной температуре источника цинка, исходя из стехиометрического условия.

Вычисления, приведенные по формуле (24), показывают, что зависимость скорости роста пленки от температуры подложки и источника цинка имеет экспоненциальный характер. Однако сравнить результаты вычислений с результатами эксперимента нам не удалось ввиду вероятного отсутствия более подробных данных по изготовлению пленок сульфида цинка методом эпитаксии молекулярных пучков до настоящего времени.

В заключительной части статьи показано также, как посредством вспомогательного параметра, введенного по формуле (30), можно результаты, полученные в предыдущих разделах, обобщить в случае, когда нормали источников не пересекаются в центре подложки.

Литература

1. Лембра Ю.Я., Сиймон Х.В.-Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1982, вып. 592, с. 35-46.
2. Лембра Ю.Я., Сиймон Х.В.-Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1982, вып. 632, с. 112-121.
3. Лембра Ю.Я., Сиймон Х.В.-Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1983, вып. 655, с. 138-144.
4. Smith D.L., Pickhardt V.Y.W. *Appl. Phys.* 1975, vol. 46, No 6, p. 2366-2374.
5. Технология тонких пленок. Справочник. / Под ред. Л. Майс-села, Р. Гленга. Т.1. М., 1977.
6. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М., 1961.
7. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. С.А. Медведева. М., 1970.
8. Goldfinger P., Jeunehomme M. *Trans. Faraday Soc.*, 1963, vol. 59, N 492, p. 2851-2867.
9. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л., 1978.

ON THE GROWTH RATE OF THE ZINC SULPHIDE LAYER PRODUCED BY THE METHOD OF MOLECULAR BEAMS

J. Lembra, H. Siimon

S u m m a r y

The formulae to calculate the growth rate of zinc sulphide layer are derived. The obeying of cosine law and neglecting the structure of the substrate is assumed. A graphic method to determine the temperatures of the sources of the constituent elements if the growth rate of the layer and the temperature of the substrate are known, is presented.

ОБРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ В ДЕЗИНТЕГРАТОРЕ

К.-С. Ребане

В работе показано, что при диспергировании электролюминофора часто следующими друг за другом ударами (дезинтеграторный метод) при малой степени диспергирования яркость электролюминесценции увеличивается. При увеличении диспергирования яркость начинает постепенно уменьшаться.

Нами было ранее показано [1], что предварительная пресовка электролюминофора при помощи гидравлического пресса может увеличивать яркость электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК), изготовленных из таких люминофоров. Было установлено, что основная причина этого явления есть разрушение больших агломератов в исходном порошке, что приведет к увеличению дисперсности порошка. Было также установлено, что при давлениях, существенно больших оптимального (несколько десятков МПа), яркость соответствующих ЭЛК существенно ниже исходных.

Эффективным методом диспергирования твердых материалов является их обработка в дезинтеграторе [2]. Дезинтегратор представляет собой прибор для измельчения сыпучих материалов. Измельчающая часть состоит из двух дисков с пальцами (корзины). Оба диска вращаются в противоположном направлении. Пальцы дисков расположены по кругам с разными радиусами. Пальцы одного диска вращаются между рядами пальцев другого диска. Диспергирование осуществляется ударами пальцев вращающихся дисков по кристалликам порошка, насыпанного в пространство между дисками.

Наши образцы, изготовленные из электролюминофора ЭЛ-516, обрабатывались в малом лабораторном дезинтеграторе с алюминиевыми корзинами. Дозировку диспергирования осуществили изменением частоты вращения корзины. Использовали следующие частоты: 50, 100, 150, 300 и 450 оборотов в секунду. Каждая партия люминофора составляла 7 г, время диспергирования 2 минуты.

Предварительные опыты с железными корзинами дезинтегра-

тора показали, что люминофор резко темнеет и его яркость в ЭЛК катастрофически падает. Это, очевидно, обусловлено попаданием большого количества железа в люминофор, а железо, как хорошо известно, является сильным тушителем люминесценции сульфида цинка (см., например, [3]). Так как алюминий является составной частью центров свечения электролюминофоров, можно ожидать, что изготовленные из алюминия корзины дезинтегратора не оказывают столь разрушающего действия на люминофор, как железные корзины.

Из каждой партии люминофора было изготовлено несколько ЭЛК и измерена их яркость при 115 В и 5000 Гц в ходе старения при 30–35% влажности. Зависимость средней начальной яркости (до старения) приведена в таблице. Из таблицы видно, что уже небольшое диспергирование ведет к 20–30 процентному приросту яркости, как это было и в случае прессовки. Далее, с увеличением скорости вращения дисков дезинтегратора яркость ЭЛК сначала медленно, потом резко уменьшается. В таблице приведены данные о толщине изготовленных конденсаторов, определенные двумя различными способами. Из них видно, что исходный прирост яркости не обусловлен уменьшением толщины конденсаторов, как и в случае прессовки.

Причиной увеличения яркости может быть изменение внутреннего сопротивления слоя, увеличение числа контактных потенциальных барьеров между зернами люминофоров, а, следовательно, и увеличение локальных точек испускания света (сравни также [4,5]). Не исключено, что причиной увеличения яркости ЭЛК могут быть также эффекты, известные из физической оптики и связанные с увеличением дисперсности порошка.

При более высоких степенях диспергирования разрушаются не только агломераты, существующие в порошке, но и сами мелкие кристаллики, что приводит к деградации центров свечения или также микробарьеров, расположенных как внутри зерен, так и на их поверхностях.

