

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED  
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS  
ALUSTATUD 1893.a. ВІСНІК 379 ВИПУСК ОСНОВАНИ В 1893.г.

---

---

ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED  
TÖÖD  
V  
ТРУДЫ  
ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ



ТАРТУ 1976

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED  
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS  
ALUSTATUD 1893.a. VIHK 379 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.г.

---

ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED  
TÖÖD  
V  
ТРУДЫ  
ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

TARTU 1976

Редакционная коллегия:

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

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА. Выпуск 379. ТРУДЫ ПО ЭЛЕКТ-  
РОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ У. На русском языке. Резю-  
ме на английском и эстонском языках. Тар-  
туский государственный университет. ЭССР,  
г. Тарту, ул. Пликооли, 18. Ответственный  
редактор Т.Кюльмоя. Корректоры В.Логинова,  
К.Тигане. Сдано в печать 31/ХП 1975 г. Бу-  
мага печатная № 2 30x45 1/4. Печ. листов  
12,25. Учетно-издат. листов 10,03. Тираж  
800. МВ 00601. Типография ТТУ, ЭССР, г.Тар-  
ту, ул. Пялсони, 14. Зак. № 1487.  
Цена 1 руб.

2 - 3

ПРОЦЕССЫ ДИФФУЗИИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ДЕГРАДАЦИЯ  
(СТАРЕНИЕ) ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР

Б.И. Болтакс

Долговечность и стабильность работы полупроводниковых приборов зависит от ряда факторов, из которых решающими являются происходящие при хранении и эксплуатации приборов диффузионные процессы, приводящие к перераспределению примесей и дефектообразованию как в самой матрице, так и в ее активной части, главным образом, в области созданных переходов ( $p-n$ ,  $p-n-p$ ,  $p-i$  и др.). В основе деградации всех без исключения типов приборов лежат явления диффузии, распада пересыщенных твердых растворов и дефектообразования, поэтому в работе им уделено большое внимание. Приводится также краткий обзор современных представлений о механизме диффузии примесей в полупроводниках.

Первые теоретические представления о механизме диффузии в твердых телах, как известно, были развиты в начале 30-х годов Я.И. Френкелем. Согласно этим представлениям, диффузия в твердых телах является статистическим процессом случайных, нескоррелированных скачков атомов из одних положений равновесия в другие. При этом коэффициент диффузии описывается простой формулой:

$$D = \gamma a^2 \nu_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (1)$$

Здесь  $a$  - длина скачка,  $\nu_0$  - постоянная, по порядку величины равная периоду собственных колебаний атомов в узлах кристаллической решетки ( $\sim 10^{-13}$  сек),  $\Delta E$  - энергетический барьер между двумя положениями равновесия, а  $\gamma$  - численный множитель, характеризующий геометрическое расположение тех мест, куда могут переходить диффундирующие атомы (ближайшие вакансии или междоузлия). Для того, чтобы имел место направленный перенос вещества, в образце должен существовать градиент химического потенциала,

(в частности, градиент концентрации). При этом возникает поток частиц, величина которого  $P$  определяется формулой:

$$P = -D \frac{\partial N}{\partial x} . \quad (2)$$

Формула (1), ввиду ее общности, справедлива для диффузионных процессов в любых конденсированных системах. Однако поскольку речь пойдет о полупроводниках, то прежде всего следует остановиться на отличительных особенностях процессов диффузии именно в этом классе материалов.

При рассмотрении диффузионных процессов в полупроводниках, в отличие от металлов, следует учитывать как заряд диффундирующих частиц, так и заряд вакансий, когда механизм диффузии носит вакансионный характер. Это обстоятельство влечет за собой целый ряд интересных следствий. Во-первых, как известно, не все диффундирующие частицы, как и не все вакансии, находятся в одинаковых зарядовых состояниях. Когда диффузия происходит при не очень высокой температуре, то часть диффундирующих частиц находится в заряженном состоянии, а другая часть - в нейтральном. Многозарядные ионы и вакансии могут быть в нескольких зарядовых состояниях. С другой стороны, в каждом зарядовом состоянии диффундирующей частице присущ свой коэффициент диффузии  $D_i$ . Поскольку соотношение между концентрациями частиц в различных зарядовых состояниях определяется положением уровня Ферми полупроводника, а на опыте измеряется некий усредненный ("эффективный") коэффициент диффузии, то возникает и своеобразная зависимость коэффициента диффузии  $D_{эф}$  от уровня Ферми (т.е. от концентрации свободных носителей тока).

$$D_{эф} = \sum D_i \frac{\partial N_i}{\partial N} , \quad (3)$$

$$a \quad \frac{\partial N_i}{\partial N} = f(E_F) . \quad (4)$$

Таким образом, эффективный коэффициент диффузии  $D_{эф}$  представляет собой сумму реальных коэффициентов диффузии  $D_i$ , умноженный каждый на статистический вес данного сое-

днения, который, в свою очередь, зависит от уровня Ферми.

Принято считать, что в твердых телах в основном реализуются два механизма диффузии: вакансионный или междоузельный. Для полупроводников это лишь предельные случаи, а в действительности всегда существуют оба механизма, хотя не всегда удается их разграничить. Однако еще в начале 50-х годов в работе Косеко и др. удалось показать, что при диффузии сурьмы в германии, которая в основном осуществляется по вакансионному механизму, удается обнаружить быструю компоненту диффузионного потока, обусловленную быстрой диффузией какой-то части сурьмы по междоузлиям.

Существование двух механизмов диффузии особенно четко проявляется при диффузии примесей переходных групп в германии, кремнии и соединениях  $A^{III}B^{V}$ . В этом случае процесс диффузии носит диссоциативный характер — происходит быстрое перемещение примесей по междоузлиям с последующим захватом вакансиями, где процесс диффузии происходит значительно медленнее. С другой стороны, известно, что такие примеси создают в запрещенной зоне полупроводника глуболежащие уровни, степень заполнения которых сильно зависит от положения уровня Ферми, как раз в области температур, при которых проводится диффузия. Поэтому здесь возникает довольно заметная зависимость коэффициента диффузии от положения уровня Ферми — коэффициент диффузии в дырочном материале может существенно отличаться от коэффициента диффузии в электронном материале. К сожалению, корректные количественные расчеты здесь затруднены вследствие зависимости уровня Ферми от координаты в направлении диффузии, возникающей в свою очередь из-за наличия концентрационного распределения диффундирующей примеси.

Своеобразно проявляется зависимость коэффициента диффузии от уровня Ферми в твердых растворах замещения полупроводниковых систем. Так, если в ряде полупроводниковых систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов замещения, например, двух соединений  $A^{III}B^{V}$ , были рассмотрены изменения коэффициента диффузии с составом твердого раствора для случая диссоциативного механизма диффузии, то была обнаружена следующая корреляция между изменением коэффициента диффузии с составом и изменением с составом

ширины запрещенной зоны: в случае, когда ширина запрещенной зоны меняется линейно (или монотонно), коэффициент диффузии изменяется линейно с составом. Если же ширина запрещенной зоны с составом изменяется не монотонно, то происходит и немонотонное изменение коэффициента диффузии с составом (рис. 1а и 1б).

Другим фактором, отличающим диффузию в полупроводниках и диэлектриках от диффузии в металлах, является влияние так называемых "встроенных" (внутренних) электрических полей на процессы миграции ионизованных примесей. В полупроводниках и диэлектриках такие "встроенные" электрические поля возникают вследствие полученного при выращивании или специально созданного неравномерного распределения исходной примеси в кристалле. Последнее имеет место, например, при изготовлении полупроводниковых структур. В металлах в результате экранировки электронами такие поля отсутствуют.

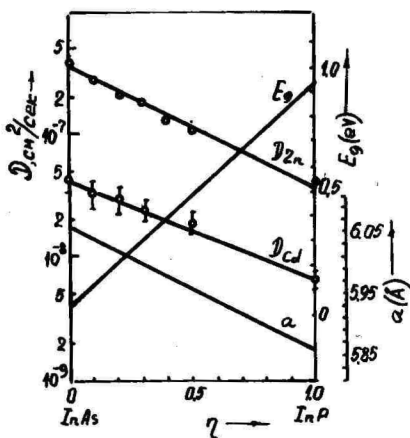


Рис. 1а. Зависимость коэффициента диффузии цинка (1), кадмия (2), ширины запрещенной зоны  $E_g$  (3) и постоянной решетки  $a$  (4) от состава твердых растворов  $InAs_{1-\eta}P_{\eta}$  ( $T=800^\circ\text{C}$ ).

Наличие встроенных электрических полей может существенно сказаться как на скорости диффузионного перемещения в той области кристалла, где оно существует, так и на характере концентрационного распределения диффундирующей примеси. Это влияние особенно может быть заметным при не

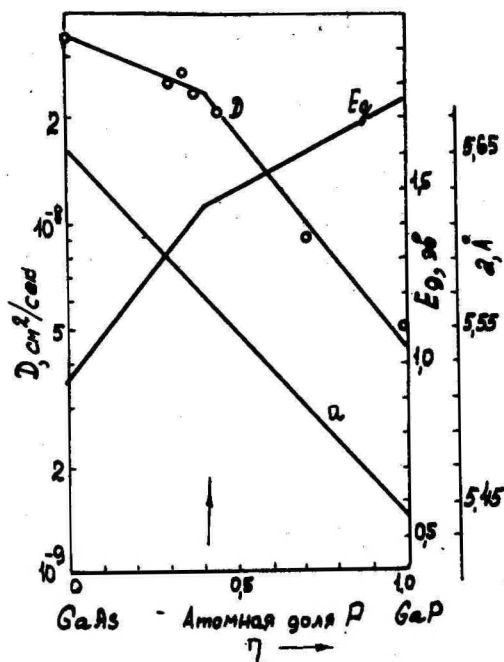


Рис. 1 б.  
 Зависимость коэффициента диффузии цинка (1), ширины запрещенной зоны  $E_g$  (2) и постоянной решетки  $a$  (3) от состава твердых растворов  $GaAs_{1-\eta}P_\eta$  ( $T = 900^\circ C$ ).

очень высоких температурах и в компенсированных материалах, когда концентрация носителей тока невелика.

Напряженность электрического поля, когда одновременно в кристалле существует градиент концентрации исходной и диффундирующей примеси, скажем, доноров и акцепторов, приближенно может быть выражена формулой:

$$\tilde{E} \approx \frac{kT}{2n_i e} \left( \frac{\partial N_d}{\partial x} \pm \frac{\partial N_a}{\partial x} \right). \quad (5)$$

Здесь  $N_d$  и  $N_a$  — концентрации доноров и акцепторов,  $n_i$  — собственная концентрация носителей тока. Знак + или - ставится в зависимости от того, совпадают или не совпадают градиенты концентрации диффундирующей и исходной примеси.

Строго говоря, встроенное электрическое поле возникает уже в самом процессе диффузии примеси в полупроводниках даже в отсутствии неравномерного распределения другой примеси. Причиной появления такого поля является амбиполярность диф-

фузии и различие в коэффициентах диффузии ионов и сопровождающих их электронов или дырок. Поскольку электроны и дырки обладают значительно большей подвижностью нежели ионы и противоположным знаком электрического заряда, то это и приводит к возникновению электрического поля, которое ускоряет перемещение ионов и замедляет перемещение электронов или дырок. Напряженность электрического поля в этом случае выражается формулой:

$$\tilde{E} = \frac{\kappa T}{e N_a} \cdot \frac{\partial N_a}{\partial x}, \quad (6)$$

а измеряемый на опыте эффективный коэффициент диффузии  $D_{эф} = 2D_a$ , где  $D_a$  - коэффициент диффузии при отсутствии градиента концентрации диффундирующей примеси (изоконцентрационный коэффициент диффузии). В общем же случае, когда диффундирующая примесь перемещается во "встроенном" электрическом поле, созданном также и наличием градиента концентрации исходной примеси, выражение для эффективного коэффициента диффузии принимает более сложный вид. Например, эффективный коэффициент диффузии донорной примеси  $D_d^x$  при наличии градиента исходной акцепторной примеси имеет следующее выражение:

$$D_d^x = D_d \left[ \left( 1 + \frac{N_d}{2n_i} \right) \pm \frac{N_d}{2n_i} \cdot \frac{\partial N_a / \partial x}{\partial N_d / \partial x} \right]. \quad (7)$$

В этом случае, как видно из формулы (7), эффективный коэффициент диффузии может меняться в более широких пределах.

Выше мы рассматривали свободную диффузию, проходящую лишь под влиянием теплового движения при отсутствии поля внешних сил. Теперь кратко рассмотрим влияние внешнего электрического поля на концентрационное распределение и коэффициент диффузии примесных ионов в полупроводниках. При наличии электрического поля  $E$  на диффузионный поток, определяемый формулой (2), будет накладываться еще и дрефовый поток  $P_{др} = N u E$  (где  $N$  - концентрация, а  $u$  - подвижность ионов). Суммарный поток вещества в одномерном случае запишется следующим образом:

$$P' = -D \frac{\partial N}{\partial x} + N \bar{V} \quad (8)$$

где  $\bar{V} = \mu F$  - направленная скорость, приобретаемая ионами под влиянием электрического поля. Второй закон Фика в этом случае принимает вид:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - \bar{V} \frac{\partial N}{\partial x} \quad (9)$$

Решение этого уравнения для различных частных случаев приводится обычно в монографиях по диффузии или теплопроводности. Из экспериментальных кривых концентрационного распределения диффундирующих ионов обычно удается определить отношение  $\bar{V}/D$  и, пользуясь далее соотношением Эйнштейна, определить скорость  $\bar{V}$  или, зная  $E$ , подвижность  $\mu$ . Однако, как показали теоретические исследования, выполненные лет пятнадцать тому назад Б.В. Фиксом, подтвержденные впоследствии многократными экспериментальными исследованиями в металлах, во многих случаях в полупроводниках подвижность ионов не является постоянной величиной, а зависит от концентрации электронов, длины их свободного пробега и сечения рассеяния на ионах. Дело в том, что при наличии внешнего электрического поля на примесную частицу в полупроводниках (как и в металлах) действует не только сила  $F_1 = qE$  (где  $q$  - заряд примесного иона), но и другая сила  $F_2 = qn\ell_n\sigma_{in}E$ , обусловленная рассеянием на ионах электронов и дырок, движущихся к электродам. Здесь  $n$  - концентрация,  $\ell_n$  - длина свободного пробега,  $\sigma_{in}$  - сечение рассеяния электронов (дырок) на ионах. Многократная передача ионам избыточного импульса, приобретенного электронами и дырками в электрическом поле, приводит к появлению "электрического ветра", который увлекает ионы в стороны движения электронов или дырок.

Результирующая сила  $F$ , действующая на ион при наличии носителей одного знака (электронов или дырок) будет равна:

$$F = F_1 + F_2 = q(1 \pm n\ell_n\sigma_{in})E = q_{эф}E \quad (10)$$

где  $q_{эф} = (1 \pm n\ell_n\sigma_{in})$  - эффективный заряд, движущегося

в электрическом поле иона при наличии эффекта увлечения электронами или дырками. В случае отрицательных ионов сила, действующая со стороны электронов, совпадает по направлению с силой, действующей со стороны электрического поля, и обе силы складываются; в случае положительных ионов — вычитаются. Для дырок — знак обратный.

Из формулы (10) можно получить выражение и для эффективной подвижности ионов:

$$u_{эф} = u (1 \pm n l_n \sigma_{in}). \quad (11)$$

В общем случае при наличии смешанной проводимости (электронной и дырочной):

$$g_{эф} = g (1 \pm n l_n \sigma_{in} \pm p l_p \sigma_{ip}), \quad (12)$$

$$u_{эф} = u (1 \pm n l_n \sigma_{in} \pm p l_p \sigma_{ip}). \quad (13)$$

Нейтральные атомы при диффузии во внешнем электрическом поле увлекаются электронами к аноду, а дырками — к катоду, и их эффективная подвижность определяется зависимостью

$$u_{эф} = n l_n \sigma_{in}$$

или

$$u_{эф} = p l_p \sigma_{ip}. \quad (14)$$

Таким образом, величина и знак измеряемой на опыте подвижности иона полностью определяются приведенными выше соотношениями. В области собственной проводимости, когда  $n = p$ , эффектом увлечения дырками можно пренебречь, поскольку  $l_p \ll l_n$ , а  $\sigma_{in} \approx \sigma_{ip}$ . В области носителей тока и их большой подвижности (когда  $e$  — велико) эффективный заряд (эффективная подвижность) ионов может заметно меняться с температурой, а в некоторых случаях даже изменять знак. В качестве иллюстрации на рис. 2 приводится экспериментально полученная зависимость эффективной подвижности ионов золота в кремнии от температуры, а на рис. 3 — то же для эффективной подвижности ионов цинка в арсениде галлия.

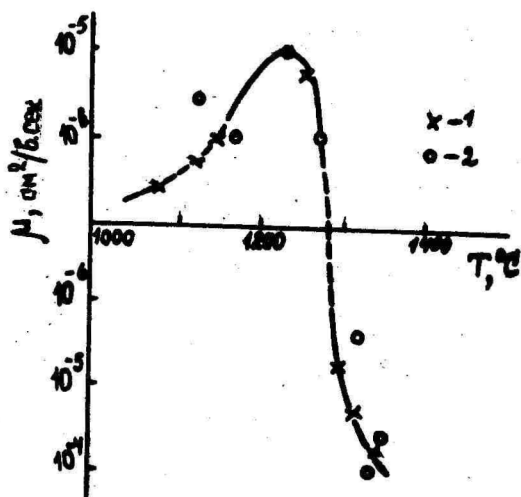


Рис.2. Температурная зависимость эффективной подвижности золота в кремнии.  
 1 - данные опытов с радиоактивным золотом.  
 2 - данные, полученные методом p-n-перехода.

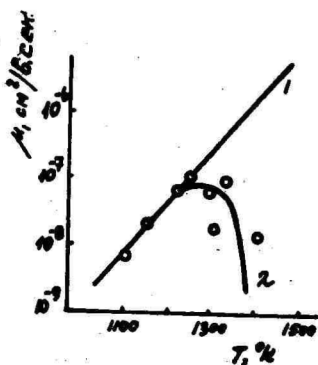


Рис.3. Эффективная подвижность моновалентного цинка в арсениде галлия.  
 1 - расчет по соотношению Эйнштейна,  
 2 - с учетом эффекта увлечения электронами,  
 точки - экспериментальные данные.

Особо следует остановиться на вопросе диффузии примесей в гетеропереходах — плавных и резких. Здесь помимо встроенного электрического перехода гетероперехода, возникающего из-за изменения ширины запрещенной зоны вдоль кристалла  $E_g(x)$ , т.е. наличия градиента  $dE_g/dx$ , имеет место еще и координатная зависимость коэффициента диффузии, вызванная изменением состава образца по кристаллу. Потенциальный рельеф для заряженных частиц может быть при этом схематически изображен, как это показано на рис. 4 (в, г). Диффузионное уравнение в этом случае может быть записано в виде:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + \left( \frac{\partial D}{\partial x} + \frac{e E^x}{\kappa T} D \right) \frac{\partial N}{\partial x} + \frac{e}{\kappa T} \left( D \frac{\partial E^x}{\partial x} + E^x \frac{\partial D}{\partial x} \right) N. \quad (15)$$

Здесь  $E^x$  — поле гетероперехода.

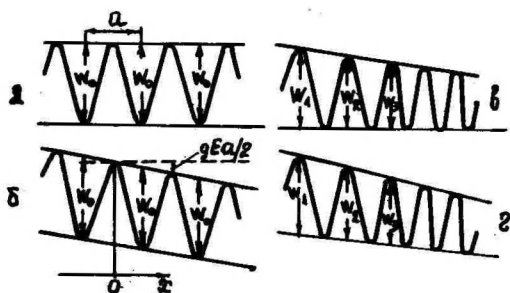


Рис. 4  
Потенциальный рельеф однородного (а, б) и неоднородного (в, г) кристаллов без поля (а, в) и при наложении электрического поля (б, г).

Для определения концентрационного распределения примеси в такой системе необходимо решить это уравнение совместно с уравнением Пуассона. Аналитическое решение этих уравнений встречает большие трудности. Однако для качественного анализа концентрационного распределения достаточно ограничиться приближенным выражением (15), отбросив последний член ввиду его малости по сравнению с предыдущим:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + \left( \frac{\partial D}{\partial x} + \frac{e E^x D}{\kappa T} \right) \frac{\partial N}{\partial x}. \quad (16)$$

Последнее уравнение (16) отличается от обычного дифференциального уравнения вынужденной диффузии в электрическом поле

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + \frac{eE}{kT} D \frac{\partial N}{\partial x} \quad (17)$$

наличием при  $\frac{\partial N}{\partial x}$  дополнительного члена  $\frac{\partial D}{\partial x}$ . Поскольку координатная зависимость коэффициента диффузии  $D(x)$ , как и электрическое поле, приводит к появлению дополнительного направленного потока частиц, то формально вклад зависимости  $D(x)$  в миграцию частиц может быть сведен к введению некоторого фиктивного электрического поля  $E^{xx}$ , определяемого соотношением

$$E^{xx} = - \frac{1}{e} \frac{dW}{dx} \quad (18)$$

Здесь  $W(x)$  — потенциальный рельеф, вызванный неоднородным распределением компонент гетероперехода по кристаллу (см. рис. 4). Естественно, что координатная зависимость коэффициента диффузии играет существенную роль при диффузии в плавных гетеропереходах. При диффузии в резких гетеропереходах основное влияние на перемещение диффундирующих частиц играет поле гетероперехода, которое может привести к существенному видоизменению концентрационного распределения.

Теперь рассмотрим влияние комплексообразования на диффузию. Исходные примеси, которые всегда имеются (или специально вводятся при выращивании), как правило, взаимодействуют друг с другом и с диффундирующей примесью, образуя различного рода комплексы (ассоциаты). Естественно, что комплексообразование не может не сказаться на виде концентрационного распределения. В работе В.В. Гуськина и др. [1] были получены приближенные решения уравнений диффузии для двух примесей (одна — исходная примесь В, другая — вводимая диффузией — примесь А) в случае слабого и сильного комплексообразования. Возникающее при этом концентрационное распределение иллюстрируется графиками на рис. 5 и 6. Из графиков видно, что комплексообразование, во-первых, приводит

к повышению общей концентрации примеси в зоне комплекссообразования и понижению ее концентрации в прилегающей зоне, и, во-вторых, изменяет профиль диффузионного распределения. Определение коэффициентов диффузии при таком сложном концентрационном распределении требует уже машинных расчетов.

К рассмотренным выше характерным особенностям, присущим диффузии примесей в полупроводниках следует добавить еще особенности, наблюдающиеся при исследовании влияния на диффузию облучения ядерными частицами или  $\gamma$ -квантами. В отличие от металлов, где такое облучение всегда приводит к ускорению диффузии (так называемая "радиационно-стимулированная диффузия") в полупроводниках при диссоциативном механизме диффузии, когда вакансии служат "ловушками" для диффундирующих частиц, появление радиационных дефектов в виде вакансий может привести к замедлению процесса диффузии. Такой радиационно-заторможенный процесс диффузии наблюдался при исследовании диффузии цинка в арсениде галлия, облученного нейтронами.

В последнее время появилось несколько сообщений о фото-стимулированной диффузии примесей в полупроводниках. Хотя некоторые из этих сообщений оказались ошибочными, но тем не менее прямое или косвенное влияние света на процессы миграции примесей в полупроводниках, как нам представляется, по ряду соображений должно иметь место и это явление ждет своего тщательного исследования.

Теперь следует кратко остановиться на кинетике распада пересыщенных твердых полупроводниковых растворов. Как известно, стабильность работы полупроводниковых приборов, созданных, как правило, посредством введения при высокой температуре примесей в исходные кристаллы, прежде всего определяется стабильностью созданных твердых растворов. Распад пересыщенного твердого раствора — это стремление системы к термодинамически равновесному состоянию. Скорость распада — изменение со временем концентрации примеси в твердом растворе,  $\frac{\partial N}{\partial t}$ , определяется в основном тремя факторами: I) степень пересыщения твердого раствора, то есть насколько концентрация примеси в растворе превышает равновесное значение  $N_s$ , соответствующее предельному значению раст-

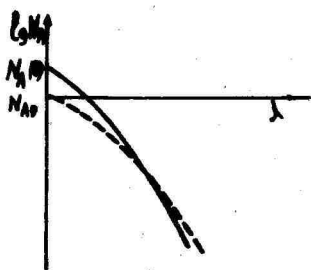


Рис. 5.  
Распределение А(а)- и  
В(б) - примесей при  
слабом комплексообразовании.

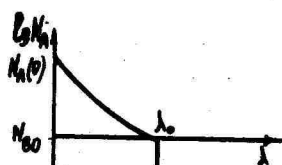
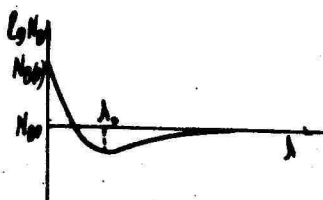
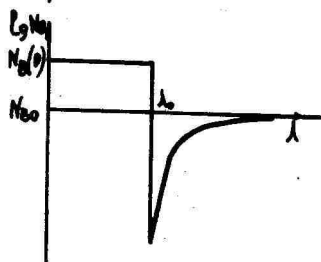


Рис. 6.

Схема качественного  
характера распределе-  
ния А(а) и В(б)- при-  
месей при сильном  
комплексообразовании.



ворности введенной примеси при данной температуре;  
2) концентрацией центров распада. При этом центрами распада могут быть различного рода микро- и макродефекты, а также флуктуации плотности введенной примеси в кристалле;  
3) коэффициентом диффузии, определяющим скорость подхода примесных атомов к центрам распада.

Степень пересыщения твердого раствора тем больше, чем меньше предельное значение растворимости примеси. В наиболее часто используемых в практике полупроводниках малая растворимость обычно присуща элементам переходных групп (группа меди, группа железа). Этим же элементам, как правило, присущи и большие коэффициенты диффузии. Поэтому твердые растворы таких примесей в полупроводниках обычно являются неустойчивыми, и некоторые из них, например, железо в кремнии, распадаются даже при комнатной температуре (рис.7).

Наличие в кристаллах структурных дефектов, несомненно, ускоряет процесс распада. Наиболее активными центрами распада являются дислокации (см.рис.7). Поэтому так важно при производстве приборов иметь бездислокационный, а также бескислородный материал, поскольку кислород вследствие его активности к комплексообразованию также служит центрами распада.