В ходе старения появившаяся в результате обработки порошка добавочная яркость постепенно уменьшается. Старение фосфоров с добавочной яркостью идет быстрее, чем старение исходных, притом так, что в пределе кривые яркости электролюминоесценции обработанных фосфоров асимптотически приближаются к кривым старения исходных фосфоров. Кривые старения, как известно, состоят из двух частей, которые соответствуют быстрому и медленному компонентам старения (см., например, [6]).

Таблица. Зависимость начальной яркости \bar{B} ЭЛК от частоты вращения T корзин дезинтегратора.

Table. The dependence of the brightness \bar{B} of the electroluminescent cells on the frequency T (cps) of discs of the desintegrator.

Частота T об/сек	\bar{B} отн.ед.	$\Delta\bar{B}$	\bar{d} мкм	$\Delta\bar{d}$ мкм	\bar{D} мкм	$\Delta\bar{D}$ мкм
0	195	± 15	36	± 6	28	± 1
50	265	± 50	38	± 6	28	± 2
100	259	± 31	31	± 3	26	± 1
150	225	± 23	28	± 3	25	± 1
300	130	± 13	23	± 2	24	± 1
450	27	± 5	25	± 3	25	± 1

\bar{d} - средняя толщина конденсатора, измеренная оптиметром.

- the average thickness of the electroluminescent cell, measured mechanically.

\bar{D} - средняя толщина конденсатора, вычисленная по формуле плоского конденсатора по данным емкости.

- the average thickness of electroluminescent cell, calculated from capacity, using plane capacitor formula.

Добавочная яркость предположительно связана в основном с первой, быстрой частью кривой старения. В образцах, в которых под действием диспергирования яркость уже существенно ниже яркости исходных образцов, первая, быстрая стадия, практически отсутствует. Это позволяет думать, что увеличение возможностей адсорбции воды на поверхности зерен, которое появляется с увеличением дисперсности порошка, вряд ли является в данном случае причиной появления добавочной яркости.

Выражаем благодарность доц. А. Паэ и В. Герасимову за помощь и содействие при выполнении данной работы.

Литература

1. Ребане К.-С.К.—Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1982, вып. 592, с. 47-54.
2. Хинт И.А. Основы производства силикальцитных изделий. — Л.: Гос. изд-во лит. по стр-ву, архитектуре и строит. материалам, 1962.
3. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров.—М.; Высшая школа, 1982, с. 248-251.
4. Работкин В.Л., Брунленберг В.Д.—В кн.: Электролюминесценция твердых тел. Киев, 1971, с. 75-76.
5. Верещагин И.К. Электролюминесценция кристаллов. — М.: Наука, 1974, с. 189-197.
6. Матизен Л.Д., Тальвисте Э.К., Таммик А.А.—Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1977, вып. 412, с. 67-78.

THE TREATMENT OF ELECTROLUMINESCENT POWDERS IN THE DESINTEGRATOR

K.-S. Rebane

S u m m a r y

This paper describes the results of investigating the influence of the dispergation of electroluminescent ZnS-Cu, Al powder by means of strong mechanical hit series (desintegrator method). At low levels of dispergation we get a small increase of electroluminescence, at high levels of dispergation the electroluminescence decreases quickly as it is shown in Table .

МЕХАНИЗМ УВЕЛИЧЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ

Б. А. Ковалев

Рассмотрены механизм увеличения стабильности и перспективы практического использования регенерационной способности электролюминофоров.

При изучении регенерационной способности состаренных электролюминофоров установлено, что после цикла старение — восстановление стабильность образцов заметно возрастает [1]. Ниже рассмотрены механизм увеличения стабильности и перспективы практического использования регенерации люминофоров для совершенствования эксплуатационных параметров электролюминофоров.

Хорошо известно, что при работе электролюминофоров яркость свечения (V) постепенно падает. Уменьшение величины V происходит в результате снижения скорости ионизационных процессов в барьерных областях микрокристаллов [2] и перехода нестехиометрического сульфида меди (вторая фаза) из одной модификации в другую с улучшенной стехиометрией [3]. Наблюдаемые изменения обусловлены диффузионно-дрейфовыми процессами (электродиффузией ионов междоузельной меди), происходящими в барьерных областях, в объеме и на поверхности зерен люминофоров.

При регенерации состаренных образцов ионы меди из приповерхностного слоя и объема зерен, в которых концентрация ее стала выше по сравнению с локальными областями [4], диффундируют в состаренные области. В результате этого восстанавливаются энергетические барьеры, увеличивается скорость ионизационных процессов и, как следствие, растет яркость свечения. Следовательно, ответственным за восстановление яркости является первый процесс, так как обратный переход стехиометрического сульфида меди в нестехиометрический при данных условиях регенерации невозможен [5].

Многочисленное повторение цикла старение—восстановление позволило установить, что уровень восстановленной яркости с течением времени постепенно снижается, а стабильность растет (рисунок).

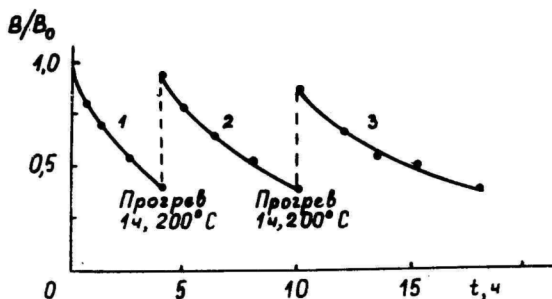


Рис. Изменение яркости свечения со временем свежеприготовленного (1) и регенерированных (2,3) электролюминофоров ЭЛС-510 В. Режим старения: 150 В, 10 кГц.