При наличии границы, разделяющей два материала, типа полупроводник-окисел, полупроводник-диэлектрик, полупроводник-металл или переходы типа  $p-n$  переходов, гетеропереходы и др. на процесс распада твердого раствора накладывается еще перераспределение примеси, вызванное различными явлениями на границе. Во-первых, на границе таких переходов возникают механические напряжения, которые приводят к возникновению "восходящей диффузии" и перераспределению примеси. Во-вторых, к перераспределению примесей приводят и встроенные электрические поля, которые увеличиваются при наложении внешнего напряжения определенного направления. При наличии излучательной рекомбинации в переходах появляется еще дополнительный фактор - свет, который по ряду причин, о чем упоминалось выше, может также влиять на процессы диффузионного перераспределения примесей.

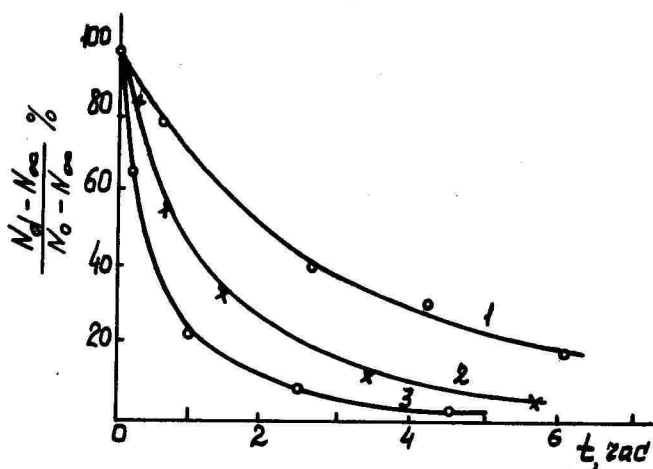


Рис.7. Кривые распада твердого раствора железа в кремнии с плотностью дислокаций:  
 1 - бездислокационный; 2 -  $N_d = 10^2 \text{ см}^{-2}$ ,  
 3 -  $N_d = 8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ .

Распад пересыщенных твердых растворов, как и диффузионное перераспределение примесей, приводит к появлению как в матрице, так и в области переходов, различного рода дефектов. К таким дефектам относятся микровыделения, одиночные вакансии или их скопления, локальные искажения решетки в окрестности выделений. Эти дефекты естественно также ухудшают первоначальные параметры приборов.

Все изложенное выше относится к причинам, которые вызывают естественное старение полупроводниковых материалов и полупроводниковых приборов. Здесь не рассматриваются вопросы надежности, связанные с появлением отказов в работе приборов - преждевременной гибели вследствие технологических ошибок при пайке контактов или запайке в корпуса, которые ведут к обрыву или закорачиванию электрических выводов. Здесь рассматривается область, которая по аналогии с медицинской терминологией может быть названа геронтологией полупроводниковых приборов, имеющей целью продлить жизнь

(активную!) и предотвратить преждевременное старение приборов. К сожалению, в настоящее время имеется еще очень мало экспериментальных данных, касающихся процессов деградации приборов и в особенности данных, касающихся борьбы с деградацией. Поэтому кроме изложенных выше общих соображений можно рассмотреть лишь отдельные конкретные примеры.

Несколько лет тому назад К.П.Абдурахманов и В.И. Соколов занялись изучением механизма деградации туннельных диодов, изготовленных из арсенида галлия, легированного цинком. К тому времени уже имелось несколько работ по этому вопросу, в частности работа Лонжини [ 2 ], в которой утверждалось, что основной причиной деградации этих туннельных диодов является дрейф междоузельных положительных ионов цинка из  $p$ -области в  $n$ -область кристалла. При этом, переходя в  $n$ -область из междоузлий в вакансии и становясь акцептором, цинк частично компенсирует эту область кристалла и этим расширяет туннельный переход, следствием чего является уменьшение пикового тока. Поскольку соотношение между концентрацией цинка в междоузлиях и вакансиях галлия должно зависеть от концентрации этих вакансий, то казалось бы, если увеличить эту концентрацию, изменяя упругость паров мышьяка, поскольку должно соблюдаться соотношение  $[V_{Ga}V_{As}] = \text{const}$  можно уменьшить концентрацию цинка в междоузлиях, а следовательно, уменьшить и деградацию туннельных диодов. Опыты действительно это подтвердили: прогрев при избыточном давлении паров мышьяка ( $P_{As} \approx 5 \text{ ат}$ ) до создания туннельного перехода арсенида галлия, легированного цинком, привел почти к десятикратному уменьшению скорости деградации.

Недавно в переводе на русский язык появился обзор А.Берга и П.Дина [ 3 ], в котором имеется небольшой обзор по деградации светодиодов. Известно, что у большинства светодиодов внешний квантовый выход изменяется (уменьшается) в зависимости от продолжительности эксплуатации при тех плотностях тока ( $\sim$  десятки  $\text{А}/\text{см}^2$  для некогерентных источников света и до  $\sim 100 \text{ А}/\text{см}^2$  и более для инжекционных лазеров). Здесь, как и для других полупроводниковых приборов, следует различать деградацию излучения вследствие изменений, происходящих в материале (распад пересыщенного твердого раствора), и деградацию, происходящую вследствие ухудшения

коэффициента инжекции из-за увеличения рекомбинации в слое объемного заряда р-л-перехода. Нет необходимости излагать здесь содержание указанного раздела обзорной статьи Берга и Дина. Хотелось бы лишь обратить внимание на некоторые рассмотренные там факторы. Авторы правильно указывают, что причиной деградации светодиодов является появление ряда дефектов и примесных центров в р-л-переходе, природа и структура которых еще подлежит изучению. Поскольку эти центры обычно не связаны с характеристическим излучением в области энергий, удобной для исследования, а создают глубоколежащие уровни, то для их исследования нужно искать другие методы. Одним из таких методов может служить метод емкостной спектроскопии, модифицированный и усовершенствованный Л.С. Берманом (см. книгу [ 4 ]).

Обзор Берга и Дина содержит некоторые экспериментальные данные по исследованию деградации светодиодов из  $GaAs$  и  $GaP$ . Удалось, например, показать, что одним из способов уменьшения деградации является пассивизация (оксидирование) поверхности, что предохраняет диоды от проникновения различного рода загрязнений из окружающей среды, прежде всего от таких загрязнений, которые создают глубоколежащие уровни в переходе.

В заключение необходимо еще раз подчеркнуть, что хотя деградация каждого прибора имеет свою специфику, но общими факторами, обуславливающими этот процесс для всех приборов, прежде всего являются происходящие в них диффузионные процессы и распад пересыщенных твердых растворов. Уменьшение процессов деградации связано с поисками путей уменьшения процессов диффузионного перемещения примесей и распада пересыщенных твердых растворов в полупроводниковых материалах и структурах.

#### Литература

1. Васькин В.В. и др. ФТТ, 7, 3356, 1956.
2. Longini K.L., Sol. St. Electr., 5, 27, 1962.
3. Берг А., Дин П. Светодиоды. М., "Мир", 1973.
4. Берман Л.С. Емкостные методы исследования полупроводников. М., "Наука", 1972.

DIFFUSION PROCESSES IN SEMICONDUCTORS  
AND DEGRADATION (AGEING) OF SEMICONDUCTOR STRUCTURES

B. Boltaks

S u m m a r y

In the present paper a review on peculiarities of diffusion processes in semiconductors is given where the charge of the diffusible particles and vacancies, the dissociative nature of diffusion, the influence of internal electric fields on the migration of ionized impurities must be taken into consideration. The influence of an external electric field on the concentration distribution of impurity ions and on their diffusivity in semiconductor is considered with attraction by free carriers taken into account. The diffusion problem in heterojunctions, the influence of formation of complexes and of hard irradiation on diffusion are analyzed. The special forms of diffusion equations for a number of cases considered are given. The main conceptions on the kinetics of dissociation of saturated solid solutions are presented and the influence of structural defects on dissociation is discussed.

On the analysis of results of investigations of stability of semiconductor devices (tunnel- and light-emitting diodes) on the base of A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-type compositions developed during the last years a conclusion is drawn that the ageing of these devices is caused by diffusion and dissociation of saturated solid solutions.

DIFUSIOONIPROTSESSID POOLJUHTIDES  
JA POOLJUHTSTRUKTUURIDE DEGRADATSIOON (VANANEMINE)

B. Boltaks

R e s ü m e e

Antakse ülevaade difusiooniprotsesside iseärasustest pooljuhtides, kus on vaja arvestada difundeeruvate osakeste ja vakantside laengut, difusiooni dissotsiativset iseloomu, sisemiste elektriväljade mõju ioniseeritud lisandite migratsioonile. Vaadeldakse välise elektrivälja mõju lisandioonide kontsentratsioonile jaotusele ja difusioonikoefitsiendile pooljuhtis, arvestades ioonide kaasahaaramist vabade laengute poolt. Analüüsitakse difusiooniprobleemi heterosiiretes, komplekside moodustumise ja kalkide kiirgustega kiiritamise mõju difusioonile. Antakse difusiooni kirjeldavate võrrandite erikujud rea vaadeldud juhtude jaoks.

Artiklis on esitatud üleküllastunud tahkete pooljuhtlahuste lagunemise kineetika põhiseisukohad ja vaadeldud struktuuridefekti mõju lagunemisprotsessile.

A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> tüüpi ühendite baasil loodud pooljuhtseadiste (tunnel- ja valgusdiodid) vananemise uurimises on viimastel aastatel saadud tulemuste analüüsi põhjal jõutud järeldusele, et nimetatud seadiste vananemine on põhjustatud neis toimuvatest difusiooniprotsessidest ja üleküllastunud tahkete lahuste lagunemisest.

# О МЕХАНИЗМЕ СТАРЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ЦИНКА И ПУТЯХ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ДОЛГОВЕЧНОСТИ

Н.А.Власенко

## В в е д е н и е

Электролюминесцирующие (ЭЛ) пленочные источники света на основе  $ZnS$  представляют большой интерес для оптоэлектроники [ 1 ], благодаря низкому рабочему напряжению, большой крутизне вольт-яркостной характеристики, высокой разрешающей способности, возможности получать большие светящиеся площади любой конфигурации, простоте технологии и низкой стоимости. Применение их тормозится, главным образом, малым сроком службы, который для большинства типов пленок не превышал до недавнего времени несколько десятков часов [ 2 ]. Поэтому выяснение причин быстрой деградации ЭЛ пленок и поиски путей повышения их долговечности являются актуальными на сегодняшний день задачами в области создания ЭЛ пленочных источников света.

Следует отметить, что и в случае порошковых электролюминофоров, изученных значительно лучше, чем ЭЛ пленки, проблема старения остается первоочередной, а механизм старения — дискуссионным. В литературе обсуждаются несколько разноречивых точек зрения на причины старения [ 3 - 10 ]. Кратко рассмотрим основные из них, поскольку процесс старения в порошковых и пленочных люминофорах при одном и том же механизме возбуждения может иметь одинаковую природу и отличаться лишь количественными характеристиками в силу малой толщины и большей степени дефектности пленок.

Большинство исследователей считает, что основная причина старения порошковых электролюминофоров — дрейф примесных ионов или их ассоциаций в области сильного поля [3-6]. При этом имеются противоречивые суждения о природе "подвижных" дефектов и последствиях их дрейфа. В [ 3 ] предполагается, что центры свечения не разрушаются, а спад яр-

кости обусловлен дрейфом к поверхности ловушек или глубоких доноров (0,2-0,3 эВ) с заполнением образующихся при этом вакансий серы ионами кислорода, диффундирующими с поверхности. В [ 4 ] делается вывод, что при старении происходит диссоциация комплексного центра свечения (ион галогена под действием поля уходит от медного иона  $Cu_{Zn}^+$ , а Робертс [ 5 ], наоборот, рассматривает старение как результат образования нефлуоресцирующих комплексов  $[Cu_{Zn}^+ + Cl_s^-]$ . Веревкин [ 6 ] объясняет старение дрейфом междоузельных ионов меди из области сильного поля и переходом их из междоузлия в вакансии цинка, в результате чего происходит расширение барьера и уменьшение напряженности поля в нем. В [ 7 ] предполагается, что электроны, ускоренные полем до энергий более 2 эВ, вызывает образование в решетке новых дефектов, уменьшающих подвижность и, следовательно, вероятность ударной ионизации центров свечения, а согласно [ 8,9 ], старение происходит в результате ухудшения полупроводниковых свойств фазы  $Cu_2S$ , которое приводит к изменению условий возбуждения электролюминесценции в рабочих областях зерен  $ZnS$ , прилегающих к ней.

Наконец, принципиально иная точка зрения на процесс старения, основанная на электрохимических процессах на границах  $Cu_xS - ZnS$ , предложена Социным [ 10 ]. Согласно ей, наличие микрогальванических элементов на границе контакта электроотрицательного  $ZnS$  с электроположительным  $Cu_2S$  приводит к электрохимическому растворению первого.

Работ, посвященных исследованию старения ЭЛ пленок, сравнительно мало и зачастую они содержат противоречивые данные, что, по-видимому, главным образом, связано с различием в свойствах исследованных пленок. Ниже дается обзор этих работ и приводятся результаты исследований старения ЭЛ пленок, проведенных в ИП АН УССР за последние годы.

## I. Старение электролюминесцентных пленок, работающих на переменном напряжении

К этому типу пленок относятся пленки:  $ZnS:Mn$ ;  $ZnS:Mn, Cu$ ;  $ZnS:Mn, Cl$ ;  $ZnS:Cu, Cl$ ;  $ZnSe:Mn$ ;  $ZnS:Er, Cu$ ;  $ZnS:P3\exists, F$  [ II ]. Данные по старению имеются только для первых четырех.

Спад яркости этих пленок во времени происходит согласно [ I2 ] так же, как и в порошковых электролюминофорах, т.е. по эмпирическому закону Робертса [ 5 ]:

$$B(t) = \frac{B(0)}{1 + (t/t_{1/2})^m} \quad (I)$$

здесь  $B(0)$  - начальная яркость;  $t_{1/2}$  - время полуспада яркости,  $m \approx 0,5$ .

Однако в [ I3 ] сообщается о том, что эта зависимость описывается двумя экспонентами:

$$B = B_1 \exp(-a_1 t) + B_2 \exp(-a_2 t), \quad (2)$$

где постоянная  $a_2$ , почти на порядок величины больше  $a_1$ .

Спад яркости сопровождается уменьшением выпрямленного тока в пленках  $ZnS:Mn, Cu$  [ I2 ], в то время как в [ I4 ] найдено, что в пленках  $ZnS:Mn$  изменение активной составляющей тока наблюдается только на начальном этапе старения, а затем яркость спадает без изменения других параметров.

На скорость старения существенно влияет влажность даже при небольшом ее содержании (10-60%). При работе в вакууме долговечность пленок  $ZnS:Mn$  [ I5 ] и  $ZnS:Mn, Cu$  [ I2 ] увеличивается на порядок величины по сравнению с испытанием в нормальных климатических условиях.

Заметно, что скорость старения пленок существенно возрастает с повышением возбуждающего напряжения [ I2, I5, I6 ]; в [ I6 ] отмечается, что при этом наблюдается ухудшение качества электродов.

В рассмотренных выше работах высказаны три предположения о механизме старения. Коджеспилов и Костылев [ I4 ]

предположили, что старение тонких пленок  $ZnS:Mn$  обусловлено дрейфом и уменьшением концентрации центров, являющихся сенсибилизаторами для  $Mn$ . В [16] процесс старения в аналогичных пленках связывается с разрушением электрода, а в [13] главной причиной уменьшения яркости считается выделение влаги, содержащейся в пленках и создающей проводящие вкрапления, на границе с которыми разгравняется процесс электролюминесценции. Наличие двух экзопонент в зависимости  $B(t)$  (см. (2)) объясняется тем, что на первом этапе происходит испарение свободной воды, а на втором - десорбция молекул  $H_2O$ , связанных непосредственно с поверхностью сублимированного слоя. Все эти предположения недостаточно обоснованы и нуждаются в проверке.

Детальное исследование старения в ЭЛ пленках разного типа проведено в ИФ АН УССР [11, 17-21]. В результате этих исследований установлено, что все ЭЛ пленки можно разбить на две группы, существенно отличающиеся механизмом старения. К первой группе пленок относят тонкие ( $\leq 2$  мкм) пленки, в состав которых не входит медь: их старение сопровождается частичным разрушением металлического электрода и люминофора вследствие локального пробоа в местах каких-либо макро- или микродефектов.<sup>ж</sup>

Пленки II группы в своем составе имеют  $Cu$  в качестве основного активатора [17] или как дополнительную примесь [18, 19] и деградация их в основном связана с дрейфом медных ионов в области сильного поля.

Рассмотрим подробнее особенности старения и его механизм для пленок каждой группы.

I группа. В случае тщательно высушенных образцов и проведения старения в сухом воздухе спад яркости во времени не подчиняется закону Робертса, а приближается к зависимости (2) с двумя участками, заметно отличающимися скоростью старения (рис.1). Протяженность первого (быстрого) участка зависит от степени дефектности пленок и величины возбуждающего напряжения. На лучших образцах он длится

<sup>ж</sup> Под микродефектами здесь подразумеваются механические загрязнения и повреждения пленки, а под микродефектами - локальные неоднородности толщины и состава, например на границах кристаллов.

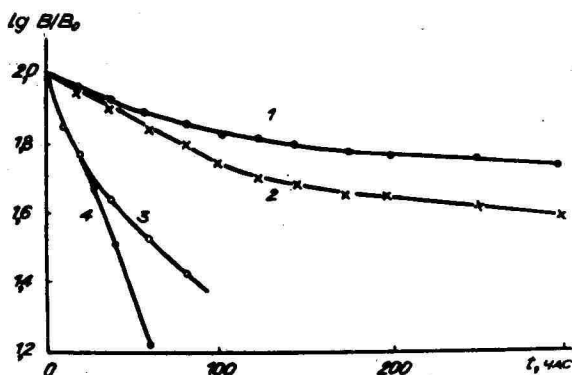


Рис.1. Старение пленок  $ZnS:Mn$ : 1 - в вакууме  $10^{-2}$  мм рт.ст, 2 - образец герметизирован церезином, 3 - в атмосфере с влажностью 60%, 4 - после 20 час работы влажность повышена до 94%.

несколько часов и падение яркости при этом с уровня 20–30 нит не превышает 10–20%. Время полуспада яркости на втором участке составляет от 50 до 300 час. для разных образцов. Старение сопровождается уменьшением не только активного, но и полного тока, а также емкости образца. Изменение этих величин коррелирует с уменьшением светящейся площади пленки, происходящим вследствие локальных пробоев. Вольт-яркостная характеристика не изменяет свой характер в процессе старения, а зависимость  $lg(B/J_{акт})$  от  $1/U$  (или от  $1/U$  при больших уровнях яркости) имеет постоянный наклон на всех стадиях старения (рис.2).

Наличие влаги не изменяет существенно характер старения, но резко ускоряет его (рис.1), увеличивая степень необратимого разрушения электрода. Следует отметить, что сразу после выпуска влажного воздуха в камеру, где находится исследуемый образец, наблюдается вначале на всех этапах старения заметный рост яркости, сопровождаемый затем более

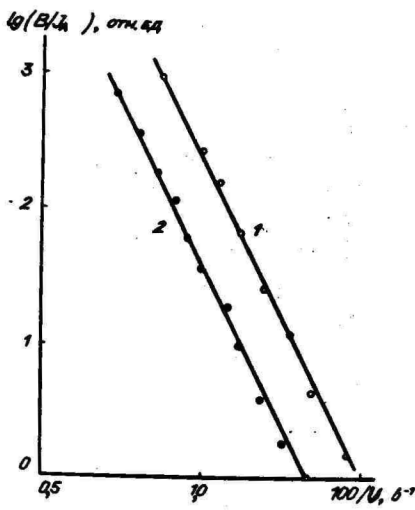


Рис. 2.  
 Зависимость  $lg(B/J_e)$   
 от  $1/U$  для пленок  
 $ZnS:Mn,Cl$  до (1)  
 и после (2) старе-  
 ния.

быстрым спадом ее во времени, чем в отсутствие влаги. Начальный рост яркости связан с изменением характера поверхностных состояний и степени поляризации пленок [ 22 ].

Из сказанного выше следует, что основной причиной старения пленок I группы является локальное разрушение электродов (в первую очередь металлического электрода) и люминофора. Первый быстрый этап связан с "выгоранием" участков, наиболее слабых в смысле электрического пробоя. Такими участками скорее всего являются границы зерен, где имеет место локальная неоднородность толщин слоя. Основанием для такого заключения являются следующие факты: скорость и степень старения на первом этапе тем выше, чем тоньше пленка, или при данной толщине пленки, чем сильнее рассеяние света в ней, т.е. иными словами, чем крупнее кристаллиты и меньше плотность их упаковки. Например, при толщине  $\leq 0,3$  мкм в пленках  $ZnS:Mn,Cl$ , обладающих заметным светорассеянием, яркость на первом этапе падает в десятки раз, а в мелкозернистых пленках  $ZnS:Mn$  с плотной упаковкой кристаллитов - всего на 10-20%, в то же время увеличение толщины до 1-2 мкм в случае первого типа

упомянутых пленок приводит к резкому уменьшению скорости старения и практически к полному исчезновению первого быстрого участка.

Не исключено, что в пленках I группы проходят в ходе старения также какие-то ионные процессы, влияющие на условия возбуждения электролюминесценции, однако, очевидно, что степень деградации, обусловленная этой причиной, много меньше, чем уменьшение яркости за счет локальных проб пленки.

II группа. Наиболее типичным представителем II группы являются пленки  $ZnS:Cu, Cl$ , полученные двухступенчатым способом и легированные путем отжига в шихте заданного состава или из газовой фазы. Спектр излучения таких пленок состоит из двух полос - синей с  $\lambda_{max} = 455$  нм и зеленой с  $\lambda_{max} = 520$  нм, относительная интенсивность которых зависит как от условий приготовления, так и от условий возбуждения.

Изучение старения этих пленок проводилось, главным образом, в сухом воздухе, чтобы избежать осложнений, связанных с электролитическими процессами. При наличии влаги старение ускоряется и часто сопровождается нарушением электродов или пленки. Старение исследовано на большом числе образцов, различающихся условиями получения, концентрацией примеси, природой электродов и спектральным составом излучения.

В результате исследований установлено, что закономерности процесса старения пленок качественно одинаковы для всех образцов. Изменение температуры отжига и скорости охлаждения образцов, а также концентрации активатора в них в диапазоне  $10^{-3} - 10^{-1}$  вес.% практически не влияют на время полуспада яркости, а дальнейшее повышение концентрации  $Cu$  приводит к его уменьшению. Поскольку при этом резко возрастает протекающий через пленку ток, то причиной ускорения старения можно считать большой разогрев образца в процессе работы.

Замена алюминиевого электрода серебряным и нанесение изолирующей прослойки между пленкой и металлическим элект-

тродом не приводит к существенному изменению скорости старения, что позволяет отвергнуть высказанную в [ 23 ] точку зрения, согласно которой старение пленок связано с образованием изолирующей прослойки вследствие окисления алюминиевого электрода.

Различие в спектральном составе излучения сказывается на скорости спада яркости – быстрее происходит старение в образцах с синим свечением или в синей полосе при наличии двух полос в спектре. Поэтому в ходе старения в спектре электролюминесценции возрастает относительная интенсивность зеленой полосы (рис.3). Известно [ 24 ], что механизм электролюминесценции одинаков для обоих центров свечения, поэтому различие в скорости старения в синей и зеленой полосах свидетельствует о том, что кроме общих причин, вызывающих уменьшение интенсивности в обеих полосах и связанных с изменением в ходе старения условий возбуждения, имеет место также уменьшение относительного числа центров синего свечения.

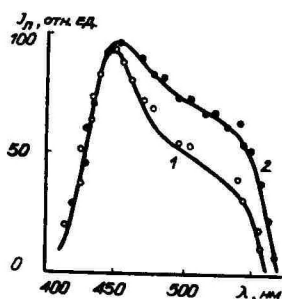


Рис.3

Спектры электролюминесценции пленок  $ZnS:Cu, Cl$  до (1) и после (2) старения.

В спектре фотолюминесценции заметных изменений при старении не обнаружено, что можно объяснить двумя причинами: 1) при возбуждении светом с  $\lambda = 365$  нм свечение возникает во всей толще пленки, в то время как в случае электролюминесценции оно имеет место только в области барьера, составляющего 0,2 - 0,25 всей толщины образца;

2) относительная интенсивность синей полосы в спектре фотолуминесценции значительно меньше ( $\sim$  в 7 раз), чем в спектре электролюминесценции. Эти причины приводят к тому, что изменение на 30–40% числа синих центров в области барьера вызывает изменение сигнала на выходе спектрометра в максимуме соответствующей полосы при фотовозбуждении всего на (2–4) %, что находится на уровне погрешности эксперимента.

Старение пленок  $ZnS:Cu,Cl$  имеет место только при наличии сильного электрического поля; длительное хранение образцов в невозбужденном состоянии в сухой атмосфере не приводит к заметному изменению их свойств.

Уменьшение яркости в процессе старения происходит необратимо и, как для порошковых электролюминофоров того же состава, описывается законом Робертса (I).

Скорость спада яркости сильно зависит от температуры; для времени полуспада яркости в интервале 120–350 К получена экспоненциальная зависимость типа  $\exp(E/kT)$  со значением энергии активации  $E = 0,26 \pm 0,01$  эВ (рис.4). Подобная зависимость имеет место и в случае старения порошковых электролюминофоров  $ZnS:Cu$ , однако для  $E$  в литературе приводятся значения 0,1 эВ [3] и 0,65 эВ [6].

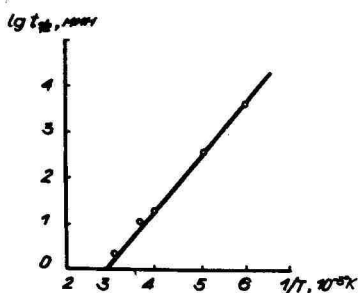


Рис. 4

Температурная зависимость времени полуспада яркости пленок  $ZnS:Cu,Cl$ .