Fig. Variation in time t (in hrs) of the brightness of fresh (1) and regenerated (2,3) electroluminophor ЭЛС-510 В. The ageing conditions: 150V, 10 кcps.

Если исходить из того факта, что увеличение яркости связано с диффузией меди в места генерации электролюминесцентного излучения, то рост стабильности после регенерации, по всей вероятности, обусловлен улучшением стехиометрии сульфида меди, происшедшим на стадии старения.

В целях подтверждения этого предположения брали неотмытый люминофор типа ЭМ-510 и отжигали в вакууме в течение 0,5, 3 и 6 ч при температуре 650°C для получения Cu_{2-x}S заданного состава [5]. Идентификацию сульфида меди осуществляли сравнением спектров рентгенолюминесценции отмытых и неотмытых люминофоров [3]. Стехиометрия сульфида меди в полученной серии образцов изменяется в зависимости от времени отжига по схеме $\text{Cu}_{1,75}\text{S}(0) \rightarrow \text{Cu}_{1,8}\text{S}(0,5\text{ч}) \rightarrow \text{Cu}_{1,9}\text{S}(3\text{ч}) \rightarrow \text{Cu}_{1,96}\text{S}(6\text{ч})$. В данной серии образцов были измерены яркость свечения и стабильность в условиях одинаковых значений V . Установлено, что стабильность люминофоров монотонно растет с уменьшением значений x в соединении Cu_{2-x}S , а величина V , достигая максимума при значении x , равном 0,2, затем постепенно снижается.

Таким образом, люминофоры, имеющие в своем составе сульфид меди улучшенной стехиометрии, обладают повышенной

стабильностью, т.е. в таких образцах отсутствует или сильно замедлен спад яркости, связанный с фазовыми превращениями в сульфиде меди при старении. По-видимому, аналогичная ситуация складывается в регенерированных образцах, в которых присутствует образовавшийся на стадии старения сульфид меди с улучшенной стехиометрией.

Учитывая повышенную стабильность регенерированных образцов, был проведен ряд опытов с электролюминесцентными панелями, изготовленными из различных люминофоров, помещенных в органический (лак ВС-530) и неорганический (стеклоэмаль) диэлектрики. Ниже приведены результаты некоторых исследований (таблица). Все электролюминесцентные панели состарены до 40% остаточной яркости и после восстановления испытаны на стабильность в условиях одинаковой яркости.

Таблица

Время полуспада яркости свечения электролюминесцентных панелей до и после регенерации

Table

The half-lifetime of electroluminescent panels before and after regeneration

Тип люминофора	Тип диэлектрика	Условия предварительного старения при 150 В	Условия регенерации	Время полуспада яркости свечения при 150 В, 15 кГц, ч
ЭЛС-455В	ВС-530	-	-	2
		15 кГц, 20°C	150°C, 5 ч	4
		6 кГц, 75°C	200°C, 0,5 ч	3,8
		1 кГц, 100°C	200°C, 0,5 ч	3,5
ЭМ-510	Стеклоэмаль	-	-	3
		15 кГц, 20°C	150°C, 5 ч	5
		6 кГц, 75°C	200°C, 1 ч	6
		1 кГц, 100°C	200°C, 0,5 ч	4,5
ЭЛС-580С	Стеклоэмаль	-	-	3,5
		15 кГц, 20°C	150°C, 5 ч	6
		6 кГц, 75°C	200°C, 1 ч	7
		1 кГц, 100°C	200°C, 0,5 ч	4,5

Из таблицы видно, что время полуспада яркости свечения регенерированных панелей в 1,7-2 раза выше по сравнению со свежеприготовленными. Следует отметить, что на опыте не наблюдается роста времени полуспада более чем в два раза. На основании проведенных исследований можно предложить способ увеличения срока службы электролюминесцентных устройств, заключающийся в том, чтобы свежеприготовленные панели (до стадии вклеивания их в корпус и герметизации) подвергать воздействию электрического поля с частотой 1-15 кГц при температуре 20-100°C в течение времени, достаточного для получения остаточной яркости 15-40% с последующей термообработкой состаренных панелей (без поля) при 150-200°C в течение 0,5-5 ч. Безусловно, указанные режимы должны быть дифференцированы: менее жесткие температурные условия предварительного старения и восстановления можно рекомендовать для панелей с органической связкой.

Таким образом, используя свойство регенерированных люминофоров, можно увеличить срок службы изделий по крайней мере в два раза, а это уже достаточная величина для практических целей.

Литература

1. Ковалев Б.А.-Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1982, вып. 592, с. 55-62.
2. Верещагин И.К., Ковалев Б.А., Селезнев В.А.-ЖПС, 1977, т. 27, вып. 4, с. 739-744.
3. Ковалев Б.А., Цюрупа О.В.-Светотехника, 1983, № 8, с.14-16.
4. Ковалев Б.А., Меркулова В.В. - В кн.: Люминесцентные материалы и полупродукты для них. Ставрополь, 1978, с.35. (Сб. научн. тр. ВНИИ люминофоров, вып. 17).
5. Самсонов Г.В., Дроздов С.В. Сульфиды. - М.: Металлургия, 1972.- 304 с.

THE MECHANISM OF THE ENHANCING STABILITY
OF REGENERATED ELECTROLUMINOPHORS

B. Kovalyov

S u m m a r y

Various powdered ZnS electroluminophors were preliminarily aged up to 40 per cent of their initial brightness in electroluminescent panels with different binders (Table). After that those panels were regenerated by heat treatment at 150-200°C during 0.5-5 hrs. without applying an electric field. By that the level of their brightness was partially restored as shown on Fig. The half-lifetime of electroluminophors regenerated in such a way is 1.7-2 times longer than that of preliminary ageing. The phenomenon is attributed to the changes in stoichiometry of the copper sulphide phase inherent in those luminophors.

ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕКОМБИНАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
G - Cu, Mn²⁺ И А-ЦЕНТРОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ
ZnS ПРИ 3,6 - 3,9 эВ

К.Э. Таркпеа, А.Э.-Р. Отс

При температурах 77 К и 300 К в спектральной области 3,6-3,9 эВ исследованы спектры возбуждения люминесценции G - Cu, Mn²⁺ и А-центров в кубических монокристаллах ZnS, выращенных из расплава под давлением. Показано, что возбуждение рекомбинационной люминесценции этих центров происходит в результате перехода электрона из валентной зоны на локальный уровень с энергией $E_c = 0,06$ эВ, с которого электрон термически переходит в зону проводимости. Спектры возбуждения люминесценции в значительной мере зависят от обработки поверхности кристалла.

Хорошо известно, что рекомбинационная люминесценция G - Cu ($h\nu = 2,36$ эВ), Mn²⁺ ($h\nu = 2,13$ эВ) и А-центров ($h\nu = 2,65$ эВ) в сульфиде цинка эффективно возбуждается светом с энергией кванта $h\nu$, близкой к ширине запрещенной зоны E_g . Возбуждение люминесценции поликристаллических образцов обнаружено при переходах зона-зона и при экситонных переходах в работах [1,2,3]. Для монокристаллов ZnS найдено, что спектр возбуждения люминесценции (СВЛ) состоит из нескольких узких полос с характерным отношением интенсивностей [4], сдвинутых относительно экситонных полос возбуждения в длинноволновую область спектра. Наиболее интенсивная полоса возбуждения при $h\nu = 3,77$ эВ ($T = 77$ К) в работах [4,5] интерпретировалась как межзонный переход из валентной зоны Γ_8 в зону проводимости Γ_6 , что, однако, противоречит значениям ширины запрещенной зоны E_g , равным при 77 К для кубического и гексагонального ZnS 3,83 эВ и 3,91 эВ соответственно [6]. В работе [7] узкие полосы в СВЛ А-центра связыва-

лись с локальными уровнями в запрещенной зоне. В настоящей работе более подробно рассматриваются свойства этих полос возбуждения.

Объектами исследования в данной работе являлись монокристаллы ZnS с доминирующей кубической фазой, выращенные из расплава под давлением. Методом ЭПР установлено наличие дефектов упаковки, а также Fe^+ , Fe^{3+} , Cu^+ , Mn^{2+} и А-центров в исследуемых кристаллах. СВЛ были зарегистрированы флуоресцентным спектрофотометром "Хитачи 650-60". Источником возбуждающего света служила ксеноновая лампа мощностью 150 Вт. Коррекция спектров осуществлялась автоматически при помощи родамина Б в интервале длин волн 280-600 нм.

В СВЛ А-центра при 300 К четко выделяются две полосы с максимумами при 3,66 и 3,74 эВ, в значительной мере зависящие от обработки поверхности кристалла (рис. 1).

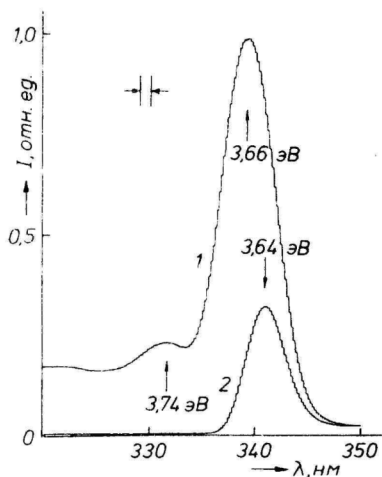


Рис. 1. СВЛ А-центра при 300 К до (1) и после (2) полировки поверхности скола кристалла алмазным порошком.

Fig. 1. excitation spectra of the A-center luminescence at 300K before (1) and after (2) polishing the cleaved surface of the crystal with diamond powder.

Интенсивность этих полос уменьшается в несколько раз после полировки поверхности скола кристалла мягкой тканью, а обработка поверхности скола кристалла алмазным порошком приводит к исчезновению рассматриваемых полос в СВЛ. Сохраняется лишь слабая полоса 3,64 эВ, которая отличается по своей природе от полос 3,66 и 3,74 эВ. Одновременно с убыванием интенсивности полосы 3,74 эВ падает также и интенсивность возбуждения люминесценции при межзонных переходах с энергией кванта $h\nu > 3,74$ эВ.

При понижении температуры от 300 до 77 К полоса 3,66 эВ смещается до 3,77 эВ, а полоса 3,74 эВ — соответственно до 3,84 эВ, как показано на рис. 2. Величина смещения (0,1 эВ) равняется изменению ширины запрещенной зоны E_g (77 К) — E_g (300 К) кубического ZnS [6], что дает основание считать, что обе полосы связаны с кубической фазой кристалла. При 77 К СВЛ также зависит от состояния поверхности кристалла, полировка кристалла алмазным порошком резко уменьшает интенсивность рассматриваемых полос.