На скорость старения влияет также частота  $f$  и величина  $U$  возбуждающего напряжения – рост их приводит к уменьшению времени полуспада (см.рис.5). Для порошкового электро-

лимнофора влияние частоты на скорость старения аналогично [ 3 ], в то время как повышение рабочего напряжения, по данным одних работ, уменьшает  $t_{1/2}$  [ 5, 25 ], а согласно другим работам — существенно не влияет на него [ 3, 6 ]. Одной из причин уменьшения времени полуспада яркости с ростом  $f$  и  $U$  является разогрев образца, связанный с увеличением активного тока, однако возможны и другие причины, обусловленные изменением напряженности поля в рабочей области и скорости дрейфа монов. Если решающую роль при этом играет разогрев, то согласно закону Джоуля-Ленца, увеличение  $\Delta T$  температуры образца будет пропорционально квадрату эффективного значения активного тока. Следовательно, время полуспада должно зависеть как:

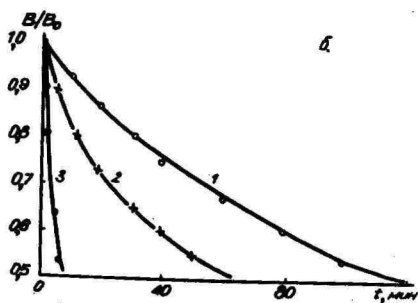
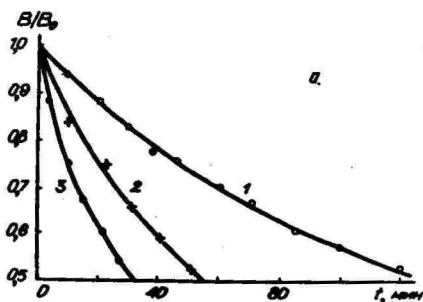


Рис. 5.  
Влияние на скорость старения пленок  $ZnS:Cu, Cl$  частоты (а) и величины (б) возбуждающего напряжения: а —  $f = 1, 3$  и  $9$  кГц соответственно для кривых 1, 2, 3; б —  $U = 10, 15$  и  $18$  В соответственно для кривых 1, 2, 3.

$$t_{1/2} = t_0 \exp \left[ - \frac{E}{T + A J_{a \text{эфф}}^2 (f, U)} \right], \quad (3)$$

где  $t_0$  и  $A$  - некоторые константы,  $J_{a \text{эфф}} (f, U)$  - эффективное значение активного тока при разных  $f$  и  $U$ ,  $T_0$  - температура образца при  $J_a = 0$ . Учитывая, что при комнатной температуре  $\Delta T \ll T_0$ , получим:

$$t_{1/2} = t_0 \exp \left\{ - \frac{E}{T_0} \left[ 1 - \frac{A}{T_0} J_{a \text{эфф}}^2 (f, U) \right] \right\}, \quad (4)$$

то есть зависимость  $\lg t_{1/2}$  от  $J_{a \text{эфф}}^2 (f, U)$  должна быть линейной. Экспериментальные данные хорошо укладываются в такую зависимость (рис.6).

Механизм возбуждения электролюминесценции не изменяется в процессе старения, о чем свидетельствует выполнимость соотношения между отношением яркости к активному току и возбуждающим напряжением:

$$B/J_a = B_0 \exp (b/U) \quad (5)$$

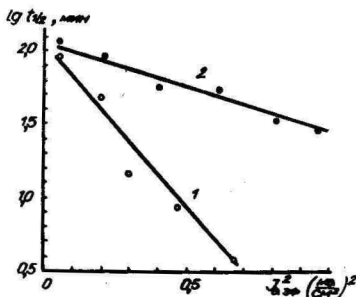


Рис. 6.

Зависимость времени полупада яркости пленок  $\text{ZnS: Cu, Cl}$  от квадрата активного тока при разных  $f$  и  $U = \text{const}$  (кривая 1) и разных  $U$  и  $f = \text{const}$  (кривая 2).

здесь  $B_0$ ,  $b$  - не зависящие от  $U$  величины (рис. 7). Как было показано нами ранее [ 24 ], такая зависимость находит объяснение в рамках ударного механизма электролюминесценции.

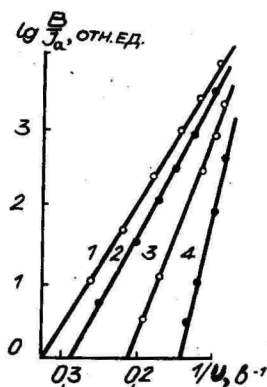


Рис. 7.

Зависимость  $\lg(B/J_a)$  от  $1/U$  для пленок  $ZnS:Cu, Cl$  на разных этапах старения: 1 - до старения, 2-4 соответственно после 10, 20 и 120 мин работы.

Важной особенностью старения ЭЛ пленок  $ZnS:Cu, Cl$  является увеличение наклона зависимости  $\lg(B/J_a)$  от  $1/U$ , то есть величины  $\beta$  в ходе старения. Относительное изменение ее приведено в I колонке таблицы I.

Одновременно с уменьшением яркости и увеличением величины  $\beta$  при старении происходит изменение электрических свойств пленок, заключающееся в уменьшении емкости и понижении активной составляющей тока, протекающего через образец. Типичные данные, иллюстрирующие эти изменения, приведены на рис.8. и в таблице I.

Зависимость активной составляющей тока от напряжения остается линейной в координатах  $\lg J_a$  от  $\sqrt{U}$  (рис.8) на всех этапах старения. Такой характер зависимости объясняется термоэмиссионным (или туннельно-эмиссионным) механизмом прохождения электронов через потенциальный барьер типа Мотта-Шоттки [ 26-28 ]. В ходе старения изменяется только наклон этой зависимости, но точка пересечения ее с осью ординат остается примерно постоянной, что свидетельствует о неизменности высоты барьера. Следовательно, уменьшение активного тока при старении происходит в ре-

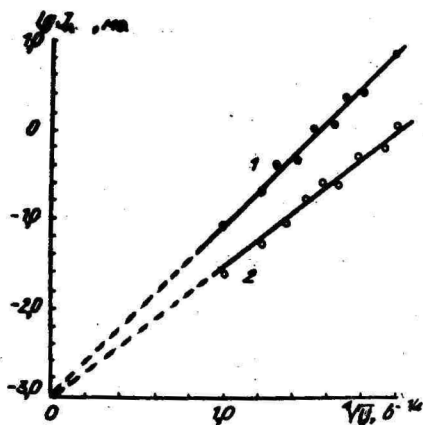


Рис. 8.

Зависимость активного тока от приложенного напряжения для пленок  $ZnS:Cu,Cl$  до (1) и после старения (2).

Таблица I.

Соотношения параметров ЭЛ пленок в начальном (до старения) и конечном (после старения) состояниях

№ III	$(C_H/C_K)^2$	$v_K/v_H$	$\lg(B/J_a)_K - \lg(B/J_a)_H$	
			Эксперимент	Вычислено
1	1,60	1,66	2,6	2,1
2	1,14	1,11	0,7	0,54
3	1,20	1,17	1,17	1,05
4	1,10	1,11	0,3	0,33
5	1,34	1,43	0,86	0,86
6	1,49	1,6	1,16	1,06

зультате расширения барьерной области и уменьшения равновесной проводимости ЭЛ пленки<sup>ж</sup>. Первое подтверждается умень-

<sup>ж</sup> Расширение области пространственного заряда в процессе старения наблюдалось и в случае порошковых электролюминофоров [41].

нением емкости образцов (см. таблицу I), а второе - характером токовых и люминесцентных пиков ЭД пленок  $ZnS:Cu,Cl$  в процессе старения [ 29 ]. Расширение области обеднения в барьере Мотта-Шоттки указывает на уменьшение концентрации некомпенсированных доноров  $N_D - N_A$  в пленке.

С точки зрения развитых ранее [ 24, 27 ] представлений о механизме электролюминесценции в рассматриваемых пленках (ударная ионизация в области сильного поля, напряженность которого определяется приложенным напряжением  $U$ , степенью поляризации образца  $\alpha$  и шириной потенциального барьера) должна существовать корреляция между изменением емкости и наклоном графика зависимости  $\lg(B/J_a)$  от  $1/U$ . Действительно, емкость пленок, определяемая емкостью барьера Мотта-Шоттки на границе  $SnO_2 - ZnS:Cu,Cl$  равна:

$$C = \frac{\sqrt{\epsilon S}}{4\pi} \left\{ \frac{2\pi l (N_D - N_A)}{U(1+\alpha) - \varphi_s} \right\}^{1/2}, \quad (6)$$

а

$$B/J_a = B_0 \exp \left[ - \frac{b_0 \epsilon}{2\pi l (N_D - N_A) U(1+\alpha)} \right]. \quad (7)$$

Здесь  $\epsilon$  - диэлектрическая постоянная,  $\varphi_s$  - высота барьера,  $S$  - площадь светящейся части пленки,  $B_0$ ,  $b_0$  - некоторые константы.

Отсюда следует, что емкость пропорциональна  $(N_D - N_A)^{1/2}$ , а наклон  $b$  зависимости  $\lg(B/J_a)$  от  $1/U \sim \frac{1}{N_D - N_A}$ . Таким образом, в процессе старения должно выполняться соотношение:

$$\frac{b_n}{b_n} = \left( \frac{C_n}{C_n} \right)^2 = \frac{(N_D - N_A)_n}{(N_D - N_A)_k}, \quad (8)$$

если деградация пленок связана с уменьшением  $N_D - N_A$ . Здесь индекс "н" относится к начальному состоянию образца (до старения), а "к" - к конечному состоянию (после старения).

Экспериментальные данные хорошо удовлетворяют соотношению (8), что иллюстрируется таблицей I, во 2 и 3 колонке которой приведены значения  $(C_n/C_k)^2$  и  $b_k/b_n$  соответ-

ственно для различных образцов (строки 1-3) и для последовательных стадий старения одного и того же образца (строки 4-6). Такая корреляция в изменении  $\delta$  и  $C$  подтверждает сделанное выше предположение о том, что старение ЭЛ пленок  $ZnS:Cu, Cl$  происходит в основном в результате уменьшения концентрации нескомпенсированных донорных центров, вызывающего уширение обедненной барьерной области, а следовательно, уменьшение напряженности поля в ней при фиксированном возбуждающем напряжении.

Этот вывод подтверждается также сравнением изменения в ходе старения величины  $\delta/J_a$ , непосредственно измеренного и найденного из зависимости  $\lg(\delta/J_a)$  от  $1/U$  для несостаренного образца в предположении, что после старения напряженность поля уменьшилась в  $\delta_k/\delta_n$  или  $(C_n/C_k)^2$  раз. Такое сопоставление проведено в 4-й и 5-й колонках таблицы I и показало хорошее совпадение расчетных и экспериментально найденных значений.

Изменение концентрации нескомпенсированных доноров в ходе старения происходит в результате диффузионно-дрейфовых процессов, о чем свидетельствует экспоненциальная зависимость времени полуспада яркости от температуры и выполнение закона Робертса на всех стадиях старения. Тот факт, что старение имеет место только при наличии сильного электрического поля означает, что изменение  $(N_D - N_A)$  происходит в основном в области барьера вследствие дрейфа заряженных дефектов.

Рассмотрим природу этих дефектов. Причиной уменьшения в процессе старения концентрации нескомпенсированных доноров могут быть либо уменьшение  $N_D$ , либо увеличение  $N_A$ . В  $ZnS:Cu, Cl$  донорными центрами могут быть ион хлора  $Cl_s^-$ , заместивший серу, междоузельный атом меди  $Cu_M$  или собственные дефекты  $V_S$  и  $Zn_M$ , а акцепторами - ион меди  $Cu_{Zn}^+$ , заместивший цинк, и  $V_{Zn}$ . Для того, чтобы выяснить, какой из упомянутых дефектов играет основную роль в деградации ЭЛ пленок  $ZnS:Cu, Cl$ , был проведен ряд опытов.

Во-первых, соактиватор  $Cl$  был заменен бромом и иодом, имеющими больший ионный радиус, а, следовательно, меньшую

подвижность в решетке  $ZnS$ . Такая замена не привела к заметному изменению скорости старения и характера этого процесса.

Во-вторых, с целью изменения концентрации собственных дефектов варьировали температуру отжига пленок (в интервале 550–750°C) и скорость охлаждения их (от нескольких минут до нескольких часов). Изменение условий термообработки не сказалось существенно на старении пленок.

В-третьих, в одинаковых условиях были получены пленки  $ZnS:Cu,Cl$  и  $ZnS:Mn,Cl$ . Замена меди марганцем дала резкое увеличение времени полуспада яркости: при одинаковом начальном уровне яркости в 20–25 нит яркость пленок  $ZnS:Cu,Cl$  спадает при фиксированном напряжении за время 500 час по сравнению с временем полуспада яркости пленок  $ZnS:Cu,Cl \sim I - 3$  часа.

Из изложенного выше следует, что основную роль в процессе старения пленок  $ZnS:Cu,Cl$  играет дрейф ионов меди. Имеются факты, которые позволяют сделать однозначный выбор из двух возможных медных дефектов – донора  $Cu_M^+$  и акцептора  $Cu_{Zn}^+$ .

Как отмечалось выше, в процессе старения быстрее ослабляется синяя полоса, связанная с центрами, в состав которых входит междоузельный ион меди [30]; и, кроме того, энергия активации процесса старения пленок близка к приведенной в литературе энергии превращения синих центров свечения в зеленые центры (0,26 и 0,36 эв [31] соответственно). Из этих фактов можно сделать вывод, что деградация ЭЛ пленок  $ZnS:Cu,Cl$  связана с уменьшением числа донорных центров типа  $Cu_M^+$  в результате их дрейфа и встраивания в вакантные узлы цинковой подрешетки. Число акцепторных доноров при этом остается неизменным, но изменяется их природа –  $V_{Zn}$  превращаются в  $Cu_{Zn}^+$ , что и обуславливает изменение относительного числа "синих" и "зеленых" центров ( $[Cu_M^+ + Cu_{Zn}^+]$  и  $[Cu_{Zn}^+]$  соответственно).

Таким образом, процесс старения в ЭЛ пленках  $ZnS:Cu,Cl$  представляется нам следующим образом: в результате дрейфа ионов  $Cu_M^+$  в области барьера и встраивания их в вакансии

цинка происходит уменьшение плотности положительного заряда и уменьшение концентрации нескомпенсированных доноров, вызывающее расширение области обеднения. Это приводит в свою очередь к уменьшению напряженности поля в барьерной области и тока носителей, протекающего через пленку, что обуславливает понижение яркости и отношения ее к активному току при фиксированном напряжении, приложенном к образцу. В случае сильней полосы снижение яркости происходит быстрее за счет уменьшения числа соответствующих центров свечения.

## 2. Старение ЭЛ пленок и пленочных структур, работающих на постоянном напряжении.

Детальное исследование механизма старения было проведено нами также в пленках  $ZnS:Mn, Cu, Cl$  и в гетерогенных структурах типа  $Cu_xS-ZnS:Mn, Cu, Cl$ , свечение в которых возникает при приложении постоянного напряжения. В этих пленках основным активатором, определяющим спектр излучения, является  $Mn$ , а  $Cu$  и  $Cl$  играют роль дополнительных примесей, создающих благоприятные условия для работы пленочной структуры на постоянном токе [ 32 ] .

В литературе имеется несколько сообщений, касающихся старения ЭЛ пленочных структур постоянного тока [ 23, 33, 34 ] . В [ 23 ] основными факторами, определяющими старение, считаются влажность окружающей среды и локальный нагрев пленки вследствие большой выделяющейся мощности. Сильный обдув пленки сухим азотом во время работы приводил к некоторому повышению долговечности, но время полуспада яркости все же оставалось низким (порядка десятка часов). С физической точки зрения авторы объясняют процесс старения как увеличение толщины изолирующей прослойки  $Al_2O_3$  из-за окисления алюминиевого электрода в процессе работы, и уменьшение в результате этого числа носителей, участвующих в излучательной рекомбинации. Для проверки этой точки зрения мы сопоставили скорость старения одного и того же образца, но с разными электродами ( $Al$  и  $Au$ ) резко отличающимися способностью окисляться. Существенного разли-

чия в ходе старения и его особенностях при этом не обнаружены. Следовательно, предположение, высказанное в [ 23 ] о механизме старения, не подтвердилось.

В [ 33 ] обнаружено, что спадание яркости пленочных структур  $Cu_xS-ZnS:Mn,Cu,Ce$  сопровождается уменьшением тока, протекающего через образец. Автор этих работ считает, что электролюминесценция возбуждается в такой структуре вследствие ударного возбуждения (ионизации) центров свечения свободными дырками, ускоренными полем в высокоомной части пленки  $ZnS:Mn,Cu,Ce$ , которая образуется в результате диффузии меди. На основании этого был сделан вывод о связи старения с уменьшением концентрации свободных дырок, происходящим в результате образования глубоких дырочных ловушек, освобождение дырок с которых полем затруднено.  $\rho$ -тип проводимости пленок  $ZnS:Mn,Cu,Ce$  не подтвержден ни в одной из последующих работ [2, 32, 34-36], поэтому предложенные в [ 33 ] механизмы возбуждения электролюминесценции и старения остаются дискуссионными.

Иная точка зрения на механизм старения в ЭЛ пленочных структурах типа  $Cu_xS-ZnS:Mn,Cu,Ce$  высказана в [ 34 ]. Уменьшение яркости во времени автор объясняет дрейфом к катоду ионов  $Cu^+$  в фазе  $Cu_xS$ , приводящему к "оттеснению" фазы  $Cu_xS$  к нижнему электроду и к увеличению толщины высокоомной рабочей области в пленке  $ZnS$ , а следовательно, к понижению напряженности поля в ней. Эта точка зрения базируется на предположении, что толщина области сильного поля, в которой возникает предпробойная электролюминесценция, определяется не шириной области пространственного заряда в гетеро-р-п- переходе  $Cu_xS-ZnS:Mn,Cu,Ce$ , а толщиной отставшего от фазы  $Cu_xS$  слоя ЭЛ пленки. Подтверждением такого предположения автор считает следующие экспериментальные факты:

1) в свежеприготовленном образце до формовки течет большой омический ток, а свечение отсутствует, что свидетельствует о наличии в пленке  $ZnS:Mn,Cu,Ce$ , пунтирующих "мостиков" из фазы  $Cu_xS$ , "прорастающей" на всю толщину слоя диэлектрика в процессе нанесения пленки;

2) после формовки и старения концентрация меди в области, прилегающей к верхнему (алюминиевому) электроду, уменьшается;

3) область сильного поля (р -n-переход) в сформованном образце располагается на расстоянии 1,5 - 2 мкм от верхнего электрода, а не в нижней части ЭЛ пленки на границе со слоем  $Cu_xS$ , нанесенным на подложку;

4) при старении спад яркости сопровождается уменьшением тока через образец и уменьшением емкости последнего [ 34, 35 ] .

Однако с рассматриваемой интерпретацией не согласуется тот факт, что ширина области сильного поля, вычисленная по величине измеренной емкости сформованного образца, в несколько раз меньше расстояния между верхним электродом и р-n-переходом на границе с "оттесненной" фазой  $Cu_xS$ , определенного с помощью растрового электронного микроскопа (0,3 - 0,7 мкм и 1,5 - 2 мкм соответственно [ 34 ]).

Более того, в ИП АН УССР был получен ряд образцов типа  $Cu_xS-ZnS:Mn, Cu, Cl$  при значительном изменении условий нанесения пленок (понижении температуры подложки, уменьшении длительности всего процесса, напылении слоя  $Cu_xS$  не на подложку, а поверх остывшей ЭЛ пленки), которые должны привести к значительной вариации скорости диффузии сульфида меди в  $ZnS$ , а следовательно, и глубины, на которую он проникает в ЭЛ пленку. При этом оказалось, что емкость всех образцов независимо от того, имеет место в них формовка, связанная с начальным закорачиванием образца фазой  $Cu_xS$ , или нет, примерно одинакова  $(1-2) \cdot 10^4$  пФ/см<sup>2</sup> и совпадает с приведенной в [ 34, 35 ] . Следовательно, емкость рассматриваемых ЭЛ пленочных структур и протяженность области сильного поля определяется не толщиной слоя  $ZnS:Mn, Cu, Cl$ , очистившегося от  $Cu_xS$  в результате диффузии  $Cu$  в фазе  $Cu_xS$ , а толщиной области пространственного заряда в гетеро-р-n-переходе на границе  $Cu_xS-ZnS:Mn, Cu, Cl$ , т.е. концентрацией нескомпенсированных доноров в ЭЛ пленке.

Изменение условий нанесения пленок  $Cu_xS$  и  $ZnS:Mn, Cu, Cl$  и их последовательности не сказываются также на скорости спада яркости и на других характеристиках старения. Не изменяется существенно этот процесс и в случае полного отсутствия фазы  $Cu_xS$  в пленочной структуре  $SnO_2-ZnS:Mn, Cu, Cl, Al$ , в которой свечение возникает в барьере типа  $n^+-n$ ,

обусловленном градиентом концентрации  $Cu$  и  $Ce$  [ 32 ] . Из этих фактов следует, что старение в ЭЛ структурах обоих типов обусловлено не оттеснением фазы  $Cu_2S$  от верхнего электрода, как предполагалось в [ 34 ] , а изменением свойств самой ЭЛ пленки в барьерной области, приводящим к расширению этой области и уменьшению напряженности поля в ней.

Исследования показали [ 18,19 ] , что основные закономерности старения рассматриваемых ЭЛ пленок постоянного тока такие же, как и в случае пленок  $ZnS:Cu,Ce$ , уменьшение яркости их происходит по закону Робертса; в ходе старения уменьшаются емкость и ток, протекающий через него; возрастает наклон вольт-яркостной характеристики; время полуспада яркости экспоненциально уменьшается с ростом температуры с энергией активации  $0,26 \pm 0,02$  эВ.

Вся совокупность перечисленных выше фактов свидетельствует о том, что в ЭЛ пленках, содержащих медь в виде основного активатора или в виде вспомогательной примеси, влияющей на концентрацию нескомпенсированных доноров в пленке, механизм старения одинаков и определяется дрейфом ионов меди в области сильного поля.

### 3. Пути повышения долговечности электролюминесцирующих пленок

До недавнего времени в литературе были описаны три способа повышения долговечности ЭЛ пленок. Гольдберг и Никерзон [ 23 ] предложили обдувать работающие пленки струей осушенного азота, но это, во-первых, дало незначительное повышение срока службы (с нескольких часов до десятка часов), а, во-вторых, неприемлемо с точки зрения практического использования ЭЛ пленок в приборах.

Второй способ, описанный в [ 33,38 ] , основан на "схемном" решении вопроса - включении последовательно с ЭЛ пленочным источником света большого балластного сопротивления, падение напряжения, на котором уменьшается в процессе старения ЭЛ пленки и повышения ее сопротивления. Таким путем удается повысить срок службы ЭЛ пленок постоянного тока до

400–500 час. при начальном уровне яркости 15–20 нит.

Недостатком этого способа является то, что требуется значительное (более, чем в 2 раза) повышение рабочего напряжения и потребляемой мощности.

Вдовенков [ 37 ] предложил восстанавливать ЭЛ свойства пленочных структур  $Cu_xS-ZnS:Mn, Cu, Cl$  путем отжига их при 150–200°C в течение 5–30 мин. Светотехнические характеристики не только полностью восстанавливаются после отжига, но и наблюдается повышение эффективности электролюминесценции после многократных восстановительных циклов. Такой способ обеспечивает большой срок службы (испытания проведены в течение ~ 1000 час), однако, он тоже имеет ряд существенных недостатков: 1) восстановительный отжиг необходимо проводить довольно часто (через 8–20 часов работы); 2) для этого требуется дополнительная затрата энергии и времени, что приемлемо далеко не для всех ЭЛ приборов; 3) способ апробирован только на одном типе ЭЛ пленочных источников света.

Ряд способов повышения долговечности был предложен нами на основании анализа результатов детального исследования механизма старения в ЭЛ пленках разного типа [ 17–19 ] .

Основным путем повышения долговечности ЭЛ пленок I группы с пробойным механизмом старения является улучшение их однородности по толщине и электрическим свойствам, а также устранение источников загрязнения пленки на различных технологических этапах. Именно поэтому желательно проводить весь технологический процесс при изготовлении источников света на основе пленок такого типа без выноса их из вакуумной установки. Положительный эффект для рассматриваемых ЭЛ пленок дает также нанесение слоя изолятора между рабочим слоем и электродами.

На сегодняшний день время полуспада яркости с уровня 20–30 нит составляет при непрерывном режиме возбуждения и  $U=const$  для типичных представителей I группы ЭЛ пленок: 1) тонких ( $\lesssim 0,5$  мкм) низковольтных пленок  $ZnS:Mn$  100–200 час; 2) более толстых ( $\sim 2$  мкм) пленок  $ZnS:Mn, Cl$  –  $\geq 500$  час. Однако срок службы может быть увеличен в не-

сколько раз путем небольшого ступенчатого повышения рабочего напряжения в процессе работы (не более, чем на 20–30%).

Существенное повышение срока службы таких пленок может быть получено также за счет правильного выбора импульсного режима работы. Если возбуждать свечение сравнительно короткими импульсами ( $\leq 10^{-4}$  сек) с частотой повторения  $F$ , удовлетворяющей условию  $1/F \leq \tau_c$ , где  $\tau_c$  – постоянная времени спада яркости после выключения импульса, то значительно увеличивается вклад в среднюю яркость излучения, происходящего в промежутке между импульсами возбуждающего напряжения, т.е. в отсутствие сильного поля, когда не происходят процессы, приводящие к деградации электролюминофора. Кроме того, уменьшение длительности интервалов времени, в течение которых в пленке имеет место сильное поле, снижает вероятность пробоя ее. Оба эти фактора и обуславливают увеличение времени полуспада яркости при одном и том же уровне начальной средней яркости при переходе от непрерывного к импульсному возбуждению. В ИЛ АН УССР получены следующие предварительные результаты при сопоставлении старения пленок  $ZnS:Mn,Cl$  в этих двух режимах работы [ 19 ] ( рис.9): время полуспада яркости с уровня 50 нит возрастает с  $\sim 80$  до 300 час при переходе от возбуждения синусоидальным напряжением к возбуждению импульсами синусоидального напряжения с затухающей амплитудой (параметры режимов приведены в подписи к рис.9).

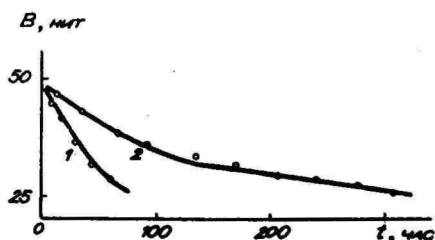


Рис. 9.  
Старение пленок  $ZnS:Mn,Cl$  в непрерывном (1) и импульсном (2) режимах работы. В непрерывном режиме:  $U = 153$  В,  $f = 20$  кГц; в импульсном режиме:  $U_0 = 300$  В,  $f = 20$  кГц;  $F = 800$  имп/сек.

Следует отметить, что эти результаты получены не в оптимальном импульсном режиме, выбор которого в настоящее время проводится в ИИ АН УССР. По рекламным сообщениям американской фирмы "Сигматрон" срок службы ЭД пленок может быть повышен рассматриваемым способом до 30000 час при начальном уровне яркости 20-50 нит.