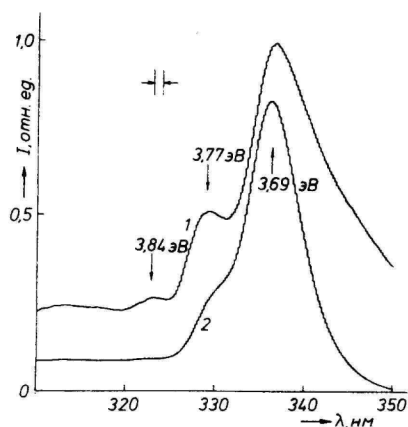


Рис. 2. СВЛ А-центра при 77 К до (1) и после (2) полировки поверхности скола кристалла алмазным порошком.

Fig. 2 Excitation spectra of the A-center luminescence at 77K before (1) and after (2) polishing the cleaved surface of the crystal with diamond powder.

Полосы 3,77 эВ и 3,84 эВ регистрируются при 77 К и в спектрах возбуждения зеленой люминесценции Cu (G-Cu) и желтой люминесценции Mn^{2+} (рис. 3), что говорит о бимолекулярном характере люминесценции. Такой вывод согласуется с результатами работы [2], где обнаружено наличие экситонных линий в СВЛ Mn^{2+} центров. Слабое возбуждение мономолекулярного голубого свечения Cu 2,79 эВ (B-Cu) при 3,77 и 3,84 эВ в нашем случае вероятнее всего объясняется частичным перекрытием полос люминесценции B-Cu и G-Cu.

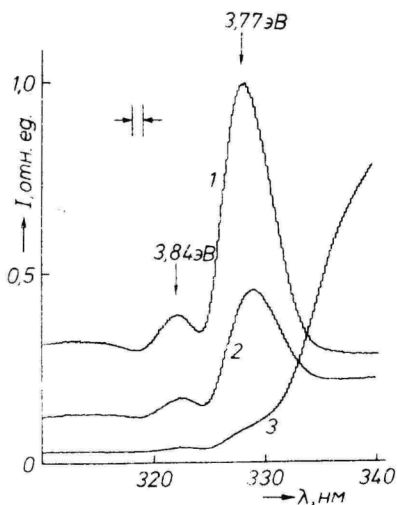


Рис. 3. СВЛ с поверхности скола кристалла G-Cu (1), Mn^{2+} (2) и B-Cu (3) центров при 77 К.

Fig. 3 Excitation spectra of G-Cu (1), Mn^{2+} (2) and B-Cu (3) centres luminescence at 77K from the cleaved surface of the crystal.

При 77 К в спектре люминесценции А-центра трудно выделить полосу 2,65 эВ, так как она сильно перекрывается доминирующей полосой 3,06 эВ. Люминесценция 3,06 эВ возбуждается только в полосе 3,69 эВ, на краю которой находятся исследуемые нами полосы 3,77 и 3,84 эВ (рис. 2). Полоса возбуждения 3,69 эВ не зависит от обработки поверхности кристалла и тем самым отличается от полос 3,77 и 3,84 эВ. В работе [5] полоса возбуждения 3,69 эВ интерпретируется

как результат перехода электрона с основного уровня А-центра (вакансии цинка) на возбужденный уровень, соответствующий ассоциированному с вакансией цинка иону Ag^{3+} или Cl^- . После релаксации электрон совершает обратный переход, испуская квант люминесценции с энергией 3,06 эВ. Так как возбужденный уровень находится значительно выше дна зоны проводимости, то при наличии в зоне свободных электронов с малой энергией люминесценции 3,06 эВ не возникает. Люминесценция А-центра 2,65 эВ соответствует переходу электрона с уровня изолированного донора на основной уровень А-центра. Эта модель согласуется и с нашими результатами.

Природа полос 3,77 и 3,84 эВ в СВЛ исследуемых центров до сих пор окончательно не установлена. По нашим данным, энергетическое расстояние между рассматриваемыми максимумами СВЛ составляет 0,07 эВ как при 300 К, так и при 77 К. Это значение хорошо совпадает с величиной спин-орбитального расщепления валентной зоны кубического ZnS [6]. Поэтому следует думать, что начальным состоянием электронного перехода при поглощении кванта возбуждающего света является валентная зона. Полуширина и форма исследуемых полос возбуждения одинаковы при 300 К и 77 К в пределах погрешности эксперимента. Это позволяет предполагать, что совершается вертикальный электронный переход. Так как $h\nu < E_g$, то конечным состоянием данного перехода должен быть локальный уровень на $0,06 \pm 0,01$ эВ ниже зоны проводимости. Интенсивность исследуемых полос возбуждения существенно падает при длительном возбуждении или повторном сканировании СВЛ при 77 К. При 300 К этого явления не наблюдается. Можно предполагать, что при 300 К происходит термический переход электрона с уровня $E_c - 0,06$ эВ в зону проводимости, при 77К вероятность термического перехода уменьшается.

Сильная чувствительность СВЛ к характеру обработки образца заставляет предполагать, что по своей природе дефекты с энергией $E_c - 0,06$ эВ, ответственные за возбуждение люминесценции в нашем случае, являются поверхностными дефектами, свойственными монокристаллам ZnS .

Литература

1. Kawai H., Hoshina T.-Solid State Comm.,1977, vol.22, p.391.
2. Hoshina T., Kawai H.- Jap. J. Appl. Phys.,1980,vol.19,p.267.
3. Uehara Y.,- J. Chem. Phys., 1969, vol.51, p.4385.
4. Halperin A., Arbell H.-Phys. Rev., 1959, vol.113, p.1216.
5. Oda S., Kukimoto H. J.-Lumin., 1979, vol.18/19, p.829.
6. Соболев В.В.-В кн.: Зоны и экситоны соединений группы $A^{II}B^{VI}$. КИШИНЕВ, 1980, с. 35.
7. Отс А.Э.-Р.-Уч. зап. Тартуск. ун-та, 1982, вып.632 с. 58-66.