В случае ЭД пленок II группы с диффузионно-дрейфовым механизмом старения следует также ожидать, что переход от непрерывного возбуждения к импульсному даст существенное повышение долговечности. Кроме двух указанных выше факторов, обуславливающих повышение долговечности, в этом случае играет роль и третий, связанный с резким уменьшением скорости дрейфа ионов, если длительность импульса напряжения меньше среднего времени перемещения иона из одного в другое (соседнее) эквивалентное положение в решетке (например, междуузлие). На рис.10 приведены типичные результаты исследования старения пленок  $ZnS:Mn,Cu,Ce$  в импульсном и непрерывном режимах возбуждения [19]. В первом случае время спада яркости с уровня 50 нит составляло 100 час, а во втором - всего 2-3 часа. Таким образом, за счет импульсного режима работы можно существенно повысить срок службы пленок II группы. Для этих пленок нами рассмотрены и другие пути увеличения срока службы:

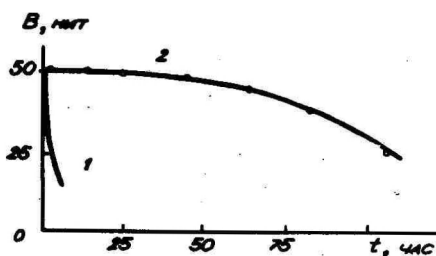


Рис.10. Старение пленок  $ZnS:Mn,Cu,Ce$  в непрерывном (1,  $U = 18$  В) и импульсном (2) режимах работы (длительность импульсов - 20 мксек;  $F = 800$  имп/сек;  $U = 48$  В).

I. Понижение скорости диффузии ионов меди за счет уменьшения степени дефектности пленок и, в первую очередь, за счет уменьшения числа катионных вакансий, в которые могут встраиваться во время дрейфа междоузельные ионы меди. Этот способ опробован нами на пленках  $ZnS:Mn,Cu,Ce$  путем легирования их цинком [ 20 ] и позволили повисить время спада яркости в них с уровня 20 нит при  $U = const$  с 10-20 час до 300-500 час (рис.II), а при ступенчатом повышении напряжения в ходе работы в общей сложности не более, чем на 20-30 % от начальной величины, - до 1000 + 2000 час.

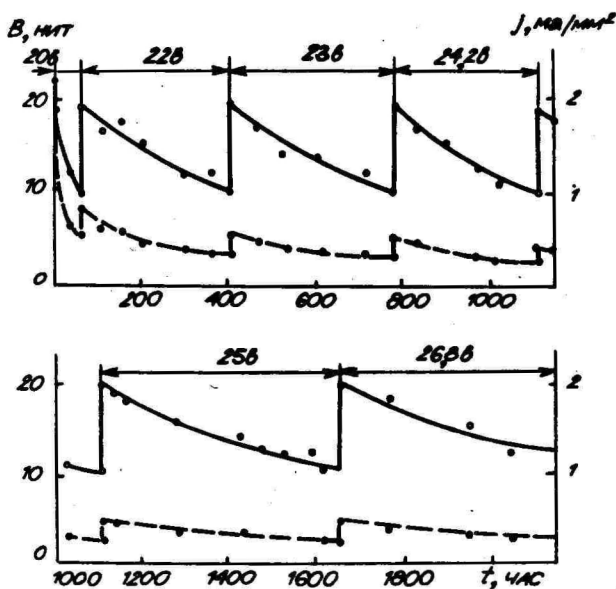


Рис.II. Изменение яркости электролюминесценции (I) и плотности тока (2), протекающего через образец, в процессе старения пленок  $ZnS:Mn,Cu,Ce,Zn$  в непрерывном режиме работы.

2. Дополнительное легирование пленок донорной примесью, коэффициент диффузии которой меньше, чем у ионов меди. Отмеченное выше повышение долговечности пленок  $ZnS:Mn, Cu, Cl, Zn$  за счет легирования цинком частично может быть связано с созданием новых донорных центров типа  $Zn_M$  или  $Zn_S$ , имеющих меньшую подвижность, чем  $Cu_M$  [ 6 ]. Подтверждением этого является появление в спектрах термостимулированной проводимости пленок  $ZnS:Mn, Cu, Cl$  максимума при  $\sim 160^\circ K$ , совпадающего по положению с пиком ТСП кристаллов  $ZnS$ , отожженных в расплавленном цинке, и приписываемого авторами работы [ 39 ] сверхстехиометрическому цинку.

Замена сульфида меди иодидом меди в гетерогенных p-n структурах на основе ЭЛ пленок  $ZnS:Mn, Cu, Cl$  дает увеличение срока служб с нескольких часов до 80-100 час [ 21 ]. В данном случае повышение долговечности, очевидно, связано с дополнительным легированием ЭЛ пленки в процессе формирования иодом и с образованием менее подвижных донорных центров типа  $J_S^-$ . Действительно, проводимость в структуре  $CuI-ZnS:Mn, Cu, Cl$  выше, чем в структурах  $Cu_2S-ZnS:Mn, Cu, Cl$  и  $SnO_2-ZnS:Mn, Cu, Cl$ .

3. Использование вместо меди активаторов, имеющих меньшую ионную подвижность в сильных полях. В этом смысле наиболее перспективными являются изоэлектронные примеси, например,  $Mn^{2+}$ . Как отмечалось выше, замена меди марганцем в пленках  $ZnS:Cu, Cl$  привела к увеличению срока службы более, чем в 100 раз.

4. Разработка пленочных структур с инжекционным механизмом электролюминесценции, не требующим сильного электрического поля. На этом пути имеются трудности, связанные с отсутствием широкозонных эмиттеров неосновных носителей для люминофоров типа  $ZnS$ .

В ИИ АН УССР проводится поиск веществ, пригодных для этой цели, и исследование свойств пленок на их основе. В частности, изучены свойства пленок  $CuS$  и  $CuI$  [ 40 ], а также гетеропереходов  $ZnS-CuI$  и  $ZnS-Cu_2S$  [ 21, 36 ]. Однако в упомянутых гетеропереходах инжекционная электролюминесценция оказалась недостаточно эффективной, поэтому первоочередной задачей остается поиск веществ с p-типом проводимости и  $E_g \geq 3,6$  эВ и инжектирующих контактов с большой

работой выхода, а также создание эффективных ЭЛ пленок на основе более узкозонных соединений (например,  $ZnSe$ ,  $ZnS$ ,  $Se$ ,  $Zn_xCd_{1-x}S$ ,  $CdS$ ), для которых легче подобрать подходящие компоненты с р-типом проводимости.

#### Литература

- I. Власенко Н.А. Полупроводниковая техника и микроэлектроника. Киев, "Наукова думка", I3, 93, 1973.
2. Vecht A., Werring N.J., J. Phys., D. : Appl. Phys., 3, 105 (1970).
3. Thornton W.A., J. Appl. Phys. , 28, 313, 1957.  
J. Electrochem.Soc., I07, 895, 1960.
4. Jaffe P.M., J. Electrochem. Soc. , I08, 711, 1961.
5. Roberts S., J. Appl. Phys. , 28, 262, 1957.
6. Веревкин Ю.Н. Автореф.канд.дисс., ЛЭТИ, Л., 1970.
7. Hahn D., Mimkes J., Z. Angew. Phys., 20, 458, 1966.
8. Петошина Л.Н., Пекерман Ф.М., В кн.: "Химия и технология диминофоров". М.-Л., "химия", 1964, с.66.
9. Пекерман Ф.М., Козлова Н.А., Петошина Л.Н., Казангин О.Н.  
Там же, с.40.
10. Социн Н.П., Орлов И.Н., III Сoвeщaниe пo элeктрoлoминeсцeнции. Тезисы докладов. Тарту, 1969, с.41.
- II. Власенко Н.А. Уч.зaп. Тaртyскoгo гoс.ун-тa, вып.315,  
Тарту, 1973, с.3.
12. Вeргyнaс Ф.И., Дaнилoвa Н.А. Изв.АН СССР, сeр.физ.,30,  
№ 4, 1966.
13. Пийр К.Ю., Ребане К.-С.К., Реало Ю.Ю. Изв.Вузов, Физика, № 3, 123, 1967.
14. Кoлжeспирoв Ф.Ф., Кoстылeв, С.А. Ж.прикл.спектp., I,  
№ 2, 1964.

15. Вишова Т.П., Красников Н.И., Свечников С.В., Федченко А.Н., ЖПС, 12, 945, 1970.
16. Никайдо Я. Дэнси дзайрё, 2, 28, 1963, перевод ВИНТИ № 35628/3.
17. Власенко Н.А., Хомченко В.С., Савин А.К. В сб.: „Электролюминесценция твердых тел и ее применение“ Киев, "Наукова думка", 1972, с.214.
18. Власенко Н.А., Гергель А.Н., Кононец Я.Ф., Савин А.К., Хомченко В.С. Полупроводниковая техника и микроэлектроника. Киев, "Наукова думка" в. 16, 1974, с.48.
19. Власенко Н.А., Гергель А.Н., Рыбалька Е.Ф., Савин А.К. Тезисы докладов У Совещания по электролюминесценции, Ставрополь, 1973, стр.146. В сб.: Вопросы физики электролюминесценции, Киев, "Наукова думка", 1974.
20. Власенко Н.А., Гергель А.Н., Школа А.А. Полупроводниковая техника и микроэлектроника. Киев, "Наукова думка", 7, 85, 1972.
21. Власенко Н.А., Гергель А.Н., Кононец Я.Ф. Полупроводниковая техника и микроэлектроника. Киев, "Наукова думка", 7, 78, 1972.
22. Власенко Н.А., Зинько С.А., Phys. Stat. Solidi, 20, 311, 1967
23. Goldberg P., Nickerson J.W., J. Appl. Phys., 34, 1601, 1963.
24. Власенко Н.А., Зинько С.А., Хомченко В.С., Proceedings of the Intern. Conference on Luminescence, Budapest, , 1803, 1966.
25. Lehmann W., J. Electrochem. Soc. , 113, № I, 1966.

26. Власенко Н.А., Ильчишин В.А., Копытко Ю.В. Укр.физ.ж., 15, 1640, 1970.
27. Хомченко В.С. Автореф.канд.дисс., Институт полупроводников АН УССР, Киев, 1974.
28. Елинсов М.И., Степанов Г.В., Перов П.И., Покалякин В.И. В сб.: „Вопросы пленочной электроники.“ М., Сов. радио, 1966, с.41.
29. Лукьяничикова Н.Б., Гарбар Н.П., Хомченко В.С. В кн.: „Электролюминесценция твердых тел.“ Киев, „Наукова думка“, 1971, с.201.
30. Shionoya Sh., J. Phys. Chem. Solids, 29, 1827, 1968.
31. Гурвич А.Н. Изв.АН СССР, сер.физ., 30, 644, 1966.
32. Власенко Н.А., Гергель А.Н., Школа А.А., Коновец Я.Ф., Ледоборец А.И. В сб.: „Электролюминесценция твердых тел и ее применение.“ Киев, „Наукова думка“, 1972, с.228.
33. Головкина Э.Д. Автореф.канд.дисс. ЛЭТИ, Л., 1967,
34. Вдовенков А.А., Кролевец К.М., Поканевич А.П., Укр.физ.ж., 16, 366, 1971.
35. Вдовенков А.А., Захаров В.П. Укр.физ.ж., 14, 816, 1970.
36. Vlasenko N.A., Gergele A.N., Phys. Stat. Sol. , 26, K77, 1968.
37. Вдовенков А.А. Авторское свидетельство № 312395 с приоритетом от 3.Ш.70., бюллетень № 25, 1971 г.
38. Савельев Г.А., Семенов Н.И. Низковольтные электролюминесцентные индикаторы постоянного тока. Ленинградский Дом Научно-технич.пропаганды, 1969.
39. Калеева З.П., Панасюк Е.И., Туняцкая В.Ф., Филина Т.Ф. Тезисы докладов XIII Совещания по люминесценции. Иркутск, 1968, с.73.

40. Власенко Н.А., Ковонец Я.Ф. Укр.физ.ж., 16, 237, 1971,  
Полупроводниковая техника и микроэлектроника.Ки-  
ев, "Наукова думка", 7, 73, 1972.
41. Григорьев Н.Н., Кулюпин Ю.А. Опт.и спектр., 10, 780,  
1961.

ON THE MECHANISM OF AGEING OF ELECTROLUMINESCENT  
ZINC SULPHIDE THIN FILMS AND SOME METHODS  
OF RAISING THEIR STABILITY

N.Vlasenko

S u m m a r y

A review of investigations carried out in the Institute of Semiconductors of the Ukrainian Akademy of Sciences in the field of research of stability of electroluminescent thin films is given in the present paper. According to the nature of their ageing the electroluminescent thin films are divided into two groups. The first group includes very thin ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ) films having no copper in their composition (ZnS:Mn; ZnSe:Mn; ZnS:Mn, Cl; ZnS: rare-earth element, F). Their ageing is attended by partial damage of metal electrode and luminophor layer through the local electrical breakdown in defect spots. Thin films of the second group have copper in their composition as an activator (ZnS:Cu, Cl) or as an additional dopant (ZnS:Mn, Cu; ZnS:Er, Cu). The ZnS:Mn, Cu, Cl thin films and the heterostructures  $\text{Cu}_x\text{S-ZnS:Mn, Cu, Cl}$  developed for the operation under direct field excitation belong here too. By the analysis of the electrical spectral and brightness characteristics and of the temperature dependence of deterioration curves the conclusion is drawn that the ageing of thin films of the second group is due to the drift of interstitial copper ions  $\text{Cu}_i^+$  and to the incorporation of them into vacancies in zinc sublattice. Some considerations on raising the stability of electroluminescent thin films are adduced.



ELEKTROLUMINESTSEERUVATE TSINKSULFIIDKILEDE  
VANANEMISE MEHHAANISMIST JA NENDE TÖÖKINDLUSE TÕSTMISE  
MEETODEIST

N.Vlassenko

R e s ü m e e

On antud ülevaade Ukraina NSV TA Pooljuhtide Instituudis elektrolumineseeruvate kiledede stabiilsuse uurimise alal tehtud tödest. Vananemise iseloomu poolest jagunevad elektrolumineseeruvad kiled kahte gruppi. Esimesse gruppi kuuluvad õhukesed ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ) kiled, mille koostises pole vaske (ZnS; Mn; ZnSe:Mn; ZnS:Mn, Cl; ZnS: haruldane muldmetall, F). Nende vananemisega kaasneb metallelektroodi ja luminofoorikihi osaline riknemine lokaalsete elektriliste läbilöökkide tõttu defektsetes kohtades. Teise grupi kiled koostisse kuulub vask ka aktivaatorina (ZnS:Cu, Cl) või täiendava lisandina (ZnS:Mn, Cu; ZnS:Er, Cu). Siis kuuluvad samuti ZnS:Mn, Cu, Cl-kiled ja  $\text{Cu}_x\text{S}-\text{ZnS:Mn, Cu, Cl}$  tüüpi heterogeensed struktuurid, mis helenduvad alalisvõljas. Elektriliste, heledus- ja spektraalkarakteristikute ning vanemiskiruse temperatuurisõltuvuse analüüsi alusel on jõutud järeldusele, et teise grupi kiled vananemine on seotud kristallvõre sõlmede vaheliste vaeioonide  $\text{Cu}_M^+$  triiviga ja nende asetumisega tsingi alavõre vakantsidesse. On esitatud rida kaalutlusi elektrolumineseeruvate kiledede töökindluse tõstmise kohta.

## ПРОЦЕССЫ СТАРЕНИЯ В ЭЛЕКТРОЛОМИНОФОРАХ $ZnS-Cu$

Ю.Н.Веровкин

В настоящей работе рассмотрены закономерности процессов старения и дана их теоретическая интерпретация. Для построения модели механизма процессов старения выбраны конкретные модели явления электролюминесценции и физико-химического строения электролюминофоров. "Старением" электролюминофоров называют необратимое уменьшение яркости электролюминесценции (ЭЛ) при длительном нахождении их в электрическом поле, сопровождающееся изменениями их разнообразных оптических и электрических свойств. Целесообразно поэтому под "старением" понимать совокупность данных процессов.

### I. Физико-химическое строение электролюминофоров

Роль проводящей фазы в процессах электролюминесценции общеизвестна. Будем поэтому исходить из того, что рассматриваемые электролюминофоры состоят из поликристаллов  $ZnS$ , легированного медью и рядом других элементов, и содержащих проводящую фазу состава  $Cu_2S$  на поверхности и внутренних несовершенствах структуры.

Центры свечения возникают при введении в  $ZnS$  активаторов и соактиваторов, образующих, согласно Пренеру и Вильямсу [ 1-3 ], донорно-акцепторные пары. Донорами в  $ZnS$ -электролюминофорах являются: медь в междоузельном расположении; галогены, замещающие в решетке серу; алюминий, замещающий цинк; вакансии серы. Акцепторами - медь, замещающая в решетке цинк; вакансии цинка. Число донорных уровней в широкозонных полупроводниках всегда близко к числу акцепторных уровней [ 4 ]. Действительно, поскольку ширина запрещенной зоны велика по отношению к энергии, необходимой для образования вакансий, то при внедрении, например, только донорной примеси энергетически выгодным является образование эквивалентного количества вакансий цинка - физических

акцепторов. Если в процессе приготовления фосфора используются медь и хлор, они внедряются в пропорции, требуемой для образования приблизительно равного количества доноров и акцепторов.

Работами [ 5-10 ] показано, что в фосфорах  $ZnS-Cu$  существует два сорта независимых центров свечения, связанных с примесной медью и порождающих свечение в голубой и зеленой полосах спектра.

Исследуя свойства безактиваторного сульфида цинка, полученного при обжиге с хлорирующим плавнем, Пренер и Вейл [ II ] предположили, что в этом случае центр свечения представляет собой пару: вакансия цинка (акцептор) + хлор (донор). Внедряясь в легированный хлором сульфид цинка, медь располагается в узлах решетки, замещая имеющиеся вакансии цинка. При этом образуются донорно-акцепторные пары медь-хлор, с которыми связывается зеленое излучение. Пары медь-хлор образуются до тех пор, пока отношение числа атомов хлора к числу атомов меди превышает единицу. Когда это отношение становится меньше единицы, медь ассоциирует с вакансиями цинка, внедряясь в междузлия и образуя донорно-акцепторные пары  $Cu-[Zn]$ . В отсутствие донорной примеси замещения вакансий цинка медью, по-видимому, не происходит, т.к. экспериментально не обнаруживаются парамагнитные свойства, которые препарат приобрел бы в противном случае [ I2 ]. Пары  $Cu-[Zn]$  представляют собой центры голубого свечения, т.е. ассоциацию глубоко лежащего донорного уровня и мелкой дырочной ловушки.

Такая схема образования центров свечения подтверждается результатами Бьюба [ I3 ], показавшего, что голубое свечение возникает, когда отношение чисел атомов хлора и меди становится меньше единицы, а также результатами Рила и Ортмана по диффузии меди в  $ZnS$  [ I4 - I6 ] и данными других авторов [ I7 - 22 ], показавших, что голубое свечение появляется при избытке меди по сравнению с тем ее количеством, которое при прочих равных условиях порождает зеленую люминесценцию.

Оранжевое свечение в фосфорах  $ZnS-Cu, Mn$  связывают с оптическими переходами между уровнями иона марганца; воз-

буждение передается им резонансно от центров свечения голубого или зеленого типа [ 23 - 25 ] .

## 2. Механизм электролюминесценции

Как и другие разновидности люминесценции, Электролюминесценция (ЭЛ) имеет стадии возбуждения, переноса возбужденного состояния и излучения, однако, специфика их протекания определяется наличием внешнего электрического поля.

Установлено, что для возбуждения процесса ЭЛ необходима концентрация поля на локальных участках зерна электролюминофора. В областях локализации напряженность поля достигает величины, достаточной для электрического пробоя; остальная часть зерен служит балластом, ограничивающим пробивной ток и удерживающей пробой в квазистационарном состоянии. Основным механизмом передачи энергии поля центрам свечения является, по-видимому, ударная ионизация центров свечения и основной решетки [ 26 ] .

Общепринятой является двухстадийная модель ЭЛ, согласно которой процессы возбуждения и излучательной рекомбинации разделены пространственно и во времени: при каждом изменении направления возбуждающего ЭЛ поля включается тот или иной набор областей его локализации; одновременно с процессом запасания светосуммы в текущих областях локализации происходит ее реализация в областях, где поле локализовалось при противоположном знаке [ 27 ] .

Первичные носители заряда, разгоняемые затем в областях концентрации поля и производящие ударную ионизацию примесных атомов и решетки, поставляются из поверхностной фазы. Существуют разногласия относительно механизма проникновения первичных носителей (туннельный эффект, надбарьерная эмиссия и т.д.) и их типа. Распространена точка зрения, согласно которой первично инжектируемыми носителями заряда являются электроны [ 28-30 ] , однако Фишер [ 31 ] и ряд других исследователей считают возможной одновременную инжекцию электронов и дырок в  $ZnS$   $\dot{\iota}$  - типа (примеси считаются полностью взаимнокомпенсированными).

Для нас наиболее существенно то, что любые теоретические модели ЭД предполагают наличие потенциального барьера - области локализации поля - на границах раздела фаз. Предполагая легирование примесями равномерным, мы можем считать, что зависимость потенциала от координаты в барьерных областях квадратична, а поле от координаты зависит линейно. Ширина барьера определяется плотностью объемного заряда в барьерной области, т.е. концентрацией легирующей примеси. Сказанное выше следует из решения уравнения Пуассона

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\epsilon_0}. \quad (I)$$

В случае плоской границы раздела фаз уравнение (I) приобретает вид:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2)$$

и его решение при граничных условиях

$$\varphi|_{x=0} = \varphi_0; \quad \varphi|_{x=\mathcal{L}} = 0; \quad \frac{d\varphi}{dx}|_{x=\mathcal{L}} = 0, \quad (3)$$

где  $\mathcal{L}$  - ширина барьера, имеет вид

$$\varphi = \varphi_0 \left(1 - \frac{x^2}{\mathcal{L}^2}\right), \quad (4)$$

где

$$\mathcal{L} = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\varphi_0}{\rho}}. \quad (5)$$

Можно показать [ 32 ], что характер зависимости (4) сохраняется и при реальной форме контактов (штрихи, точки).

Количество носителей заряда, проникающих через барьер шириной  $\mathcal{L}$ , пропорционально величине  $\exp\left(-\frac{e_0\mathcal{L}}{U}\right)$  [ 33 ], поэтому яркость ЭД

$$B = \nu N_u \exp\left(-\frac{b}{\nu\rho U}\right), \quad (6)$$

где  $N_u$  - концентрация центров свечения в области рекомбинации,  $U$  - приложенное напряжение,  $\rho$  - плотность объемного заряда в области перехода, связанная с концентрацией легирующей примеси,  $\nu$  - некоторый частотный фактор. Зависимость (6) в координатах  $\lg B \sim f\left(\frac{1}{U}\right)$  представляет собой прямую и совпадает с реально наблюдающимися вольт-яркостными характеристиками ЭД.

Фактор  $\mathcal{U}$  зависит от времени между возбуждением и рекомбинацией. Если считать, как это принято, что барьер возникает, когда поверхностная фаза служит катодом, то в момент возбуждения электроны проникают вглубь кристалла, а дырки стягиваются на поверхность раздела фаз, где захватываются на ловушки. Для осуществления излучательной рекомбинации необходимо переключение полярности поля. Интенсивность рекомбинации в каждом элементе объема пропорциональна произведению концентраций рекомбинирующих партнеров, поэтому величина  $\mathcal{U}$  со временем возрастает вследствие диффузии дырок в объем кристалла. Скорость возрастания  $\mathcal{U}$  определяется скоростью диффузии дырок, т.е., помимо температуры, глубиной и количеством дырочных ловушек.

Следовательно, с ростом промежутка времени между моментами возбуждения и рекомбинации (например, периода повторения прямоугольных импульсов напряжения) яркость ЭЛ должна вначале возрастать вследствие роста  $\mathcal{U}$ , а затем уменьшаться вследствие увеличения общего числа безызлучательных рекомбинаций. В случае мелких дырочных ловушек указанный процесс должен протекать скорее, чем в случае глубоких. Действительно, как следует из эксперимента (рис.1), яркость ЭЛ в зависимости от  $\tau_{имп}$  представляет собой кривую с максимумом, причем голубая компонента ЭЛ (мелкие дырочные ловушки) достигает максимума раньше, чем зеленая (глубокие дырочные ловушки).

Итак, плотность положительного объемного заряда в области барьера определяет его ширину; количество и глубина дырочных ловушек влияет на частотные характеристики ЭЛ.

### 3. Старение электролюминофоров

Рассмотрим поведение ионов примесей и структурных дефектов в области сильного поля. Как уже упоминалось, поле концентрируется на прикатодных краях кристаллов, убывая по мере удаления вглубь кристалла от катода. Поэтому ионы доноров, а также вакансии серы имеют тенденцию движения к катоду; акцепторы и вакансии цинка в рассматриваемых областях должны перемещаться вглубь кристалла.

$J/J_m$  [о.е.]

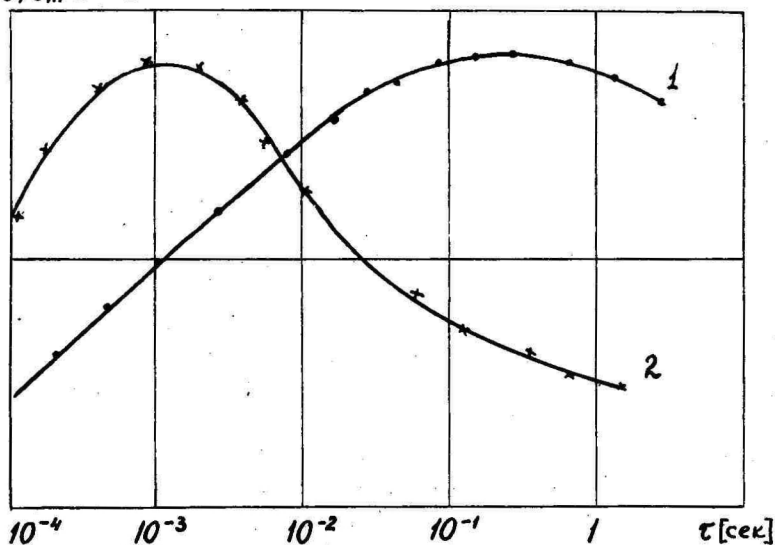


Рис.1. Зависимость амплитуды волны яркости ЭЛ от периода повторения возбуждающих импульсов ( $\tau_{\text{имп}} = 0,5 T_{\text{повт}}$ ).  
1 - зеленая полоса, 2 - голубая полоса.

Запишем уравнение неразрывности ионного тока

$$\text{div } j = \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (7)$$

или (рассматриваем одномерный случай)

$$\frac{dj}{dx} = \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (8)$$

Для вызывающих ЭЛ величин поля выполняется условие

$$\varphi E \lambda = \kappa T, \quad (9)$$

вследствие которого ток еще подчиняется закону Ома:

$$j = \sigma E + j_{\text{дифф.}} \quad (10)$$

В соответствии с § 2, концентрацию примесей в области барьера мы считаем равномерной, поэтому, по крайней мере в

начальный момент,  $j_{diff} = 0$ .

Из (8) и (10) следует

$$\sigma \frac{dE}{dx} = \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (II)$$

и, поскольку  $\frac{dE}{dx} \neq 0$ , в области барьера имеет место изменение концентрации легирующих примесей, и, если объемный заряд образован ионами обоих знаков, то концентрация положительно заряженных ионов уменьшается, отрицательных ионов — увеличивается. Поскольку в соответствии с (4)  $\frac{dE}{dx}$  постоянно и от  $x$  не зависит, изменение концентрации ионного заряда в области барьера происходит равномерно, т.е. диффузионного тока не возникает (границы барьерной области пока исключены из рассмотрения).

Плотность объемного заряда, связанная с примесью определенного типа, равна  $q_i n_i$ , где  $q_i$  — заряд; тогда, на основании (II) и (4)

$$q_i \mu_i n_i \frac{\rho}{2\epsilon_0} = - \frac{\partial (q_i n_i)}{\partial t} = - q_i \frac{dn_i}{dt} \quad (I2)$$

Примем, что ширина барьера определяется объемным зарядом именно той примеси, которая обладает достаточной подвижностью в поле барьера, тогда

$$\frac{dn_i}{dt} = - \frac{q_i \mu_i}{2\epsilon_0} n_i^2, \quad (I3)$$

что после интегрирования дает выражение

$$n_i = \frac{n_i(0)}{1 + \frac{t}{t_0}}, \quad (I4)$$

где

$$t_0 = \frac{2\epsilon_0}{q_i \mu_i n_i(0)}. \quad (I5)$$

Если же ширина потенциального барьера определяется суммарным зарядом подвижной и неподвижных примесей, то

$$\frac{dn_i}{dt} = - \frac{\mu_i}{2\epsilon_0} n_i (q_i n_i + \rho_s), \quad (I6)$$

где  $\rho_s = \sum q_j n_j$  — совокупный объемный заряд прочих примесей и структурных дефектов, кроме  $i$ -й. Функция  $n_i(t)$ , полученная как решение уравнения (I6), спадает со временем медленнее, чем (I4).

Значения ионных подвижностей  $\mu_i$  для входящих в  $ZnS$  примесей и дефектов структуры неизвестны, однако, можно воспользоваться связью между подвижностью и коэффициентом диффузии

$$D = \mu \frac{kT}{e} \quad (17)$$

и на основании экспериментально измеренных значений коэффициентов диффузии произвести некоторые количественные оценки.

Известно [ 34 ], что легче всего диффундирует в  $ZnS$  медь, труднее всего - галогены. Считая, что коэффициент диффузии уменьшается с ростом размера атома-диффузанта [ 35 ], можем расположить имеющиеся в  $ZnS$  примеси в порядке уменьшения их диффузионной способности (таблица I).

Численная оценка величины  $t_0$  - времени уменьшения концентрации соответствующей примеси до половинного значения - приводит к следующим результатам:

$$\begin{aligned} t_{0Cu} &\approx (1,5 \div 150) \text{ сек} \quad (n_{Cu} = 10^{18} \text{ см}^{-3}), \\ t_{0Zn} &\approx 5 \cdot 10^7 \text{ сек} = 14000 \text{ час.} \quad (n_{Zn} = 10^{20} \text{ см}^{-3}) \end{aligned} \quad (18)$$

Отметим, что в (18) приведены минимально возможные величины  $t_0$ , т.к. для оценки использованы максимально возможные значения концентрации соответствующих элементов в  $ZnS$ . Значения  $t_0$  для прочих элементов из табл. I будут на несколько порядков больше, чем  $t_0$  для  $Zn$ , как вследствие меньшего их коэффициента диффузии, так и меньшей начальной концентрации.

Таким образом, на основании проведенной количественной оценки можно утверждать, что изменения под действием поля концентраций любых входящих в  $ZnS$  примесей, кроме меди, практически неощутимы.

Заметим, что изложенное выше справедливо постольку, поскольку мы не учитываем возможного взаимодействия дрейфующих в поле ионов с горячими носителями заряда. Такой учет будет произведен ниже.

Итак, под действием вызывающего Эл поля в области его локализации, ширина которой определяется формулой (5), по закону (14) уменьшается концентрация меди. Скорость изменения  $n_{Cu}$ , характеризуемая величиной  $t_0$ , от величины при-

Таблица I

Коэффициенты диффузии различных элементов в  
сульфид цинка

Элемент	медь	цинк	алю- миний	сера	индий	хлор	бром	йод
атомный объем	7,11	9,15	10,0	15,38	15,76	17,38	19,61	25,72
$D_0$ ( $\frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$ )	$4,3 \cdot 10^{-4}$ $2,6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$			30			
э (эВ)	0,645 0,790	1,58			2,2			
литературный источник	[ 36 ] [ 37 ]	[ 35 ]			[ 37 ]			

ложенного напряжения не зависит. Происходящие в области локализации поля изменения могут быть иллюстрированы рисунком 2.

Как показано в работе [ 36 ], медь в  $ZnS$  диффундирует по междузлиям, т.е. в виде положительных ионов. Следовательно, в процессе ее электропереноса в области концентрации поля происходят следующие изменения:

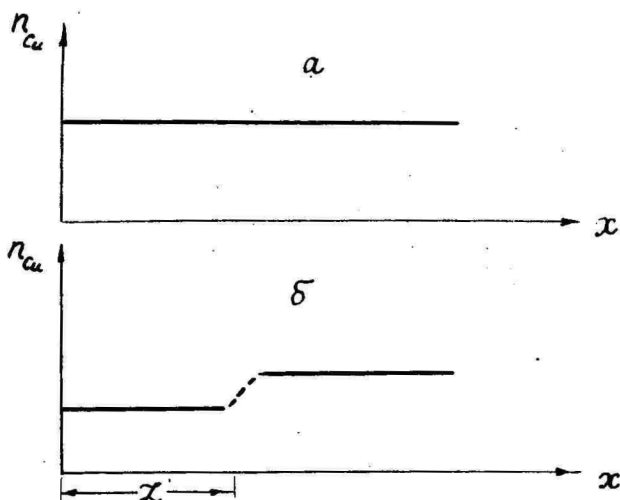


Рис.2. Изменение концентрации меди в электролюминофорах в процессе старения. (а) - до, б) - после старения.

- уменьшается концентрация объемного положительного заряда,
- уменьшается отношение числа междузельных ионов меди к числу ионов меди, находящихся в узлах, а следовательно:
  - а) уменьшается отношение концентрации центров глубокого свечения к концентрации центров зеленого свечения,
  - б) увеличивается относительное число глубоких дырочных ловушек, связанных с центрами зеленого свечения.

Изменение концентраций и соотношения концентраций центров свечения разного типа происходит в небольшой части объема кристалла, поэтому интенсивность и спектры фотолюминесценции в процессе старения электролюминофоров остаются неизменными [ 38-39 ], а изменения спектров электролюминесценции либо отсутствуют [ 40-41 ], либо очень невелики (рис.3). Изменения спектров электролюминесценции становятся более заметными, когда старение ведется при предельно возможных напряжениях, а измерения спектров до и после старения - при небольшом напряжении. Следовательно, изменениями яркости ЭЛ вследствие изменения концентрации

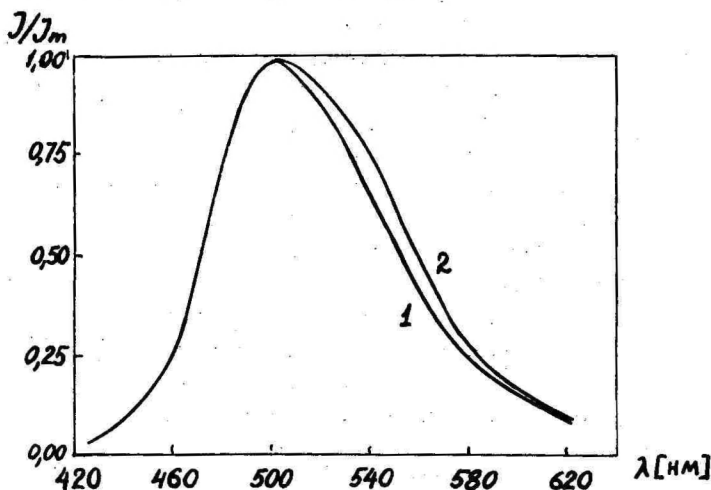


Рис.3. Изменение спектра электролюминесценции люминофора ЭЛ-510 в процессе старения. 1 - до, 2 - после старения.

центров свечения ( предэкспоненциальный множитель в формуле (6) ) можно пренебречь в той же мере, в какой можно пренебречь объемом состаренных областей по сравнению с объемом кристалла.

Изменение концентрации объемного положительного заряда  $\rho$  должно сопровождаться увеличением наклона вольт-яркостной

характеристики в координатах  $(\lg B, \frac{1}{\sqrt{U}})$ . Подставляя в формулу (6) закон изменения  $\rho(t)$  (I4), получаем:

$$B = B_0 \exp \left( - \frac{\beta \sqrt{1 + \frac{t}{t_0}}}{\sqrt{\rho_0 U}} \right) \quad (19)$$

или

$$B = B_0 \exp \left( - \frac{\alpha}{\sqrt{U}} \sqrt{1 + \frac{t}{t_0}} \right). \quad (20)$$

Изменения наклона вольт-яркостной характеристики  $\lg B = f(\frac{1}{\sqrt{U}})$  в зависимости от времени должны подчиняться соотношению:

$$\lg \left\{ \left[ \frac{a(t)}{a(0)} \right]^2 - 1 \right\} \sim \lg t, \quad (21)$$

что не противоречит эксперименту (рис.4). Экспериментально подтверждается и независимость изменений наклона вольт-яркостной характеристики от величины рабочего напряжения.

Рассмотрим теперь, как, вследствие изменений  $\rho(t)$  в соответствии с (I4), изменяется яркость электролюминесценции.

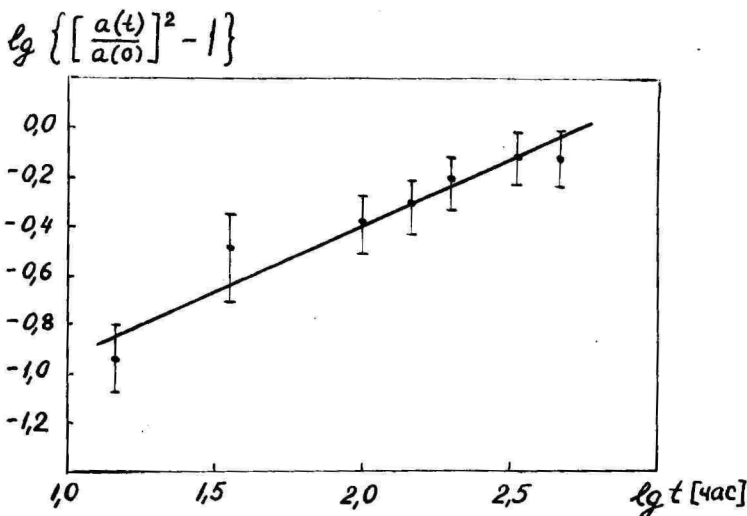


Рис.4. Изменение наклона вольт-яркостной характеристики в процессе старения.

Пусть к кристаллу приложено некоторое рабочее напряжение  $U_p$ . В результате процесса старения через некоторое время в области  $0 \leq x \leq x_p$  уменьшится концентрация положительного объемного заряда; в области  $x > x_p + \delta$  где  $\delta$  - некоторая переходная область, величина  $\rho$  неизменна. Пусть теперь возбуждение ЭЛ осуществляется напряжением  $U \gg U_p$ . В этом случае, чем выше по сравнению с  $U_p$  величина возбуждающего напряжения, тем меньшую долю в общем объеме области локализации поля занимает объем состаренной области.

Таким образом, пока прикладываемое к образцу для измерения вольт-яркостной характеристики напряжение меньше  $U_p$ , ее наклон определяется плотностью объемного заряда в состаренной области, т.е. меньшей, чем первоначальная. В результате измеряемая зависимость  $\lg B \sim f\left(\frac{1}{\sqrt{U}}\right)$  изображается на графике прямой линией с более крутым наклоном, чем начальная характеристика. В другом предельном случае - когда напряжение настолько велико, что размер состаренной области пренебрежимо мал по сравнению с соответствующей ему глубиной проникновения поля - зависимость  $\lg B \sim f\left(\frac{1}{\sqrt{U}}\right)$  должна быть близка к первоначальной. Следовательно, после старения графики вольт-яркостных характеристик должны претерпевать излом в точке, соответствующей такому напряжению на кристалле, при котором влияние вновь захватываемой области с первоначальной плотностью объемного заряда становится заметным. При дальнейшем повышении напряжения характеристики должны приближаться к своему первоначальному положению. Так как влияние свежей области становится заметным, начиная с некоторого относительного размера ее по сравнению с состаренной областью, а также, поскольку размеры и той и другой областей растут как  $\sqrt{U}$ , координаты точек перегиба вольт-яркостных характеристик ( $U_a$ ) должны быть пропорциональны напряжению старения  $U_p$ , что согласуется с экспериментальными данными [ 42-43 ] и рис.5.

Поскольку в области  $U > U_a$  вольт-яркостные характеристики  $\lg B \sim f\left(\frac{1}{\sqrt{U}}\right)$  становятся нелинейными, их описание единым математическим выражением затруднительно. Поэтому для нахождения зависимости  $B(t)$  используем следующий прием. Для нескольких различных напряжений построим ожи-

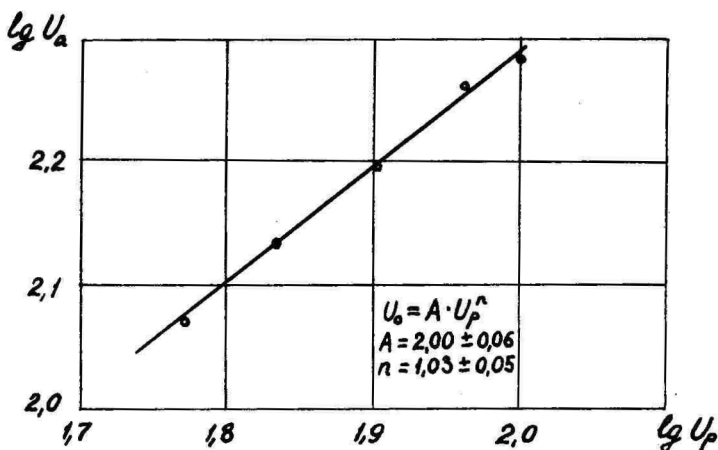


Рис. 5. Зависимость напряжения перегиба вольт-яркостной характеристики от величины напряжения старения.

даемые изменения яркости со временем, используя теоретическую зависимость наклона вольт-яркостной характеристики от времени и пропорциональность напряжения перегиба вольт-яркостной характеристики рабочему напряжению. Построенные зависимости  $B = B(t)$  сравним с экспериментальными. Результаты описанной процедуры приведены на рис. 6, из которого следует, что экспериментальные и теоретические зависимости яркости ЭЛ от времени согласуются между собой, зависимость яркости от времени приближенно описывается эмпирической формулой

$$B(t) = \frac{B(0)}{1 + \left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)^m}, \quad (22)$$

где  $t_{1/2}$  — время полуспада яркости, не зависящее от величины рабочего напряжения.

Рассмотрим теперь возможное активирующее действие на примесные ионы и дефекты структуры горячих электронов. Энергия электронов, вызывающих ударную ионизацию и, следовательно, возбуждение ЭЛ, не менее 5,5 эВ и, в принципе, достаточ-

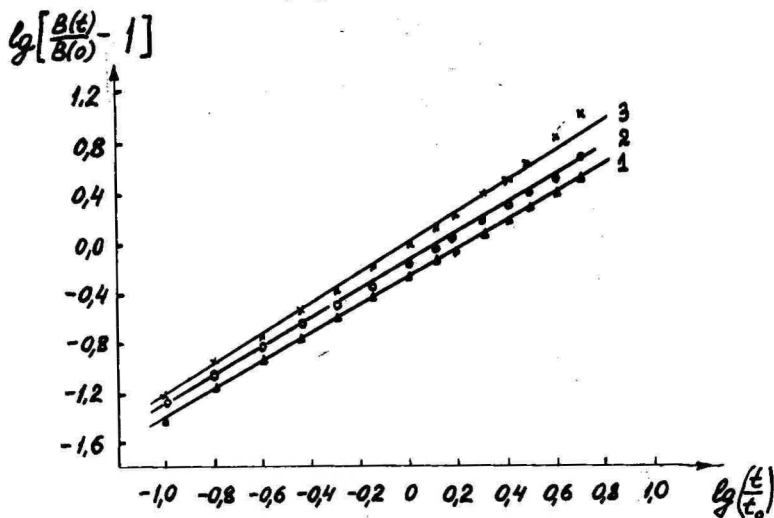


Рис.6. Сравнение расчетной и экспериментальной зависимостей яркости ЭЛ от времени старения. Сплошные линии - зависимость (22); точки - результаты расчета по формулам (19-20). 1 -  $U = 500$  В; 2 -  $U = 350$  В; 3 -  $U = 200$  В.

на для существенного увеличения подвижности всех имеющих в  $ZnS$  ионов. Предположим, что старение осуществляется вследствие миграции бомбардируемых горячими электронами ионов. Тогда уравнение (13) переписывается в виде

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{dn_i^*}{dt} = - \frac{q_i \mu_i^*}{\epsilon_0} \cdot n_i^* \quad (23)$$

где величины со звездочкой относятся к "активированным" ионам. Его решением будет

$$n_i^*(t) = \frac{n_i^*(0)}{1 + \frac{t}{t_0}} \quad (24)$$

где

$$t_0 = \frac{\epsilon_0}{q_i \mu_i^* n_i^*(0)} \quad (25)$$

Величина  $n_i^*(0)$  пропорциональна концентрации горячих электронов, последняя же экспоненциально зависит от поля. Следовательно, в случае справедливости активационной модели (развиваемой, например, Ханом и Мимкесом [ 42-43 ]), должна наблюдаться резкая зависимость  $t_0$  от рабочего напряжения и сильное ускорение относительного спада яркости при старении с ростом рабочего напряжения. Эксперименты опровергают выводы из активационной модели и согласуются с предложенной выше. Отсюда следует, что активация ионов примесей горячими электронами существенного влияния на процессы старения не оказывает.

Изменение ширины потенциального барьера в процессе старения должно сопровождаться возрастанием импеданса барьерных областей — как вследствие роста активного сопротивления из-за уменьшения коэффициента прозрачности барьера, так и вследствие уменьшения его емкости. Такие изменения, действительно, наблюдаются экспериментально [ 38, 40 ] .

Рост импеданса барьера должен вызвать перераспределение напряжения в гетерогенной системе люминофор-диэлектрик в пользу барьерных областей. Увеличение доли напряжения на зернах электролюминофора в процессе старения также наблюдается экспериментально (рис.7).

Отсюда следует, что в реальных ЭЛК никогда не реализуется постоянство напряжения старения; постепенный рост последнего замедляет процесс спада яркости и в тем большей степени, чем меньше первоначальная доля напряжения на зерне. Указанным обстоятельством полностью объясняется более быстрый спад яркости ЭЛ, наблюдаемый в ЭЛК с высокополярируемыми связующими, — по сравнению с обычными ЭЛК. На рис. 8 приведены кривые старения ЭЛК, изготовленных из одного и того же электролюминофора, но с различными связующими — лаками ЭП-96 и ВС-530. На рисунке видно, что при равенстве толщин ЭЛ слоя и объемной доли электролюминофора в связу-

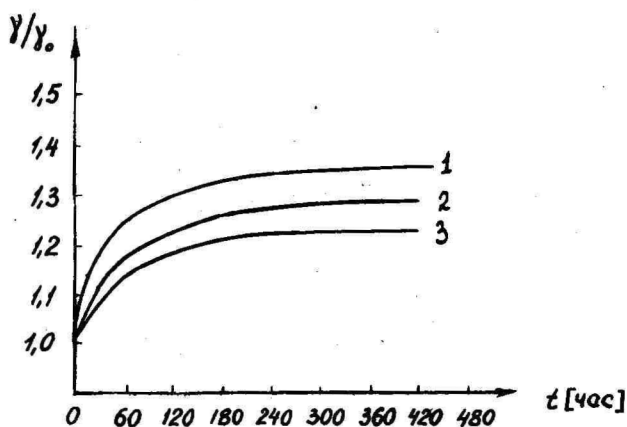


Рис.7. Перераспределение напряжения между люминофором и диэлектриком. Толщина слоя: 1 - 95 мкм, 2 - 80 мкм, 3 - 65 мкм. Частота - 400 Гц.

цем, старение идет значительно интенсивнее в ЭЛК с ВС-530, в которых при равных напряжениях возбуждения напряжение на зернах люминофора выше. Если же образцы изготовлены так, что при одном и том же напряжении возбуждения яркости свечения ЭЛК обоих типов равны, то старение в тех и других образцах происходит одинаково.

Поскольку активная составляющая проводимости зависит от ширины барьера экспоненциально, а емкостная - линейно, произведение  $RC$  в процессе старения будет возрастать, несмотря на уменьшение  $C$ . Изменения  $RC$  в процессе старения можно наблюдать, например, по изменениям волн яркости при возбуждении трапецевидными импульсами. Известно [32,44], что установление напряжения на зерне электролюминофора к постоянному значению при линейном росте возбуждающего напряжения описывается формулой

$$U_z(t) \sim \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \right]. \quad (26)$$

Поэтому волны яркости состаренных электролюминофоров должны иметь более пологие фронты, что и подтверждается

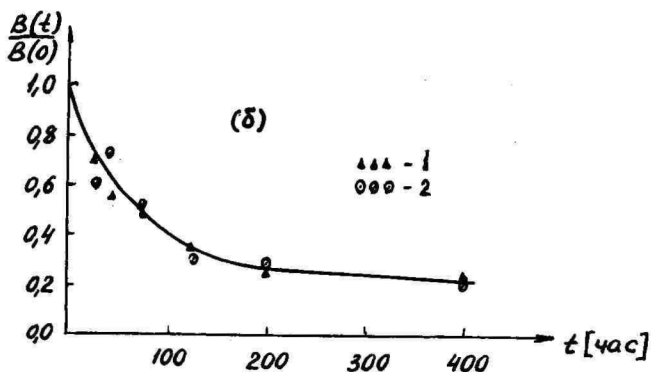
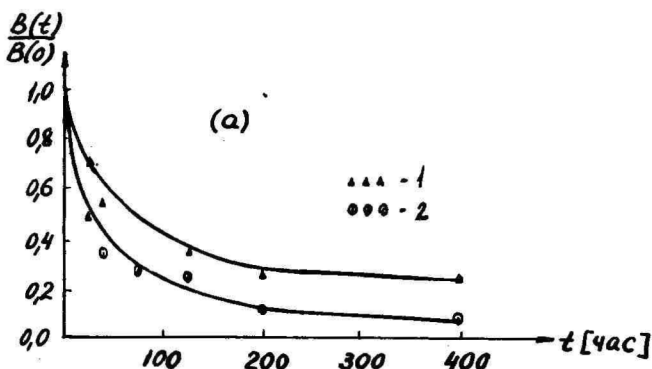


Рис.8. Спад яркости ЭЛК со связующими ЭП-96 (1) и ВС-530 (2).

- (а) - толщины ЭЛ слоя и содержание люминофоров одинаковы;  
 (б) - режим равных начальных яркостей при равных напряжениях возбуждения.

результатами опыта (рис.9).

Обратимся к формуле (20). Из нее следует, что относительное изменение яркости ЭЛ со временем описывается выражением

$$\frac{B(t)}{B(0)} = \exp \left[ -\frac{a}{W} \left( \sqrt{1 + \frac{t}{t_0}} - 1 \right) \right] \quad (27)$$

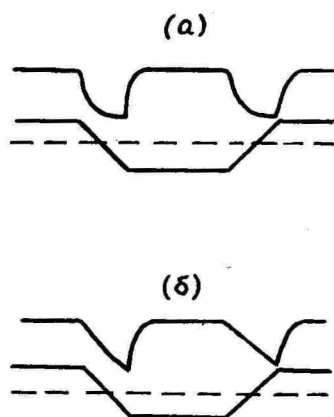


Рис.9. Изменения в процессе старения волн яркости ЭЛ.  
(а) - до старения, (б) - после старения.

или

$$\lg \frac{B(t)}{B(0)} = -\frac{a}{\sqrt{U}} \left( \sqrt{1 + \frac{t}{t_0}} - 1 \right) \lg e. \quad (28)$$

Рассмотрим случай, когда  $t \ll t_0$ , тогда  $\sqrt{1 + \frac{t}{t_0}} \approx 1 + \frac{t}{2t_0}$ .

и

$$\lg \frac{B(t)}{B(0)} \approx -\frac{a}{\sqrt{U}} \cdot \frac{t}{2t_0} \cdot \lg e. \quad (29)$$

При  $U = 200$  В,  $a = 80$  В<sup>-0,5</sup> (экспериментальное значение),  $\frac{B(t)}{B(0)} = 0,5$  получаем

$$\lg \frac{B(t)}{B(0)} = -0,46 \quad (30)$$

и

$$\frac{B(t)}{B(0)} = 0,44. \quad (31)$$

Полагая  $\frac{B(t)}{B(0)} = 0,5$  (при этом, как следует из приведенного выше расчета, можно считать выполняющимся условие  $t \ll t_0$  и справедливым приближение (29)), получаем

$$\lg 0,5 = -\frac{a}{\sqrt{U}} \cdot \frac{t}{2t_0} \cdot \lg e \quad (32)$$

или

$$t_{1/2} \sim t_0 \quad (33)$$

Учитывая (15), (17), а также то, что

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (34)$$

получаем

$$t_{1/2} \sim T \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (35)$$

т.е. зависимость времени полуснада яркости ЭЛ от температуры должна выражаться экспонентой; зависимость  $t_{1/2} = f(T)$  в координатах  $(\ln \frac{t_{1/2}}{T}, \frac{1}{kT})$  должна укладываться на прямую с угловым коэффициентом Э; величина Э должна совпадать с энергией активации диффузии соответствующей примеси, в данном случае, меди. Результаты экспериментов, приведенные на рис.10 и в таблице 2, согласуются с теоретическими выводами.