EXCITATION OF THE RECOMBINATION LUMINESCENCE OF G-Cu, Mn^{2+} AND A-CENTRES IN ZnS SINGLE CRYSTALS AT 3,6 - 3,9 eV

K. Tarkpea, A. Ots

S u m m a r y

Excitation spectra of the recombination luminescence of G-Cu, Mn^{2+} and A-centres are investigated in ZnS cubic single crystals grown from the melt. At 77K we recorded the excitation bands of 3,77 eV and 3,84 eV, which are dependent on the treatment of the surface of the crystals. It is supposed that the initial state corresponding to these electronic transitions is the spin-orbitally splitted valence band and the final state is the local level of $0,06 \pm 0,01$ eV below the conduction band.

Содержание

Ребане К.-С.К. Об истории открытия явления электролюминесценции	3
Rebane K.-S. On the History of the Discovery of Electroluminescence. Summary	8
Верещагин И.К., Кокин С.М. Старение электролюминофоров..	9
Vereschagin I., Kokin S. The Ageing of Electroluminescent Phosphors. Summary	34
Родкин М.А. Электролюминесценция тонкопленочных структур на основе $ZnS:TbF_3$ с двумя изолирующими слоями $\frac{1}{2} O_3$	35
Rodkin M. Electroluminescence of $ZnS:TbF_3$ ACTFEL Structures with Y_2O_3 Double Insulating. Summary....	47
Родкин М.А., Войханский М.А. Излучение тонкопленочных электролюминесцентных структур на основе $ZnS:Mn$ при возбуждении импульсным напряжением	49
Rodkin M., Voiyhanski M. Light Emission Characteristics of $ZnS:Mn$ ACTFEL Structures under Pulse Excitation. Summary	58
Матизен Л.Д., Тальвисте И.-В.О., Тальвисте Э.К., Таммик А.-А.А. Определение электрических характеристик электролюминесцентного конденсатора.....	60
Matisen L., Talviste I.-V., Talviste E., Tammik A.-A. Determining the Electrical Characteristics of an Electroluminescent Cell. Summary	72
Ребане К.-С.К., Матизен Л.Д., Пузенко Т.В., Тальвисте Э.К. Влияние условий контактирования зерен на старение порошковых электролюминесцентных слоев.....	74
Rebane K.-S., Matisen L., Puzenko T., Talviste E. The Influence of Grain Contacting Conditions on the Ageing of Powdered Electroluminescent Layers. Summary	81
Лембра Ю.Я., Селлиов Л.И. К вычислению квантового выхода ударной ионизации в механизме предпробойной электролюминесценции	82
Lembra J., Selliov L. On Calculation of the Quantum Efficiency of Impact Ionization in the Mechanism of Sub-Breakdown. Electroluminescence. Summary.....	87

Лембра Ю.А., Сиймон Х.В. О скорости роста пленки сульфида цинка, изготавливаемой методом молекулярных пучков	89
Lembra J., Siimon H. On the Growth Rate of the Zinc Sulphide Layer Produced by the Method of Molecular Beams. Summary	I03
Ребане К.-С. Обработка электролюминофоров в дезинтеграторе.....	I04
Rebane K.-S. The Treatment of Electroluminescent Powders in the Desintegrator. Summary	I07
Ковалев Б.А. Механизм увеличения стабильности регенерированных электролюминофоров.....	I08
Kovalyov B. The Mechanism of the Enhancing Stability of Regenerated Electroluminophors. Summary.....	II2
Таркпеа К.Э., Отс А.Э.-Р. Возбуждение рекомбинационной люминесценции G-Cu, Mn ²⁺ и A-центров в монокристаллах ZnS при 3,6-3,9 эВ	II3
Tarkpea K., Ots A. Excitation of the Recombination Luminescence of G-Cu, Mn ²⁺ and A-Centres in ZnS Single Crystals at 3,6-3,9 eV. Summary	II8
К сведению авторов	I2I

**К сведению авторов
"Ученых записок ТГУ" об оформлении
приложений к статьям**

I. В список литературы должны войти следующие данные.

Для книг: Фамилия и инициалы автора (авторов), полное название книги, данные о переиздании и о переводе, том или выпуск, место издания, издательство, год издания, общее количество страниц.

Для статей в сборниках: Фамилия и инициалы автора (авторов), заглавие статьи, полное название сборника, том или выпуск, место издания, издательство, год издания, первая и последняя страницы статьи.

Для статей в продолжающихся изданиях научных и др. учреждений: Фамилия и инициалы автора (авторов), заглавие статьи, название издания, название учреждения или организации, год издания, том или выпуск общей нумерации сериала, название подраздела, том или выпуск подсерии, первая и последняя страницы статьи.

Для материалов конференций, симпозиумов и т.д.: Фамилия и инициалы автора (авторов), заглавие статьи, название конференции, название издания, том сборника, если это указано на титульном листе (доклады, тезисы докладов и т.д.) место и время проведения конференции, место издания сборника, год издания, первая и последняя страницы статьи.

Для статей в периодических изданиях: Фамилия и инициалы автора (авторов), заглавие статьи, название журнала, данные о серии, год издания, том, выпуск, номер, первая и последняя страницы статьи.