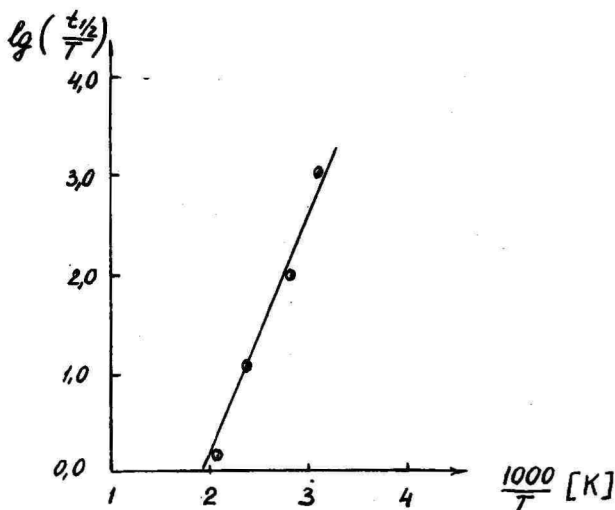


Рис. 10. Зависимость скорости старения от температуры.

Попробуем на основании построенной модели предсказать характер изменений частотных и временных характеристик электролюминесценции в процессе старения. При выводе дифференциального уравнения (13) мы не учитывали, что потенциал  $\varphi$ , а следовательно и ток  $j$  представляют собой периодические функции времени. Учтем это здесь. Рассмотрим

Таблица 2

Сравнение энергий активации процессов старения и диффузии меди в сульфид цинка

Энергия активации процессов старения электролюминофоров	ЭЛ-455	0,6 эВ
	ЭЛ-510	0,76 эВ
Энергия активации диффузии меди в сульфид цинка		0,61 + 0,79 эВ

синусоидальное возбуждение  $U = U_0 \sin \omega t$ . Так как действие старящего напряжения интересует нас лишь в среднем, заменим переменный ток  $j$  некоторым эквивалентным постоянным, вызывающим то же самое изменение плотности объемного заряда. Поскольку в каждой из областей локализации поля ток протекает лишь полпериода, а также с учетом зависимости (5), получим

$$j_{\text{эфф}} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau/2} G E_0 \sqrt{\sin \omega t} dt = j \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau/2} \sqrt{\sin \omega t} dt. \quad (36)$$

Заменяя  $\omega t \rightarrow \varphi$ , получаем [ 45 ]

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau/2} \sqrt{\sin \omega t} dt = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} \sqrt{\sin \varphi} d\varphi \approx 0,184, \quad (37)$$

вследствие чего уравнение (13) приобретает вид

$$\frac{dn_i}{dt} = - \frac{0,184 G_i K_i}{2 E_0} n_i^2, \quad (38)$$

а его решение

$$n_i(t) = \frac{n_i(0)}{1 + \frac{t}{\tau_0}}, \quad (39)$$

где

$$t_0 = \frac{2\epsilon_0}{0,184 q \cdot \mu \cdot n_0(0)} \quad (40)$$

Таким образом, учет периодичности возбуждающего напряжения привел к совершенно аналогичным результатам, что и выше, но время полуспада плотности объемного заряда возросло приблизительно в 5 раз. Как следует из (36-40), изменения плотности объемного заряда не зависят от частоты возбуждающего напряжения и, следовательно, изменения яркости ЭЛ в процессе старения не должны также зависеть от частоты. Для исключения влияния возможных изменений частотной зависимости яркости на результаты эксперимента последний необходимо провести так, чтобы старение осуществлялось на различных частотах, а периодические изменения яркости проводились на одной и той же частоте.

Соответствующие экспериментальные результаты приведены на рис.11. Как следует из рисунка, в области низких частот, действительно, относительные изменения яркости, измеренные на одной и той же частоте, не зависят от частоты старения. Отклонения наблюдаются при частотах свыше 1-2 кГц - в этом диапазоне повышение частоты длительно прикладываемого напряжения сопровождается ускорением процессов старения. Поскольку известно, что при релаксационной поляризации и наличии сквозной проводимости диэлектрические потери резко возрастают в определенном частотном интервале [ 46 ], естественно предположить, что возрастание скорости старения на высоких частотах связано с повышением рабочей температуры. Результаты прямых измерений перегрева ЭЛК по сравнению с температурой окружающей среды, представлены на рис.12 и согласуются с этим предположением. После коррекции зависимости  $B = B(t)$  с учетом экспериментально измеренных рабочей температуры и энергии активации процесса старения кривые  $B_{\text{отн}} = B(t)/B(0)$  совпадают для всех рабочих частот.

Выше мы упоминали о влиянии глубины и количества дн-рочных ловушек на частотную зависимость ЭЛ. Поскольку из развиваемой модели следует, что в процессе старения кон-

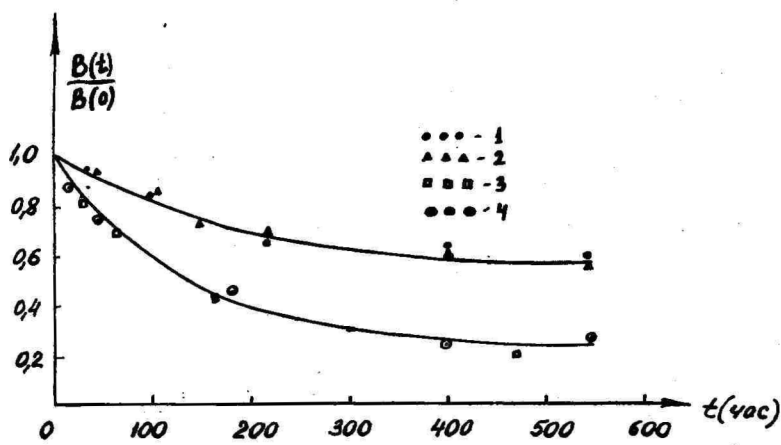


Рис. 11. Временные зависимости яркости ЭЛ. Частота измерения яркости - 400 Гц. Старение велось на частотах: 1 - 400 Гц, 2 - 1 кГц, 3 - 5 кГц, 4 - 15 кГц.

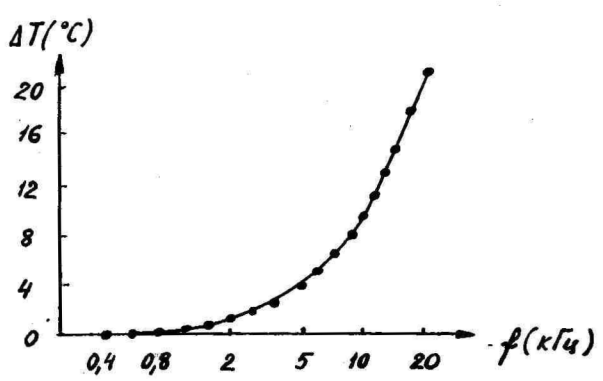


Рис. 12. Зависимость перегрева ЭЛ слоя по отношению к температуре окружающей среды от рабочей частоты ЭЛК.

центрации ловушек изменяются, можно ожидать изменений всех связанных с ними характеристик.

Увеличение относительного числа глубоких дырочных ловушек по сравнению с мелкими должно повлечь за собой замедление диффузии дырок в объем кристалла после переключения направления поля, вследствие чего изменения яркости ЭЛ, измеряемые на более высоких частотах, будут существеннее, чем измеряемые на низких частотах; при импульсном возбуждении ЭЛ изменения яркости будут тем большими, чем короче возбуждающие импульсы, накапливающиеся в приповерхностных областях и высвечиваемая ИК светом светосумма в процессе старения должна возрастать.

Соответствующие экспериментальные результаты приведены на рисунках 13 и 14. Действительно, наблюдаемые изменения яркости существенно зависят от частоты "измерительного" напряжения и длительности "измерительных" импульсов, вне зависимости от соответствующих параметров старящего напряжения.

Упомянутое выше возрастание светосуммы, высвечиваемой ИК-светом ("ИК-вспышка") экспериментально наблюдалось в работе [ 47 ] .

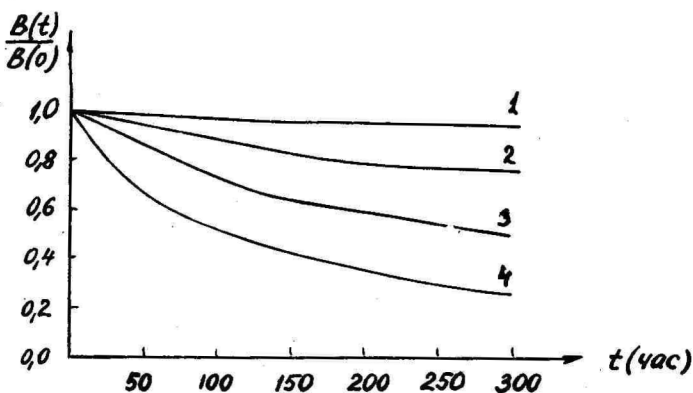


Рис.13. Временные зависимости яркости. Старение велось на частоте 400 Гц. Измерения яркости велось на частотах: 1 - 50 Гц, 2 - 100 Гц, 3 - 400 Гц, 4 - 1 кГц.

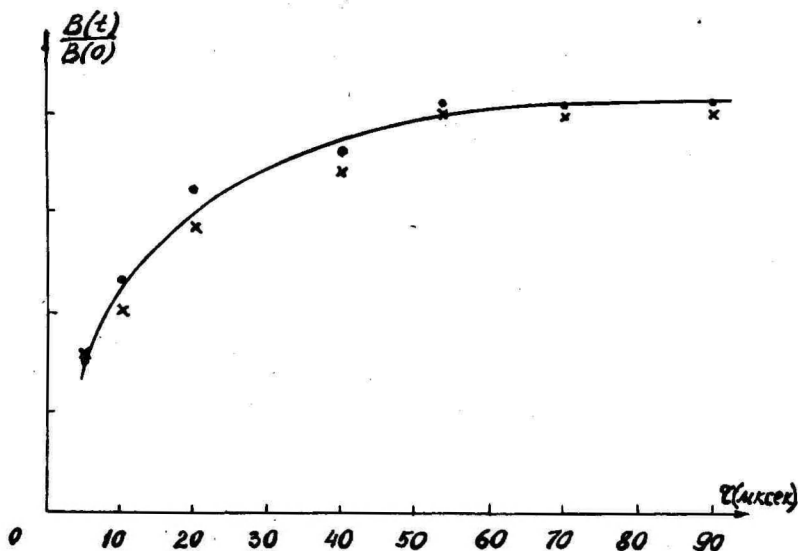


Рис.14. Зависимость степени старения ЭЛК от длительности "измерительного" импульса. 1 - старение осуществлено синусoidalным напряжением, 2 - старение осуществлено импульсным напряжением.

Пусть ЭЛК возбуждается короткими импульсами, длительность которых меньше, чем величина  $RC$  электролюминесцентного слоя. Тогда напряжение на зернах люминофора будет асимметричным, и при перемене полярности можно будет наблюдать вспышку, подобную ИК-вспышке и имеющую ту же природу. При длительном воздействии такого асимметричного напряжения зерна люминофора будут асимметрично состарены. В этом случае интенсивность вспышки, наблюдаемой при противоположной полярности импульсов старения и высвечивания, должна, в соответствии со сказанным выше, возрасти; если же после осуществления старения в указанном режиме произвести "накачку" образца импульсами противоположной полярности, а затем высветить светосумму путем переключения поляр-

ности, то интенсивность вспышки, наблюдаемой таким образом, должна в процессе старения уменьшаться, т.к. запасание светосуммы в последнем случае происходит в области, состаренной в малой степени, а инжекция высвечивающих электронов происходит через сильно состаренный барьер. Данные рис.15 подтверждают справедливость сделанных предположений.

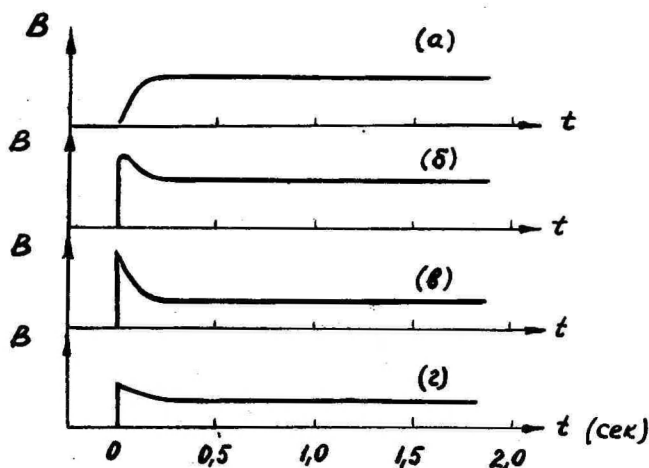


Рис.15. Разгорание ЭЛ образца под действием коротких однополярных импульсов.

а) - при первом включении, б) - при изменении полярности возбуждающего напряжения, в) - после старения, полярности старящих и высвечивающих импульсов противоположны, г) - после старения, полярности старящих и высвечивающих импульсов совпадают.

Известно [ 40 ], что при старении яркость ЭЛ снижается быстрее, чем уменьшается ее эффективность. Этот результат также находится в полном согласии с нашей моделью. Действительно, при расширении потенциального барьера число инжектируемых электронов уменьшается быстрее, чем число возникающих в процессе возбуждения, т.к. прозрачность барьера

при его расширении быстро падает, а коэффициент ударной ионизации уменьшается с полем, но растет с шириной барьера.

Итак, представляя себе процесс старения как процесс электропереноса ионов меди в условиях ненулевого градиента напряженности электрического поля, можно объяснить все известные экспериментальные результаты по изменению при старении оптических и электрических характеристик ЭЛК. Однако, дальнейшая судьба выходящих к поверхности раздела фаз ионов меди пока неясна. Выше мы неявно полагали, что ионы меди с поверхности раздела каким-то образом непрерывно удаляются, хотя, вообще говоря, возможно и их накопление на поверхности раздела.

В последнем случае должна возникнуть диффузионная составляющая ионного тока, направленная навстречу дрейфовой и частично замедляющая процесс старения. Степень указанного замедления, по-видимому, должна быть тесным образом связана с состоянием поверхности. Поверхностные обработки электролюминофоров, действительно, несколько изменяют скорость их старения при прочих равных условиях [ 48, 49 ]. Наиболее существенным оказалось влияние влаги — последняя сильно ускоряет старение [ 40 ].

Непосредственным расчетом, используя известные значения  $E_{\text{макс}}$ ,  $D_{\text{Cu} \rightarrow \text{ZnS}}$  и концентрации меди в  $\text{ZnS}$ , можно показать, что в случае непроницаемости границы  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS}$  для меди полную компенсацию дрейфового тока диффузионным обеспечил бы градиент концентрации меди реально достижимой величины. Однако, то, что процессы старения не обнаруживают насыщения, отсутствие заметных явлений восстановления при выключении старящего поля и слабое влияние поверхностных обработок на скорость старения вынуждают предположить, что накопление ионов меди на границе раздела фаз если и существует, то невелико; ионный ток на поверхности раздела фаз можно полагать непрерывным.

Попытки обнаружить какие-либо изменения состава электролюминофора при старении химическим путем были либо безрезультатными, либо обнаруживали наличие избыточного цинка на поверхности состаренных электролюминофоров [ 50 ]. По нашей просьбе в ГИПХе И.А. Мироновым были проведены полярно-

графические измерения порошков, подвергавшихся старению в разборных ячейках. В результате также обнаружено увеличение содержания избыточного цинка. Эксперименты Хана и Мимкеса, сравнивших спектры ЭПР свежих и подвергнутых старению электролюминофоров, показали, что в процессе старения имеет место изменение валентности меди с одно- до двухвалентного [ 43 ]. Электронномикроскопические наблюдения электролюминофоров в процессе старения, проведенные в работах [ 51, 52 ], подтвердили этот результат, а также обнаружили, что при старении происходят морфологические изменения электролюминофоров - образуется изоморфная с основной фаза  $CuS$ .

На основании вышеизложенного можно представить себе, что, выходя к поверхности раздела фаз, ионы меди вытесняют цинк из узлов решетки и образуют изоморфную с основной фазу  $CuS$ . Данные о коэффициенте диффузии цинка в  $Cu_2S$  в литературе отсутствуют, однако, из самых общих соображений можно ожидать, что он больше коэффициента диффузии цинка в  $ZnS$ . Если так, то диффузионный ток цинка вследствие большого градиента его концентрации вполне реален и направлен от поверхности раздела фаз через фазу  $Cu_2S$  к поверхности зерен, где он и обнаруживается экспериментально.

#### 4. Возможные пути стабилизации электролюминофоров

Как следует из построенной модели процессов старения цинк-сульфидных электролюминофоров, для повышения их стабильности в первую очередь следует снижать концентрацию меди в области локализации поля. Если принять, как это обычно делается [ 30 ], что плотность положительного объемного заряда в барьерной области имеет величину  $|e| \cdot 10^{17 \pm 1} \text{ см}^{-3}$ , то верхняя допустимая граница концентрации меди должна быть  $\sim 10^{-7} + 10^{-6} \text{ г/г}$ . Отсюда следует, что центры свечения и проводящие фазы должны создаваться с использованием каких-то иных примесей с существенно меньшей, чем у меди диффузионной способностью. Для создания центров свечения, возможно, оказались бы пригодными активаторы характеристического типа, способные ударно возбуждаться без потери электрона.

Можно попытаться найти достаточно малоподвижные примеси, способные образовывать в  $ZnS$  мелкие дырочные ловушки. В этом случае фактическая долговечность электролюминофоров могла бы быть увеличена вследствие использования повышенных частот возбуждения и, следовательно, увеличения начальной яркости свечения. Однако увеличение рабочей частоты ограничено ростом диэлектрических потерь и перегревом образцов.

#### Литература

- I. Premer J.S., Williams F.E. JECS , 103, 342, 1956.
2. Premer J.S., Williams F.E. Phys. Rev. , 101, 1427, 1956.
3. Premer J.S., Williams F.E. J. Chem. Phys., 25, 361, 1956.
4. Longini R.L. Bull. Am. Phys. Soc., 30, 36, 1955.
5. Hoogenstraaten W. JECS, 100, 356, 1953.
6. Hoogenstraaten W. Phil. Res. Repts., 13, 515, 1958.
7. Arbell H., Halperin A. Phys. Rev., 177, 45, 1960.
8. Бундель А.А. и др. Изв.АН СССР, сер.физ. 30, 637, 1966
9. Бундель А.А., Жуков Г.В. Опт. и спектр., 18, 479, 1965.
10. Бундель А.А. Жуков Г.В. Опт. и спектр., 19, 247, 1965.
11. Premer J.S., Weil D.J. JECS, 106, 409, 1959.
12. Bowers R., Melamed N.T. Phys. Rev., 99, 1781, 1955.
13. Bube R.H. J. Chem. Phys., 19, 985, 1951.
14. Риль Н., Ортман Г. АН СССР, 66, 841, 1949.
15. Риль Н., Ортман Г. ЖОХ, 25, 1289, 1955.
16. Риль Н., Ортман Г. ЖОХ, 25, 1698, 1955.
17. Kröger F.A., Smit N.W. Physica, 16, 317, 1950.
18. Rotschild S. Trans. Far. Soc., 42, 635, 1946.
19. Schleede A. Chem. Ber., 90, 1162, 1957.
20. Thomlinson T.B. J. Electronics , 2, 166, 1956.
21. Grillot G. J. chim. Phys., 50, 515, 1953.

22. Гурвич А.М. ЖФХ, 36, 1678, 1962
23. Осико В.В. Сб.: Оптика и спектроскопия, М.-Л., АН СССР, т.1, 1963, с.249.
24. Рыскин И.А., Толстой Н.А. Там же, с.257.
25. Левшин В.Д., Туницкая Опт. и спектр., 9, 223, 1960.
26. Хениш Г. Электролюминесценция. М., "Мир", 1964.
27. Львова Е.Ю., ФТТ, 9, 2630, 1967.
28. Destrian G. J. chim. Phys., 33, 587 1936.
29. Верещагин И.К. Опт. и спектр., 12, 750, 1962.
30. Георгоблани А.Н., Фок М.В. Опт. и спектр., 10, 188, 1961.
31. Fisher A.G. JESCS, 109, 1043; 110, 753, 1962.
32. Вережкин Ю.Н. Диссертация. Л., ЛЭТИ, 1970.
33. Георгоблани А.Н. Опт. и спектр., II, 426, 1961.
34. Woodbury H.H. В кн.: Aven M.H., Premier J.S. "Physics and Chemistry of II-VI Compounds", Amsterdam, 1967, p. 242.
35. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. М.-Л., Физматгиз, 1961.
36. Корсунь В.М., Немченко А.М. ФТТ, 8, 3718, 1966.
37. Nelkowski H., Bolmann; Zeit. für Nat., 24a, 1302, 1969.
38. Thornton W.A. J.Appl. Phys. 28, 313, 1957.
39. Григорьев Н.Н., Кулюпин Ю.А. Опт. и спектр., 10, 780, 1961.
40. Thornton W.A. JESCS, 107, 895, 1960.
41. Пекерман Ф.М. и др. В сб.: Химия и технология люминофоров, Л. "Химия", 1964, с.40.
42. Hahn D., Mimkes J. Zeit. angew. Phys., 20, 458, 1966.
43. Hahn D., Mimkes J. J.Phys. Chem. Solids, 29, 1287, 1968.

44. Веревкин Ю.Н. и др. В сб.: "Электролюминесценция твердых тел". Киев, "Наукова Думка", 1971, с.269.
45. Рыжик И.М., Градштейн И.С. Таблицы сумм, рядов... М.-Л. 1962, ГИФМЛ, с.260.
46. Богородицкий Н.П. и др. Твория диалектриков. М.-Л., "Энергия", с.257.
47. Букке Е.Е., Винокуров Л.А., Фок М.В. Опт. и спектр. 16, 491, 1964.
48. Сошин Н.П. В сб.: "Физико-технологические вопросы кибернетики". Киев, ИК АН УССР, вып.2, 1969.
49. Реало К.В., Тальвисте Э.К., Фок М.В. В сб.: "Электролюминесценция твердых тел". Киев, "Наукова Думка", 1971, с.284.
50. Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н., Опт. и спектр. 16, 496, 1964.
51. Заплешко Н.Н. и др. Сб. трудов ВНИИЛ, вып.4, Ставрополь, 1970.
52. Заплешко Н.Н. и др. В сб.: "Электролюминесценция твердых тел и ее применение". Киев, "Наукова Думка", 1972, с.197.

## AGEING PROCESSES IN ZnS-Cu ELECTROLUMINOPHORS

Y. Veryovkin

### S u m m a r y

A brief review on physicochemical composition of electroluminophors and on the mechanism of their pre-breakdown electroluminescence is given in this paper. An ageing process model is described according what the deterioration is determined by the transfer of copper ions in electric field at the presence of the gradient of electric field strength. According to this model the decay of brightness in time corresponds to the formula (22). The parameter  $t_{1/2}$  (half-lifetime) depends on temperature exponentially (formula (35)) with activation energy  $\Theta = 0,60 - 0,76$  eV in accordance to that for the diffusion of copper in ZnS (table 1). The parameter  $t_{1/2}$  doesn't depend on the field strength, its frequency dependence is explained by a raise in the temperature of the electroluminescent cell. The model proposed explains the other variations in the parameters of electroluminescent cells by ageing: variation of the slope of brightness-voltage characteristic (correspondingly to the formula (20)), increase in its impedance and variations in frequency-response and temporal characteristics under sinusoidal and pulse excitation. Some possible ways of stabilizing electroluminophors are shown.

## VANANEMISPROTSESSID ZnS-Cu ELEKTROLUMINOFOORIDES

J. Verjovkin

R e s ü m e e

Töös on antud lühiülevaade ZnS-Cu elektroluminofooride füüsikalis-keemilisest ehitusest ja nende läbilöögleelse elektroluminestsentsi mehhanismist. Kirjeldatakse vananemise mudelit, mille kohaselt vananemine on määratud vaakiooni de ülekandega elektriväljas väljatugevuse gradiendi olemasolu korral. Vastavalt sellele mudelile kulgeb heleduse kaanemine ajas valemi (22) järgi. Suurus  $t_{1/2}$  (pool eluiga) sõltub temperatuurist eksponentsiaalselt (valem (35)) aktivatsioonienegiaga  $\Theta = 0,60 - 0,76$  eV, mis vastab vase difusiooni aktivatsioonienegiale ZnS-s (tabel 1). Suurus  $t_{1/2}$  ei sõltu väljatugevusest; selle sõltuvust sagedusest seletatakse elektroluminestsentskondensaatori temperatuuri tõusuga. Esitatud mudel seletab ka teisi katses jälgitavaid elektroluminestsentskondensaatorite parameetrite muutusi vananemise käigus: heleduse pings sõltuvuse graafiku kalde muutust (vastavalt valemile (20)), impedantsi kasvu ning samuti sageduslike ja ajaliste karakteristikute muutusi sinusoidaalse ja impulsspingega ergastamisel. On näidatud elektroluminofooride stabiliseerimise võimalikke mooduseid.

## АКТИВНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

К.-С.К. Ребане

В работе приведен краткий обзор основных вопросов, обсуждавшихся на I Всесоюзном симпозиуме по активной поверхности твердых тел. Предложена классификация типов поверхностей и рассмотрена роль поверхности в порошкообразных и пленочных электролюминофорах.

В июле 1974 г. в городе Тарту состоялся I Всесоюзный симпозиум по активной поверхности твердых тел. Ряд представлений, развитых на этом симпозиуме, имеет большое значение для теории и техники электролюминесценции. Ниже рассмотрены некоторые вопросы, связанные с ролью поверхности в электролюминесценции и приведен краткий обзор проблем, обсуждавшихся на симпозиуме.

### I. Активная поверхность твердых тел

Проблему поверхности твердых тел можно рассматривать с двух точек зрения. Согласно одной из них - главным является изучение энергетического состояния поверхности на основании зонной теории твердых тел. В основном такой подход является верным при изучении электрических свойств  $p-n$  и гетеропереходов. Этот метод широко известен и изложен во многих монографиях (см., например, [ 1-3 ] ). В предыдущем сборнике по электролюминесценции, на основании этих же представлений, написан обзор о поверхностных свойствах соединений  $A^{II}B^{IV}$  [ 4 ] . Согласно другой точке зрения - исходным является реальная физико-химическая микроструктура поверхности. В отличие от первого, энергетического подхода, такой подход можно называть структурно-химическим подходом при исследовании свойств поверхности. Примером изложения поверхностных явлений, с этой точки зрения, может служить монография В.Ф.Киселева [ 5 ] . Именно со структурно-химической точки зрения была рассмотрена проблема поверхности и на I Всесоюзном симпозиуме по активной поверх-

ности твердых тел. В этом смысле симпозиум оказался односторонним, что в некоторой мере отразилось и на его теоретическом уровне и конечных результатах.

По современным представлениям под поверхностью твердого тела подразумевается та часть его объема, которая примыкает к разделу фаз, из которых по крайней мере, одна является твердотельной, и электрофизические свойства которой отличаются от свойств остального объема веществ. Такой приповерхностный слой, примыкающий к разделу фаз, что является геометрической поверхностью, может простираться в глубь вещества на расстояние нескольких или даже нескольких десятков постоянных решетки.

По своим свойствам поверхности могут быть разделены на три класса. Рассмотрим их более подробно.

Первый тип поверхностей - это, по терминологии Б.В.Дерягина, квазилинейные поверхности [ 6 ]. Характерным признаком этих поверхностей является протекание на них многих различных релаксационных процессов. В докладе Б.В.Дерягина и Н.А.Кротовой, например, рассматривались релаксационные процессы, ведущие к эмиссии электронов с поверхности. О других релаксационных процессах с временем релаксации от  $10^{-12}$  -  $10^{-10}$  сек. до  $10^2$  -  $10^3$  сек. сообщалось в интересном обзорном докладе П.Ю.Бутыгина [ 7 ]. Более внимательный анализ фактов показывает, что в случае так называемых квазилинейных поверхностей основным является не то обстоятельство, что поверхность свежобразованная и идеально чистая, а именно тот факт, что рассматриваемый тип поверхностей находится в термодинамически неравновесном состоянии. Это и приводит к протеканию на таких поверхностях различных релаксационных процессов. Наверно, целесообразно называть этот класс поверхностей термодинамически неравновесными поверхностями.

Наиболее быстрыми из указанных релаксационных процессов являются те, которые связаны с релаксацией колебаний решетки. Релаксация электронных состояний, сопровождающаяся излучением света или превращением электронной энергии в колебательную энергию решетки, может протекать достаточно долго. Больше всего времени потребуют релаксации, свя-

занные с перемещением ионов и атомов решетки. Как следует из изложенного, квинильная поверхность является только частным случаем термодинамически неравновесной поверхности. Строго говоря, если учитывать, что фононная релаксация происходит уже в течение  $10^{-12}$  -  $10^{-10}$  сек., то по сути дела, квинильная поверхность для экспериментаторов пока не достижима.

О специальных свойствах термодинамически неравновесных поверхностей как катализаторов твердотельных ионно-обменных реакций, говорилось в докладе Л.Я.Уйбо и А.Я.Паз [8].

Термодинамически неравновесная поверхность находится в состоянии перехода к равновесию. Однако при фиксированной температуре (комнатная температура) не все отклонения от термодинамического равновесия могут релаксировать. Часто для протекания ряда релаксационных процессов требуется настолько большая энергия активации, что при данных условиях скорость соответствующих релаксационных процессов практически близка к нулю. К таким процессам относятся многие ионные, а также электронные процессы. Соответствующие состояния поверхности могут быть характеризованы как метастабильные состояния, а поверхность с такими состояниями целесообразно называть метастабильной поверхностью. По многим своим параметрам такая поверхность значительно ближе к термодинамически равновесной поверхности, чем термодинамически неравновесной.

О свойствах метастабильной поверхности как электрически активной твердотельной поверхностной матрицы говорил Г.И.Дистлер в своем докладе "Информационная структура твердых тел как определяющий фактор гетерогенных процессов" [9]. В его докладе были приведены многочисленные примеры тех активных метастабильных состояний поверхности, которые и играют существенную роль при эпитаксиальном росте, адсорбции и др. процессах на поверхности. Проблеме образования таких активных центров поверхности и их связи с локальными центрами объема были посвящены доклады К.К.Шварца [10] и М.А.Эланго. К проблеме активных центров (центров информации) обращались и другие докладчики и выступающие. Ю.П.Бу-

тягиним, например, были приведены убедительные данные о том, что если поверхностные связи собственных атомов кристалла не насыщены, то все эти атомы поверхности могут в адсорбционном процессе выступить в качестве активных центров. Если же эти связи насыщены, то качество активных центров на поверхности на 4-5 порядка меньше и не превышает  $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Это соответствует поверхностной концентрации точечных локальных дефектов типа вакансий или их ассоциации.

Третьим классом поверхностей являются термодинамически равновесные поверхности. Для наблюдения таких поверхностей потребуются уже настолько интенсивные колебательные и ионные движения, чтобы все релаксационные процессы могли бы идти до конца. Большая подвижность ионов и атомов не позволяет образоваться на таких поверхностях стабильной информационной структуре. Часто такую поверхность называют также атомарно гладкой. В некотором смысле, такая поверхность также является квинильной (в особенности, в том случае, когда она реализуется в сверхвысоком вакууме). Следует отметить, что строгое термодинамическое равновесие с повышением температуры скоро нарушается вследствие того, что поверхность не является закрытой системой. При повышении температуры ионы и атомы поверхности быстро начинают уходить в другую фазу или в вакуум.

На симпозиуме свойства таких термодинамически равновесных поверхностей не были затронуты и это понятно, так как активность этих поверхностей может появиться только вследствие дальнего действия объемных активных центров.

## 2. О роли поверхности в случае порошкообразных электролюминофоров

В порошкообразных люминофорах роль активной поверхности проявляется в трех типичных электролюминесцентных явлениях.

Во-первых, само электролюминесцентное излучение появляется в приповерхностной области микрокристалликов и ре-

гулируется расположением и свойствами второй полупроводящей фазы. Внутри монокристаллов свечение возникает в основном на разделе фаз хорошо проводящего примесного включения и основного материала - сульфида цинка. Аналогичное обстоятельство реализуется и в светодиодах, в которых свечение появляется в области перехода (гетероперехода). Люминесцентные свойства этих структур определяются энергетической структурой перехода, и роль поверхности заключается в формировании последней. К сожалению, в настоящее время эти поверхностные свойства еще не поддаются регулированию. Можно предположить, что подробное изучение роли поверхности в электролюминесценции открывает путь для улучшения качества электролюминесцентных приборов. По крайней мере, известно, что промежуточные пленки и дефектность перехода (гетероперехода) существенно понижают качество полупроводниковых и гетеропереходных приборов.

Второе явление, в котором непосредственно проявляется роль поверхности в электролюминесценции, есть увеличение яркости электролюминофоров под действием отрицательного заряда на поверхности зерен фосфора. Это явление было обнаружено и подробно изучено Э.К.Тальвисте [ 11 ]. Эффективное увеличение заряда на поверхности электролюминофоров достигалось им способом нанесения поверхностных покрытий путем адсорбции из коллоидных растворов. Максимальная величина поверхностного заряда, полученного этим методом, порядка  $10^{10}$  см<sup>-2</sup>. Увеличение электролюминесценции появляется вследствие того, что поверхностный заряд является дополнительным источником электронов, которые ускоряются в приложенном поле и принимают участие в процессах возбуждения центров свечения.

Отметим, что применительно к другим видам люминесценции влияние поверхности изучено достаточно подробно. Обзор о роли поверхности в люминесценции полупроводников дан, например, в докладе Ф.Ф.Волькенштейна и Г.П.Лека, прочитанного в осенней школе по электролюминесцирующим пленкам в 1972 г. [ 12 ].

Третье явление электролюминесценции порошкообразных люминофоров, в котором поверхность кристалликов играет су-

щественную роль, есть старение электролюминофоров. Наряду с другими механизмами старения, одним из решающих является электрохимический процесс на поверхности зерен электролюминофора. Этот процесс ведет к разрушению активного слоя и к потемнению люминесцентного материала [ I3 ]. Кроме того, не исключено, что на поверхности в сильном поле рождаются новые микродефекты, способные диффундировать в решетку и в активную область электролюминофора, в которой они проявляют свое действие как центры безызлучательной рекомбинации, центры рассеяния и т.д.

Таким образом, поверхность в электролюминесцентных явлениях следует рассмотреть как метастабильную поверхность. Под действием высокого поля в течение рабочего такта предпробойной электролюминесценции такая поверхность превращается в термодинамически неравновесную, что сопровождается появлением ряда характерных релаксационных процессов.

### 3. О роли поверхности в случае электролюминесцирующих пленочных структур

Особенно часто поверхностные эффекты проявляются в случае электролюминесценции пленок и пленочных структур. С уменьшением толщины пленок роль поверхности постепенно увеличивается. Изучение электролюминесценции и пробоя пленок  $ZnS$  показало, что существенным становится влияние поверхности, начиная с ее определенной толщины [ I4-I6 ]. Обычно такой толщиной пленки является 0,5-0,7 мкм. По-видимому, эта критическая толщина пленки связана с толщиной экранирования и изгибом зон около поверхности. Для пленок с толщиной  $d < 0,5 - 0,7$  мкм, электролюминесцентные процессы регулируются в основном поверхностью. Из процессов, которые в таких пленках становятся характерными, следует в первую очередь назвать поверхностную рекомбинацию и рассеяние электронов на поверхности. Первый процесс уменьшает выход пленочных электролюминофоров. Второй процесс уносит часть энергии ускоренных электронов, тормозит развитие электронной лавины и уменьшает вероятность ионизации центров свечения. Для получения необходимой яркости приходится прила-

гать существенно более высокое напряжение. Увеличивается и величина пробивного напряжения. С точки зрения практического применения электролюминесцирующих пленок это означает, что эффективными могут быть только такие пленки, толщина которых превышает 0,5–0,7 мкм.

Так как электролюминесцирующие пленки работают всегда вместе с другими пленками и веществами (металлы, полупроводники, диэлектрик), то вторым существенным классом поверхностных эффектов в таких пленках является эмиссия электронов и дырок из соседней фазы или в соседнюю фазу. Эта эмиссия может быть как туннельной, так и надбарьерной. На некоторых этапах электролюминесценции пленок инжекция электронов или дырок может оказываться определяющей, по сравнению с генерацией носителей тока, для электролюминесценции внутри самой пленки [ 17 ]. В особенности это имеет место для пленок с толщиной  $d < 0,5-0,7$  мкм, в которых рождение электронов под действием ударной ионизации затруднено [ 14 ].

Третьим типом поверхностных эффектов в пленочных электролюминофорах, как и в порошкообразных электролюминофорах, является старение электролюминофоров. Вследствие большой удельной поверхности пленочных электролюминофоров этот эффект проявляется в данном случае, еще более интенсивно, чем в порошках. Разные опыты показывали, что на поверхности пленок адсорбировано большое количество воды, которую весьма трудно удалить. Происходящие электролитические процессы быстро ведут к разложению сульфида цинка, а также к порче электродов, нанесенных на поверхность пленок. Большая относительно нестабильная поверхность пленок способствует также развитию диффузионных процессов, которые приводят к образованию в области генерации и рекомбинации электронов и дырок многочисленных точечных дефектов. Последние могут выступать в качестве центров безызлучательной рекомбинации или же участвовать в каталитических процессах.

Таким образом, роль поверхности в электролюминесценции, в особенности в электролюминесценции пленок, чрезвычайно существенна. Изучение этой роли позволяет повышать эффективность электролюминесценции и увеличивать срок службы электролюминесцирующих приборов.

## Литература

- I. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. М., "Наука", 1973.
2. Ржанов А.В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М., "Наука", 1971.
3. Пека Г.П. Физика поверхности полупроводников. Киев, изд. Киевского ун-та, 1967.
4. Ным У.Х. Хемосорбция и поверхностные свойства соединенной  $A^{IV}B^{VI}$  ( $CdS$ ). Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. Вып. 346. Тарту, 1975, с. 14-72.
5. Киселев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М., "Наука", 1970.
6. Дерягин Б.В., Кротова Н.А. Электрические свойства вентильных поверхностей. Тезисы докладов I Всесоюзного симпозиума по активной поверхности твердых тел. Тарту, 1974. Люберцы, Изд. ВИНТИ, 1974, с. 15-16.
7. Бутягин П.Ю. Короткоживущие центры на свежей поверхности раскола твердых тел. Там же, с. 10-14.
8. Уйбо Л.Я., Паз А.Я. Механическая активация химических реакций при диспергировании твердых тел. Там же, с. 26-30.
9. Дистлер Г.И. Информационная структура твердых тел как определяющий фактор гетерогенных процессов. Там же, с. 17-22.
10. Шварц К.К. Процессы коагуляции центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах. Там же, с. 31-32.
- II. Тальviste Э.К. Влияние диэлектрической среды на электролюминесценцию  $ZnS$  люминофоров. Автореф. канд. дисс. Тарту, 1972.

12. Волькенштейн Ф.Ф., Пека Г.П. Роль поверхности в люминесценции полупроводников. В сб.: „Электролюминоцирующие пленки.“ Конспект лекций осенней школы по электролюминесценции. Тарту, 18-22 сентября 1972, Тарту, 1972, с.88-125.
13. Социн Н.П. К вопросу о старении электролюминесцентных конденсаторов. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та. Вып.315. Тарту, 1973, с.105-113.
14. Васильченко В.П., Пийр К.Ю., Ребане К.-С.К. Волны яркости пленочных электролюминесцентных конденсаторов. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та. Вып. 315, Тарту, 1973, с.69-80.
15. Пийр К.Ю., Ребане К.-С.К. О механизме свечения тонкопленочных электролюминесцентных конденсаторов. Уч.зап. Тартуского гос.ун-та. Вып.315, Тарту, 1973, с.81-92.
16. Ершова И., Ребане К.-С.К. Электрическая прочность тонких пленок  $ZnS$ . Уч.зап.Тартуского гос.ун-та. Вып.315, Тарту, 1973, с.93-96.
17. Хомченко В.С. Исследование механизма электролюминесценции пленок  $ZnS-Cu, Cl$ . Автореф.канд.дисс. Киев, 1974 (Институт полупроводников АН Укр.ССР).

THE ACTIVE SURFACE AND THE  
ELECTROLUMINESCENCE

K.-S. Rebane

S u m m a r y

This paper gives a review of main topics of the 1-st Allunion Symposium on Active Surface (Tartu, 1974). A new classification of solid surfaces is proposed. The second part of the review discusses the role of active surface in electroluminescence of powder and thin film materials.

**TAHKETE KEHADE AKTIIVNE PIND  
JA ELEKTROLUMINESTSENTS**

**K.-S. Rebane**

**R e s ü m e e**

Artiklis antakse ülevaade põhiettekannetest I üleliidulisel tahke keha aktiivse pinna alasel sümposionil (Tartu, 1974). Esitatakse pinnatüüpide klassifikatsioon. Lühidalt kirjeldatakse pinna osatähtsust pulber- ja kileluminofooridel.

## НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАРЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ С ПОВЫШЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ

Л.Д.Матизен, Э.К.Тальviste, А.А.Таммик

Методом моста с селективным индикатором исследовано изменение эффективной проводимости потерь и эффективной емкости, а также яркости при старении электролюминофоров ЭЛ-516, ЭЛ-525, ЭЛ-585 и ЭЛ-590 как стандартной, так и обработанной в растворе на основе  $TiCl_4$  модификаций. Предложен способ описания кинетики спада яркости по двухстадийной модели процессов старения.

В электролюминесценции наибольшую актуальность приобрела проблема повышения стабильности электролюминофоров, решение которой определяет возможности дальнейшего внедрения электролюминесцентных устройств в технику отображения информации. За последние годы проведен ряд работ по синтезу новых электролюминофоров с повышенной стабильностью. Так, например, в ГИИХ-е за 1968-1970 гг. синтезированы мелкозернистые электролюминофоры ЭЛ-516 (зеленого цвета свечения) и ЭЛ-585 (желтого цвета свечения), обладающие стабильностью примерно в 1,5 раза выше по сравнению с ранее разработанными люминофорами ЭЛ-520 и ЭЛ-580 М соответственно [ 1 ] .

В то же время предложен ряд способов улучшения стабильности существующих электролюминофоров путем нанесения защитных покрытий на поверхность зерен люминофора (см., например, [ 2,3 ] ).

У характеристик старения электролюминофоров с повышенной стабильностью замечены некоторые особенности. Так, например, Леман [ 4 ] показал, что яркость цинксulfидных электролюминофоров, приобретавших "сверхстабильность" при прогреве в парах серы, спадает во времени по экспоненте в отличие от обычно наблюдаемого хода, согласно формуле Робертса [ 5 ] :

$$B = \frac{B_0}{1 + \frac{t}{t_{0.5}}} \quad (I)$$

где  $B_0$  - начальная яркость электролюминесцентного конденсатора (ЭЛК),

$B$  - яркость ЭЛК за истечением эксплуатационного времени  $t$ ,

$t_{0,5}$  - время полуспада яркости.

В работе [ 6 ] в качестве наилучшей аппроксимации кривых старения электролюминофора ЭЛ-516 нами предложен способ их описания по двухстадийной модели процессов старения. Согласно этой модели, спад яркости во времени протекает по формуле типа (I) на начальных стадиях, а в дальнейшем имеет экспоненциальный характер.

В настоящей работе мы приводим данные по измерениям яркости и электрических параметров при старении ЭЛК с различными электролюминофорами с целью проверки гипотезы о двухстадийном характере старения электролюминофоров с повышенной стабильностью.

ЭЛК изготовляли методом сухого напыления порошкового электролюминофора, что обеспечивает их одинаковую конструкцию (толщина  $35 \pm 5$  мкм по оптиметру ИКВ, разброс начальных яркостей однотипных ЭЛК в пределах 10%). В качестве связующего использовался эпоксидно-крезольный лак ЭП-96. Образцы старелись в герметичных коробках при комнатной температуре  $t^\circ = 23^\circ\text{C}$  над насыщенным раствором  $\text{CaCl}_2$  (относительная влажность воздуха в коробке 33%). Яркость измерялась калиброванным фотоэлементом с дополнительной проверкой по визуальному фотометру ВФМ-57 через окна коробок без нарушения их герметичности. Измерения электрических параметров в ходе старения проводились по методу, разработанному Фоминой [ 7 ] : на мосту с селективным индикатором (селективный микровольтметр В6-4), настроенном на частоту возбуждающего напряжения. Эквивалент ЭЛК по простой параллельной RC-схеме был собран из конденсатора переменной емкости Р512 (погрешность отчета  $\pm 0,1\%$ ,  $\text{tg } \delta \leq 1,5 \cdot 10^{-4}$ ) и из высокостабильных резисторов. Входной трансформатор моста с высокой симметрией вторичных обмоток обеспечивал возможность проведения измерений на рабочем напряжении ЭЛК (115 В эфф.). Все измерения проведены в режиме старения.

Наряду со стандартными электролюминофорами ЭЛ-516, ЭЛ-525 и ЭЛ-585 исследовались их модификации, имеющие защитные пленки, осажденные из водного раствора  $TiCl_4$  (с добавками  $MgCl_2$  и  $NH_4OH$ ) на специально подготовленную поверхность люминофора. Такая обработка, как указано нами ранее для люминофора ЭЛ-516 [ 6 ], приводит к повышению стабильности без снижения начальной яркости.

На рис. I представлен спад яркости ЭЛК с электролюминофором ЭЛ-516 при работе на частотах 0,4; 1; 2 и 5 кГц. Видно, что экспериментальные точки без систематических отклонений ложатся на универсальную кривую старения. Последняя получена умножением реального времени старения ЭЛК на частоте  $f$  на фактор  $f/f_0$  (здесь принято  $f_0 = 1$  кГц). Таким образом, рис. I указывает на пропорциональность скорости старения частоте. Существенных особенностей на начальных стадиях старения (если не учитывать немногим больший разброс экспериментальных точек) не наблюдается.

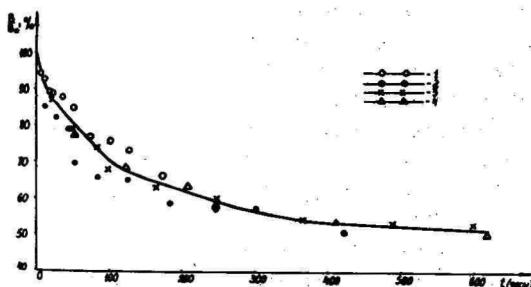


Рис. I. Универсальная кривая старения электролюминофора ЭЛ-516 при относительной влажности среды 33% и температуре 23°C. Реальное время старения для каждой индивидуальной кривой умножено на фактор  $f/f_0$ , где  $f$  - частота старения,  $f_0 = 1$  кГц, 1 -  $f = 0,4$  кГц, 2 -  $f = f_0 = 1$  кГц, 3 -  $f = 2$  кГц, 4 -  $f = 5$  кГц.

Далее, на рис.2-5 приведены результаты по относительному изменению (в процентах от начального значения) электрических характеристик ЭЛК в ходе старения. Эффективная проводимость потерь  $\sigma = \frac{1}{R}$  (рис.2 и 4) и эффективная емкость  $C$  (рис.3 и 5) представлены как для исходного, так и для обработанного в растворе  $TiCl_4$  модификаций ЭЛ-516. Контрольными измерениями установлено, что у чистых слоев лака ЭП-96 в аналогичных условиях опыта  $R$  изменяется не более, чем на 7% и  $C$  не более 0,6%, так что фиксированные на мосту с селективным индикатором изменения значений  $R$  и  $C$  для ЭЛК в ходе старения можно считать относящимися к электролминофору.

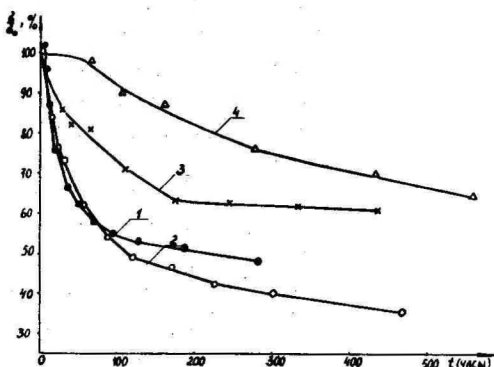


Рис.2. Изменение эффективной проводимости потерь ЭЛК при старении стандартного электролминофора ЭЛ-516. Реальное время старения для каждой кривой умножено на фактор  $f/f_0$ , где  $f$  — частота старения,  $f_0 = 1$  кГц. 1 —  $f = 0,4$  кГц, 2 —  $f = f_0 = 1$  кГц, 3 —  $f = 2$  кГц, 4 —  $f = 5$  кГц.

Оказывается, что для ЭЛ-516 подтверждается общее правило [ 8,9 ], согласно которому диэлектрические потери (эффективная проводимость) и эффективная емкость уменьшаются в ходе старения. При этом эффективная проводимость изменяется в гораздо большей мере, чем емкость.

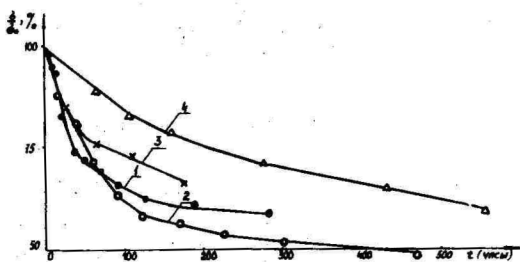


Рис.3. Изменение эффективной проводимости потерь ЭЛК при старении обработанного электролмнинофора ЭЛ-5I6. 1 -  $f = 0,4$  кГц, 2 -  $f = f_0 = 1$  кГц, 3 -  $f = 2$  кГц, 4 -  $f = 5$  кГц.

Для выявления особенностей частотной зависимости изменения  $\mathcal{B}$  и  $\mathcal{C}$  они представлены на рис.2 - 5 в координатах аналогичных применяемым для яркости (с умножением времени старения на  $\frac{1}{f_0}$ , где  $f_0$  - частота старения,  $f_0 = 1$  кГц). Оказывается, что значения эффективной проводимости потерь не имеет универсальной кривой старения. Скорость изменения  $\mathcal{B}$  в таком представлении значительно больше на низких частотах (0,4 - 1 кГц).

При сравнении характеристик стандартной (рис. 2 и 4) и обработанной (рис.3 и 5) модификаций электролмнинофора ЭЛ-5I6 наблюдаются следующие особенности.

1) Изменения  $\mathcal{B}$  и  $\mathcal{C}$  в ходе старения значительно меньше у обработанной модификации. Отметим, что начальные значения  $\mathcal{K}$  при прочих равных условиях у обработанной модификации на 20-30% больше, чем у стандартной (см. табл. I).

2) Для эффективной емкости  $\mathcal{C}$  у обработанной модификации существует универсальная кривая старения, аналогичная с таковой для яркости (рис.5).

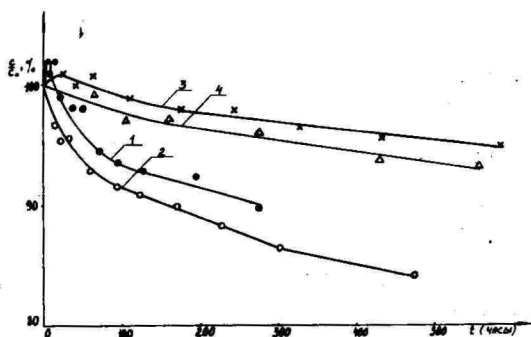


Рис.4. Изменение эффективной емкости ЭЛК при старении стандартного электролизатора ЭЛ-516. 1 -  $f = 0,4$  кГц, 2 -  $f = f_0 = 1$  кГц, 3 -  $f = 2$  кГц, 4 -  $f = 5$  кГц.

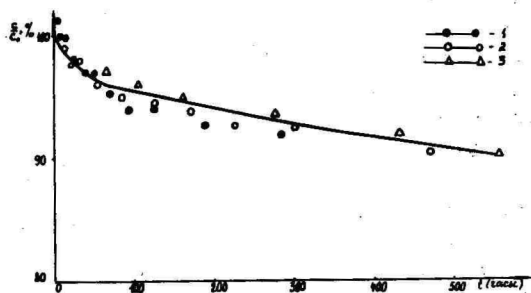


Рис.5. Изменение эффективной емкости ЭЛК при старении об-работанного электролизатора ЭЛ-516. 1 -  $f = 0,4$  кГц, 2 -  $f = f_0 = 1$  кГц, 3 -  $f = 5$  кГц.