2. Подписи к рисункам: на русском и английском языках.
3. Таблицы: заглавие и объяснения на русском и английском языках.
4. К статье обязательно приложить резюме на английском языке объемом не более одной страницы машинописного текста.
5. Реферат к статье должен иметь индекс УДК.
6. Рисунки должны быть представлены в двух экземплярах размером не более 100x150 мм (один из них служит оригиналом для копирования).

УДК 535.37:539.2 (09):378.4 (472.2)

ОБ ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ ЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛОМИНЕСЦЕНЦИИ. К.-С.К. Ребане, Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 692 . Тарту. 1984, с. 3 - 8.

Работа посвящена 60-летию открытия и начала исследования электролюминесценции. Уточняется история открытия инжекционной электролюминесценции О.В. Лосевым. Дается сравнение истории открытия и первых исследований инжекционной электролюминесценции и предпробойной электролюминесценции.

Библ. + 21 назв. 2 фотографии.

УДК 535.376

СТАРЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ. И.К. Верещагин., С.М. Кокин. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 692 . Тарту . 1984, с.9-34.

Приведены сведения о старении ZnS - электролюминофоров, работающих при различных влажностях среды, температурах и напряжениях. Изучено изменение со временем величин, характеризующих процессы генерации и рекомбинации неравновесных носителей заряда. Раздельно исследованы две составляющие старения - объемная и поверхностная и определен их вклад в общий спад яркости. Оценена роль влаги, присутствующей в диэлектрике или на поверхности зерен люминофора. Рассмотрены закономерности электродиффузионных процессов для случая сильного и неоднородного электрического поля в кристаллах. Вычисленные характеристики старения сравнены с измеренными.

Илл. - 15. Библ. - 42 назв.

УДК 535.376

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР
НА ОСНОВЕ $ZnS:TbF_3$ С ДВУМЯ ИЗОЛИРУЮЩИМИ
СЛОЯМИ Y_2O_3 . М.А. Родкин. Учен. зап. Тартуск.
ун-та, вып. 692. Тарту, 1984, с. 35 - 47.

Изготовлены яркие тонкопленочные электролюминесцентные (ТПЭЛ) структуры зеленого цвета свечения на основе $ZnS:TbF_3$ с двумя изолирующими слоями Y_2O_3 . При непрерывном возбуждении на частоте 5 кГц получена яркость свыше 1000 кд/м². Установлена возможность использования структур в высокоярких и высококонтрастных индикаторах при непрерывном возбуждении. Исследованы соответствующие характеристики. Впервые исследовано поведение ТПЭЛ структур на основе $ZnS:TbF_3$ в процессе предварительного старения, результаты исследования указывают на внутреннюю стабильность изготовленных структур.

Исследованы амплитудная и частотная характеристики яркости при возбуждении биполярным импульсным напряжением. Установлена принципиальная пригодность изготовленных ТПЭЛ структур для построения матричных экранов с числом строк до 240, обладающих яркостью 50-70 кд/м² при частоте кадров 300-400 Гц.

Илл. - 9. Библ. - 6 назв.

УДК 535.376

ИЗЛУЧЕНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ
СТРУКТУР НА ОСНОВЕ $ZnS:Mn$ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ
ИМПУЛЬСНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ. М.А. Родкин, М.А. Вой-
ханский. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 692.
Тарту, 1984, с. 49 - 58.

В режиме возбуждения разнополярными раздвинутыми импульсами напряжения исследованы зависимости яркости излучения тонкопленочных электролюминесцентных структур на основе $ZnS:Mn$ с двумя изолирующими слоями Y_2O_3 от взаимного расположения, амплитуды, длительности и частоты возбуждающих импульсов. Указаны основные принципы построения схем управления матричными экранами на базе исследованных структур и предельно достижимые яркость и число строк таких экранов.

Илл. - 6. Библ. I назв.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
 ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО КОНДЕНСАТОРА. Л.Д. Ма-
 тизен, И.-В.О. Тальвисте, Э.К. Тальвисте,
 А.-А.А. Таммик. Учен. зап. Тартуск. ун-та,
 вып. 692 . Тарту, 1984, с. 60 - 72.

Разработана методика однозначного определения параметров трехэлементного эквивалента ЭЛК, где люминофору соответствует параллельная RC_p - цепочка, а диэлектрику — последовательная с ней емкость C_d . Наряду с определенными при помощи моста с селективным индикатором эффективной емкостью C^* и сопротивления потерь R^* измерена последовательная емкость C_1 ЭЛК методом экстраполяции равнояркостных линий. Даны формулы перехода от измеренных значений C_1 , C^* и R^* к C_p , C_d и R . На основе последних вычисляется доля напряжения, приходящаяся на люминофор, вольт-амперная характеристика активных областей ЭЛК, плотность активного тока в них j_a , плотность заряда Q на барьере, его временная постоянная τ и др. величины. Для ЭЛК с электролюминофором ЭЛС-510 получены не зависящие от напряжения возбуждения $\tau = 10^{-4}$ с,
 $Q_{\text{макс}} = 2,4 \cdot 10^{11}$ электрон/см², $\Gamma_a \text{ макс} = 1,3$ мА/см².

Илл. - 7. Библи. - 12 назв.

УДК 535.376

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КОНТАКТИРОВАНИЯ ЗЕРЕН НА
СТАРЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ
СЛОЕВ. К.-С.К. Ребане, Л.Д. Матизен, Т.В. Пу-
зенко, Э.К. Тальвисте. Учен. зап. Тартуск.
ун-та, вып. 692 . Тарту, 1984, с. 74-80.

Варьированием условий нанесения поверхностного слоя гид-
роокиси титана на зерна порошкового электролюминофора ЭЛ-520
видоизменены условия их контактирования в электролюминес-
центном слое на основе полимерного связующего ЭП-96. При
этом изменяется начальная яркость, замедляется ее спад при
длительной работе, а также изменяются эффективные электри-
ческие параметры. Отношение яркости к плотности активного
тока при этом является приблизительно постоянной величи-
ной. Эту особенность связывают с изменением ионной прово-
димости межкристаллитных диэлектрических прослоек.
Илл. - 2. Библ. - 12 назв.

УДК 535.373

К ВЫЧИСЛЕНИЮ КВАНТОВОГО ВЫХОДА УДАРНОЙ ИОНИЗА-
ЦИИ В МЕХАНИЗМЕ ПРЕДПРОБОЙНОЙ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕС-
ЦЕНЦИИ. Ю.Я. Лембра, Л.И. Селлиов. Учен. зап.
Тартуск. ун-та, вып. 692 . Тарту, 1984,
с. 82-87.

Исследуются формулы, выведенные в работе М.В. Фока и
др. (РЖ Физика, 1983, 4Д906) для вычисления квантового вы-
хода ударной ионизации в механизме предпробойной электролю-
минесценции. Показана связь интегралов, входящих в эти фор-
мулы, с известными функциями математической физики. С помо-
щью метода перевала получены новые оценки для этих интеграл-
ов, которые лучше согласуются с результатами численного ин-
тегрирования, чем оценки, приведенные в реферируемой выше
статье.

Библ. - 6 назв.

УДК 531.788

О СКОРОСТИ РОСТА ПЛЕНКИ СУЛЬФИДА ЦИНКА,
ИЗГОТОВЛЯЕМОЙ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ.

Ю.Я. Лембра, Х.В. Сиймон. Учен. зап. Тартуск.
ун-та, вып. 692 . Тарту, 1984, с. 89-103.

Предполагая выполнение косинусоидального закона и пренебрегая ролью структуры подложки, в методе молекулярных пучков вычислена скорость роста пленки сульфида цинка. На основе полученных формул предложен графический метод для определения температур источников цинка и серы, если заданы скорость роста пленки и температура подложки.

Илл. - 4. Табл. - 1. Библ. - 9 назв.

УДК 535.376.2

ОБРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛМИНОФОРОВ В ДЕЗИНТЕГРАТОРЕ.

К. - С. Ребане. Учен. зап. Тартуск. ун-та,
вып. 692 . Тарту, 1984, с. 104-107.

Показано, что при обработке электролюминофора ЭЛ-516 быстрыми следующими друг за другом механическими ударами (дезинтеграторный метод) при использовании алюминиевых дисков дезинтегратора, яркость ЭЛ конденсаторов при малой степени диспергирования растет на 20-30%. С увеличением степени диспергирования яркость свечения быстро уменьшается и почти полностью исчезает первоначальная быстрая стадия старения электролюминесценции.

Табл.- 1. Библ. - 6 назв.

УДК 621.3.032.35

МЕХАНИЗМ УВЕЛИЧЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ РЕГЕНЕ-
РИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ. Б.А. Кова-
лев. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 692 .
Тарту, 1984, с. 108-111.

Показано, что время полуспада яркости свечения порошко-
вых электролюминофоров, прошедших после предварительного
старения (до 40% остаточной яркости) регенерацию, заключаю-
щуюся в их термообработке при 150-200°C в течение 0,5-5 ча-
сов, увеличивается в 1,7-2 раза. Рост стабильности связыва-
ют с улучшением стехиометрии сульфида меди.

Илл. - 1. Табл. - 1. Библ. - 5 назв.

УДК 535.373.2

ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕКОМБИНАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
G-Cu, Mn²⁺ И A-ЦЕНТРОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ
ZnS при 3,6 - 3,9 эВ. К.Э. Таркпеа,
А.Э.-Р. Отс. Учен. зап. Тартуск. ун-та,
вып. 692 . Тарту, 1984, с. 113-118.

Исследованы спектры возбуждения рекомбинационной люми-
несценции G-Cu, Mn²⁺ и A-центров в кубических моно-
кристаллах ZnS, выращенных из расплава под давлением. При
температуре 77 К зарегистрированы полосы возбуждения 3,77 эВ
и 3,84 эВ, зависящие от обработки поверхности кристалла.
Предложена модель, где начальным состоянием электронных пе-
реходов при возбуждении является спин-орбитально расщеплен-
ная валентная зона, а конечным состоянием локальный уро-
вень на 0,06 ± 0,01 эВ ниже зоны проводимости. С этого уро-
вня происходит термический переход электрона в зону про-
водимости.

Илл. - 3. Библ. - 7 назв.

Ученые записки Тартуского государственного университета.
Выпуск 692.
ОБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СТРУКТУР НА СУЛЬФИДЕ
ЦИНКА.
Труды по электролюминесценции.
На русском языке.
Резюме на английском языке.
Тартуский государственный университет,
ЗСР, 202400, г.Тарту, ул.Оликооли, 18.
Ответственный редактор А. Айда.
Корректоры И. Кильмоя, Ш. Пауска, К. Унт.
Подписано к печати 23.II. 1984.
МВ 10550.
Формат 60x90/16.
Бумага писчая.
Машинопись. Ротапринт.
Учетно-издательских листов 6,63.
Печатных листов 8,5 + 2 вклейки.
Тираж 500.
Заказ № II29.
Цена 1 руб.
Типография ТГУ, ЗСР, 202400, г.Тарту, ул.Пялсова, 14.