Таблица I

Начальные значения эффективного сопротивления потерь у стандартной и обработанной модификаций электролюминофоров

Марка люминофора	Частота $f$ , кГц	Стандартный $R_0$ , Ом	Обработанный $R_0$ , Ом
ЭЛ-516	0,4	3,91	5,24
	1,0	1,95	2,15
	2,0	1,79	2,48
ЭЛ-590	2,0	1,94	2,49

По данным типа приведенных на рис. I и 2, можно вычислить относительное изменение выхода электролюминесценции  $\eta$ , так как поглощенная мощность  $\eta = \frac{P}{P_0} \cdot \frac{S}{S_0}$ . Пример изменения выхода в ходе старения  $\eta(t)$  приведен на рис. 6 для стандартной и обработанной модификаций электролюминофора ЭЛ-516 на частоте 2 кГц. Выход обработанной модификации, как и следовало ожидать, оказывается выше. Видно также, что общая тенденция увеличения выхода со временем работы ЭЛК складывается из двух линейных участков роста с различающимися (до двух раз) наклонами. В начале старения и в области перехода между линейными участками наблюдаются падающие участки небольшой длительности, которые появляются на индивидуальных кривых  $\eta(t)$  нерегулярно. Такое ступенчатое изменение выхода в ходе старения, на наш взгляд, также указывает на наличие в ходе старения двух стадий.

Относительно природы процессов, являющихся определяющими на этих стадиях, можно высказать следующие предположения.

В начальной стадии являются преобладающими процессы установления квазистационарных условий на поверхности люминофора. Это может сопровождаться частичным разложением люминофора, например, в результате реакций типа электрохимических [ 2, I0, II ]. Согласно [ I2 ], электрохимические процессы являются процессами второго порядка и соответствующий закон спада яркости гиперболический, типа (I).

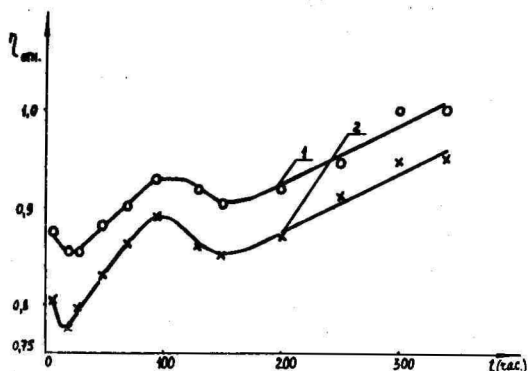


Рис. 6. Изменение при старении относительного выхода электролюминесценции люминофора ЭЛ-516 обработанной (1) и стандартной (2) модификаций.

Практически же ход кривых старения на начальной стадии является сложным. В ряде случаев (особенно при повышенной температуре) наблюдается прохождение яркости через максимум, что может быть связано с протеканием конкурирующих процессов [ II ], а также восстановление в определенных условиях яркости и других характеристик, изменяющихся во время старения [ I3, I4 ]. Ясно, что в условиях ускоряющих старение (например, при повышенной влажности), процессы, определяющие начальную стадию, могут протекать без насыщения и привести к подавлению большей части яркости ЭЛК.

Последующая стадия старения наступает в случае, когда вследствие разделения продуктов реакций в электрическом поле и накопления их вблизи активных областей электролюминесценции образуются квазистационарные условия на поверхности, что должно привести к замедлению старения. Если в дальнейшем определяющими будут процессы диффузии в объеме люминофора, то в соответствии с законом Фика должен наблюдаться первый формальный порядок процесса старения, чему

соответствует экспоненциальный спад яркости во времени [12].

Стабилизирующее действие поверхностных покрытий, согласно вышесказанному, должно быть наиболее эффективным на начальных стадиях старения. Это происходит независимо от того, действуют ли поверхностные покрытия посредством электрохимического механизма защиты, или же обладают свойствами некоторой противодиффузионной маски, задерживающей миграцию продуктов реакций старения, как предположено в [6]. В пользу последнего предположения говорит уменьшение проводимости потерь у обработанных модификаций люминофоров (табл. I), а также снижение скорости их изменения в ходе старения (рис. 2, 3). По-видимому, именно на начальной стадии старения происходит заметное уменьшение диэлектрических потерь на носителях, мало эффективных в возбуждении ЭЛ. Этому соответствует быстрый рост выхода ЭЛ на начальной стадии (рис. 6). Увеличение относительной светотдачи в области рабочих напряжений в ходе старения установлено также в [15], где оно связывается с увеличением квантового выхода излучательных рекомбинаций при старении. Нам представляется, что соответствие между диэлектрическими параметрами электролюминофора (потери, эффективная емкость) и объемными характеристиками люминесценции является более определенным на последующей стадии старения. Действительно, применение обработки, которая заведомо оставляет незатронутым объем люминофора (обработка производится при температурах, близких к комнатным с применением неактивных веществ) наблюдается заметное снижение скорости изменения  $\beta$  и  $C$ . Особенно интересным представляется стремление кривых эффективной емкости к универсальной кривой старения (рис. 5) у обработанной модификации ЭЛ-5I6. На наш взгляд, это свидетельствует в пользу гистерезисного характера старения. То есть — электролюминесценция сопровождается поляризацией люминофора, которая в течение каждого цикла возбуждения в рассматриваемом интервале частот 0,4–5 кГц успевает насыщаться. Неупругая часть этой поляризации и связана со спадом яркости, который пропорционален числу циклов возбуждения, и одновременно приводит к изменению эффективной емкости по универсальной кри-

вой старения. Диэлектрические потери, связанные с этой поляризацией складываются с общими потерями (их всех учитывает величина  $R$ ) и образуют ту часть, которая также стремится к универсальной кривой. Такая тенденция действительно наблюдается при сравнении проводимости потерь обработанной модификации (рис.3) с необработанной (рис.2).

Согласно развитым выше представлениям, можно предложить уточненный способ описания старения электролиминафоров с повышенной стабильностью. Применение традиционного параметра - времени полуспада яркости  $t_{0,5}$  не всегда является удачным. Для лимнофоров с быстрым спадом яркости на начальной стадии и почти установившимся уровнем яркости на последующей стадии может создаваться положение, где повышенная на несколько процентов яркость приводит к неограниченному увеличению времени полуспада. Примером такого типа кривой старения является, например, приведенная на рис.1. В соответствии с предположением о характере основных процессов, определяющих старение на различных его стадиях, аппроксимируем кривые старения эмпирической формулой типа:

$$B = B_1 + B_2 = B_{10} e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{B_{20}}{1 + \frac{t}{t_{0,5}}}, \quad (2)$$

где  $B$  - яркость ЭЛК после  $t$  часов работы,  
 $B_{10}$ ,  $B_{20}$ ,  $\tau$ ,  $t_{0,5}$  - постоянные.

Приводим пример графического выделения этих параметров кривых старения. В предположении  $t_{0,5} \ll \tau$  (начальная стадия старения протекает быстрее) имеем для последующей стадии  $B \approx B_1 = B_{10} e^{-\frac{t}{\tau}}$ , то есть, в представлении  $\lg \frac{B}{B_0} \div t$  кривые старения аппроксимируются прямыми линиями. Это и наблюдается на экспериментальных графиках, пример которых приведен на рис. 7 для ЭЛ-525 стандартной и обработанной модификаций. Наклон аппроксимирующих прямых дает нам значение  $\tau = \frac{M t}{\lg \frac{B_0}{B_1}}$  ( $M = \lg e = 0,434$ ), а по точке пересечения этой прямой с осью ординат находим значения  $\frac{B_{10}}{B_0}$  и  $\frac{B_{20}}{B_0}$ . Вычитая из общей яркости ее экспоненциальную часть, имеем  $B_2 = B - B_1 = \frac{B_2}{1 + \frac{t}{t_{0,5}}}$ . Для определения постоянной  $t_{0,5}$  для быстроспадающей части яркости ее удобно представить

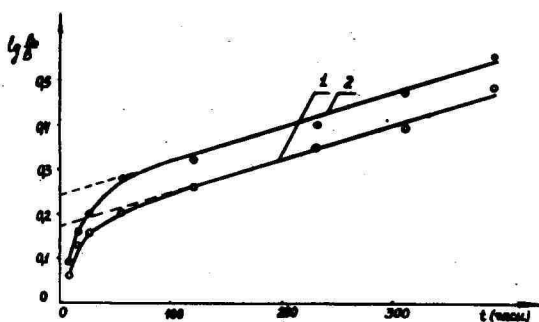


Рис.7. Кривые старения электрохрома 9Л-525 в представлении  $\lg \frac{B_0}{B} / t$ . 1 - обработанная, 2 - стандартная модификация.

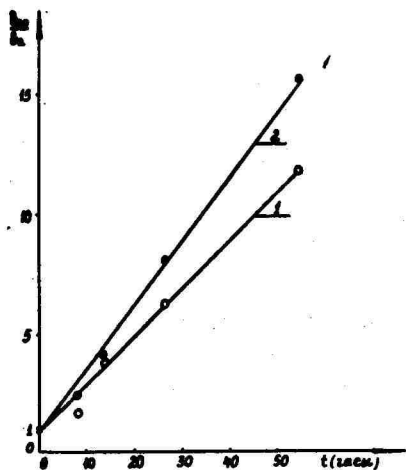


Рис.8. Представление быстро спадающей части яркости 9Л-525 в координатах  $\frac{B_0}{B} / t$ . 1 - обработанная, 2 - стандартная модификация.

в координатах  $\frac{B_{20}}{B_2} \div t$ . Для ЭЛ-525 это показано на рис.8. Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые, проходящие через точку ( $t=0$ ,  $\frac{B_{20}}{B_2}=1$ ), что свидетельствует в пользу применимости в данном случае аппроксимации типа данной формулой (1). Значения параметров кривых старения, полученные описанным способом для некоторых люминофоров, приведены в табл.2

Таблица 2

Параметры кривых старения электролюминофоров по формуле (2) при 2 кГц и комнатной температуре в сухой атмосфере

Люминофор, модификация		$\frac{B_{10}}{B_0}$	$\frac{B_{20}}{B_0}$	$\tau$ (часы)	$t_{0,5}$ (часы)
ЭЛ-516 (ZnCdS·Cu·NaCl)	стандарт.	0,45	0,55	2200	14
	обработ.	0,61	0,39	1900	14,5
ЭЛ-525 (ZnS·Cu·Al)	стандарт.	0,57	0,43	560	3,6
	обработ.	0,67	0,33	540	5,0
ЭЛ-585 (ZnS·Mn·Cu·NaCl)	стандарт.	0,62	0,38	330	3,0
	обработ.	0,72	0,28	360	3,0

Видно, что обработка, как правило, мало влияет на временные постоянные  $\tau$  и  $t_{0,5}$ . В основном изменяется соотношение между начальными значениями быстропадающей и медленнопадающей частей яркости. Так как действительно  $t_{0,5}$  при данном способе описания является малой величиной и детальный ход яркости за первые часы работы ЭЛК не представляют практического интереса, то для описания старения электролюминофоров по данному способу достаточно указать значения двух параметров:

$\tau$  - временная постоянная медленнопадающей части яркости и  $\alpha = \frac{B_{10}}{B_0}$  - доля медленнопадающей части в общей начальной яркости ЭЛК.

Мы благодарим М.А.Дихтер и Ю.С.Рыжину за предоставленные образцы для исследования.

## Литература

- I. Диктер М.А., Казанкин О.Н., Кужелев Л.П., Максимова И.А., Миронов И.А., Осипов В.А., Паранин Г.А., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н., Соколова О.М., Соркин Ф.В., Чепенская Е.М. В сб.: „Химия и технология люминофоров“ вып.69, 1972, с.54.
2. Социн Н.П. В сб.: Физико-технологические вопросы кибернетики. Киев, Изд.ИК АН УССР, 1969.
3. Матида Мицунари, Хирода Ясусухэ, Хагивара Маки. Яп.пат. кл. I3C112, № 8690, опубли.20.04.67 (РЖХ, 8Л209, 1968).
4. Lehmann W., J. Electrochem. Soc., 113, 40, 1966.
5. Roberts S., J. Appl. Phys., 28, 262, 1957.
6. Матизен Л.Д., Тальвисте Э.К., Таммик А.А. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып.346, Тарту, 1975, с.126.
7. Фомина А.М. В сб.: „Химия и технология люминофоров“, вып. 60, Л., Химия, 1968, с.54.
8. Thornton W.A., J. Appl. phys., 28, 113, 1957.
9. Thornton W.A., J. Electrochem. Soc., 107, 895, 1960.
10. Социн Н.П., Орлов И.Н. В сб.: „Электр люминесценция твердых тел“ Киев, „Наукова думка“, 1971, с.279.
11. Социн Н.П., Тальвисте Э.К., Таммик А.А. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып.292, Тарту, 1972, с.13.
12. Социн Н.П. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып.315, Тарту, 1973, с.105.
13. Ковалев Б.А., Голодко В.И., Белоцерковская Н.П., Колесниченко Б.А. В сб.: „Люминесцентные материалы и особо чистые вещества“, вып.8, Ставрополь, 1973, с.59.
14. Ковалев Б.А. Автореф.канд.дисс. м., 1974.
15. Ковалев Б.А., Колесниченко Б.А. В сб.: „Люминесцентные материалы и особо чистые вещества“, вып.10. Ставрополь, 1974, с.66.

SOME AGEING CHARACTERISTICS OF ELECTROLUMINOPHORS WITH  
IMPROVED STABILITY

L.Matisen, E.Talviste, A.Tammik

S u m m a r y

Maintenance curves and variation of effective conductivity of dielectric losses  $\sigma$  and capacity  $C$  (measured on the bridge with selective indicator under continuous operation conditions) for several zinc-sulphide (ЭЛ-525, ЭЛ-585) and zinc-cadmium sulphide (ЭЛ-516) electrolumino-phors of standard and surface treated (in water solution of  $TiCl_4$ ) modifications are presented in this paper.  $\sigma$  and  $C$  are shown to decrease during ageing. The surface treatment used leads to a decrease in the initial values of  $\sigma$ , and also to a variation in rate of  $\sigma$  and  $C$  by ageing. For the values of  $C$  for the surface-treated electrolumiphor ЭЛ-516 an universal deterioration curve exists analogous to that for brightness in the frequency range of 400-5000 cps.

A method for describing the cinetics of deterioration according to the two-stage model of ageing processes is proposed.

PARANDATUD STABIILSUSEGA ELEKTROLUMINOFOORIDE  
MÕNINGAD VANANEMISKARAKTERISTIKUD

L.Matisen, E.Talviste, A.Tammik

R e s ü m e e

Artiklis on esitatud mitmete tsinksulfiid- (ЭЛ-525, ЭЛ-585) ja tsink-kaadmiumsulfiid- (ЭЛ-516) elektroluminofooride heleduse kahanemise kõverad ja dielektrilise kaotustivuse  $\sigma$  ning mahtuvuse  $C$  muutumise graafikud (viimased on mõõdetud selektiivindikaatoriga mahtuvussilla abil talitlusrežiimis) luminofooride vananemise käigus. Luminofoore on uuritud nii standardsel kui ka  $TiCl_4$  vesilahuses pindmiselt töödeldud kujul. Nähtub, et nii  $\sigma$  kui ka  $C$  vähenevad vananemise käigus. Pindtöötlus vähendab  $\sigma$  algväärtusi, samuti  $\sigma$  ja  $C$  muutumise kiirust vananemisel. Töödeldud luminofoori ЭЛ-516 mahtuvuse jaoks eksisteerib analoogselt heledusele universaalne vananemiskõver sagedusvahemikus 0,4-5 kHz.

Esitatakse heleduse kahanemise kineetika kirjeldamise meetod vananemisprotsesside kahestaadiumilise mudeli abil.

ПОВЫШЕНИЕ ЯРКОСТИ СВЕЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Л.Ф.Дубина, Л.Д.Матизен, Н.П.Сошин, Э.К.Тальвисте,  
А.А.Таммик

Показано, что модифицирующие покрытия, осажденные на поверхность электролюминофора ЭЛ-516 из растворов солей редкоземельных элементов  $PuPO_4$  и  $DyPO_4$ , повышают его начальную яркость (до 30%). Максимальное значение избыточной яркости соответствует плотности адсорбированных катионов в  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Одновременно уменьшаются диэлектрические потери электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК). Приведенные кривые старения показывают, что стабильность ЭЛК с модифицированным люминофором не хуже, чем у ЭЛК с эталонным люминофором. Обсуждается гипотеза о роли поверхностного заряда люминофора в повышении начальной яркости.

Исследования на поликристаллических пинксульфидных электролюминофорах указывают на важную роль поверхностных состояний как в процессе возбуждения свечения в зернах люминофоров, так и в процессах, сопровождающих длительную работу электролюминесцентного конденсатора (ЭЛК).

Обнаруженное в [1] и исследованное в ряде работ явление сверхяркости, вызванное увеличением поверхностного потенциала в результате хемосорбционного закрепления электрически активных групп ( $-SN$ ) полимера, приводит к заметному росту первоначальной яркости свечения люминофора. Рост яркости свечения ЭЛК, обусловленный влиянием силового поля неорганических ионов, увеличивающегося в ряду  $Ba-Sr-Ca-Mg-Al$  позволил приступить к работам по направленному синтезу люминофоров с увеличенным электростатическим полем на поверхности зерна [2,3].

В настоящем сообщении описаны результаты исследований по влиянию редкоземельных модификаторов на яркость свечения ЭЛК.

Методика эксперимента заключалась в измерении электрических и яркостных характеристик ЭЛК, электролюминофор для которых подвергался специальной поверхностной обработке в водных растворах солей редкоземельных элементов. Были приготовлены 3 серии образцов. В первой из них модифицирующая пленка состояла из фосфата празеодима  $PcPO_4$ ; во второй серии образцов модификатором служил фосфат диспрозия  $DyPO_4$  и, наконец, третья серия была выполнена из люминофора, на поверхности которого содержалась пленка смешанного сульфата празеодима и бария  $Ba(Pc)SO_4$ . В каждой серии образцы отличались поверхностной концентрацией модификатора, которая определялась по разнице между содержанием катиона в исходном и конечном растворах. Адсорбционным методом определялась также удельная поверхность электролюминофора ЭЛ-516 ( $ZnCdS \cdot Cu, NaCl$ ), которая оказалась равной  $5 \text{ м}^2/\text{грамм}$ . Яркостные измерения проводились на 4 образцах каждой серии, яркость определялась скорректированным фотоэлементом. Измерение емкости и тангенса диэлектрических потерь проводились на частоте  $f = 800 \text{ Гц}$ . Стабильность яркостных характеристик определялась при возбуждении ЭЛК переменным напряжением амплитудой  $U = 115 \text{ в}$  и частотой  $f = 2000 \text{ Гц}$  в среде постоянной влажности (33%) при температуре  $23^\circ\text{C}$ .

Результаты эксперимента по определению начальных яркостных и электрических характеристик ЭЛК приведены в таблице I. Прежде всего отметим, что модифицирование приводит к повышению яркости свечения ЭЛК, при этом более высокое значение характерно для люминофора, модифицированного  $DyPO_4$ , близкое по величине повышение яркости наблюдается для люминофора, поверхностная пленка которого состоит из  $PcPO_4$ . В случае смешанного сульфата бария-празеодима это повышение невелико. Приведенное на рис. I концентрационное изменение яркости свечения ЭЛК показывает, что ход кривых для  $Pc$  и  $Dy$ -модификаторов аналогичен, концентрационный максимум здесь близок к значению  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , тогда как у смешанного модификатора при меньшем эффекте воздействия оптимум приходится на концентрацию  $[C] = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

Сравнение модификаций электролюминофоров с равной по-

Таблица I

Начальные данные исследованных ЭМК

№ модификации	Поверхностная концентрация модификатора [ $\sigma$ ], см <sup>-2</sup>	$B_0$ , кг/м <sup>2</sup>	$C$ , пф	$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^2$	$d$ , мм	$\frac{B_0}{B_{\text{эт}}}$ , %
I	$1,0 \cdot 10^{14}$ $P_2PO_4$	69,3	562,8	1,75	31,0	I21
2	$2,0 \cdot 10^{14}$ $P_2PO_4$	68,9	606,0	1,50	31,0	I20
3	$8,5 \cdot 10^{13}$ $P_2PO_4$	65,9	475,0	1,75	33,5	II5
4	$1,8 \cdot 10^{14}$ $DyPO_4$	72,1	530,0	1,70	37,7	I26
5	$9,0 \cdot 10^{13}$ $DyPO_4$	74,3	583,4	1,67	29,5	I30
6	$1,6 \cdot 10^{13}$ $DyPO_4$	71,8	544,0	1,80	38,8	I25
7	$8,0 \cdot 10^{12}$ $DyPO_4$	61,2	543,6	1,80	36,1	IO7
8	$4,5 \cdot 10^{14}$ $Ba(P_2)SO_4$	53,2	538,6	1,55	33,6	93
9	$8,5 \cdot 10^{14}$ $Ba(P_2)SO_4$	58,4	528,8	1,76	36,5	IO2
IO	$1,25 \cdot 10^{15}$ $Ba(P_2)SO_4$	58,8	531,2	1,80	36,1	IO3
II	эталон	57,3	480,5	2,08	44,1	IO0

верхностной концентрацией модификатора (серии ЭМК 2 и 4, 3 и 5 в табл. I) указывает на более существенное повышение яркости в случае использования модифицирующих соединений на основе диспрозия. Видно также, что формирование покрытий на основе смешанных сульфатов бария и празеодима даже при сравнимой поверхностной плотности зарядов не сопровождается значительным приростом яркости.

Симбатно с изменением яркости свечения происходит варьация емкости конденсаторов, модифицированных  $P_2$  (табл. I). При малых концентрациях  $P_2$  емкость сравнима с эталонной, но затем существенно повышается. Для луминофоров, покрытых диспрозием и смешанным сульфатом, первоначальный рост емкости испытывает насыщение уже при низких концентрациях модификатора. Показательно, что все серии образцов имеют уменьшенное значение тангенса диэлектрических потерь по сравнению с эталоном.

Интерпретацию результатов проведем в рамках модели ЭЛК с поверхностным зарядом на лимнофоре, аналогичной приведенной в [ I ]. Избыточное напряжение  $U_{изб.}$ , соответствующее наблюдаемому росту начальной яркости считается эквивалентным образованию на лимнофоре заряда с поверхностной плотностью  $\sigma^*$ . По модели плоскопараллельного слоя лимнофора эти величины связаны соотношением

$$U_{изб} = \frac{q\sigma}{\epsilon} l_0, \quad (I)$$

где  $q$  - элементарный заряд,  
 $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{отн.}$  - диэлектрическая проницаемость электролимнофора,  
 $l_0$  - эффективная толщина слоя лимнофора.

Проведем оценку плотности поверхностного заряда  $\sigma^*$ . Наблюдаемый в эксперименте, например, 30%-ный рост яркости при  $[\sigma] = 10^{14} \text{ см}^{-2}$  (серия 5 в табл. I), учитывая кубическую зависимость яркости свечения ЭЛК от амплитуды питающего напряжения, в данном случае эквивалентен избыточному напряжению в 17 В. Принимая для величины относительной диэлектрической проницаемости лимнофора ЭЛ-516 значение  $\epsilon_{отн.} = 10$  (см. [ 5 ]) и считая величину  $l_0$  равной среднему диаметру зерен лимнофора (10 мкм), имеем по (I) =  $2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

Приведенная оценка, хотя и приближенная, показывает, что только небольшая доля поверхностного модификатора адсорбируется в заряженной форме. В данном примере  $\frac{q^*}{q} = 2 \cdot 10^{-3}$ . Если допустить, что поле проникает в зерно лимнофора только на небольшую глубину (1 мкм) как, например, предполагается в [ I ], то указанная доля все же составляет только  $2 \cdot 10^{-2}$ . Ясно, что увеличение доли заряженной адсорбции привело бы к дальнейшему увеличению яркости. Этого, однако, нельзя добиться простым увеличением количества адсорбированных молекул. Уже при равномерном распределении молекул модификатора с адсорбционным диаметром в 10 Å в концентрации  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  он покрывает лимнофор сплошным мономолекулярным слоем. Накопление последующих слоев модификатора может даже ухудшить положение, так как при адсорбции толстого

слоя модификатора скорее вырабатывается электронейтральность в пределах самого слоя, а заряды из люминофора участвуют в формировании адсорбционной связи в прежней мере. В свете такого представления понятно, что с увеличением общей концентрации адсорбированных молекул выше  $[G] = 10^{14} \text{ см}^{-2}$  наблюдается насыщение или даже спад избыточной яркости (рис. I).

Наблюдаемую на опыте зависимость избыточной яркости от природы модификатора можно сопоставить с ионными радиусами катионов. У иона  $Pt^{+3}$  по системе Белова и Бокля  $r = 1,0 \text{ \AA}$ , у  $Dy^{+3}$   $r = 0,88 \text{ \AA}$ . Итак, меньшему ионному радиусу соответствует большая величина избыточной яркости. Аналогичное правило было получено в [ 2 ] для щелочноземельных ионов. Естественно, что ионы меньшего радиуса, обладающие большей подвижностью в процессе адсорбции из раствора, имеют большую вероятность достраиваться у поверхности люминофора и формировать поверхностный заряд во взаимодействии с электронами проводимости люминофора.

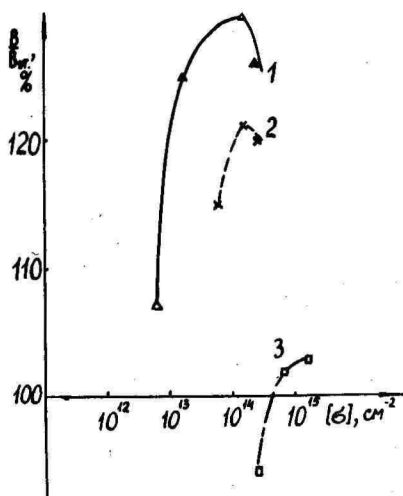


Рис. I.

Отношение начальной яркости модифицированного электролюминофора ЭЛ-516 к яркости эталонного в зависимости от поверхностной плотности адсорбированных катионов. 1 - модификатор  $DyPO_4$ , 2 -  $PtPO_4$ , 3 -  $Ba(Pt)SO_4$ .

Для понимания, почему люминофоры модифицированные смешанными сульфатами не обладают избыточной яркостью, напомним, что редкоземельный ион осаждается в этом случае уже в двухвалентном состоянии в матрице, основу которой представляет сульфат двухвалентного катиона  $Ba^{+2}$ . Низкая поляризуемая сила такого смешанного модификатора (отношение заряда к ионному радиусу равно 1,5, тогда как для "чистого" празеодима это значение равно 3) не позволяет существенно поднять избыточный поверхностный заряд, тогда как в многослойном покрытии из мономолекулярных слоев проявляется компенсация заряда адслоя.

Образование двойного электрического слоя в системе адслой - зерно люминофора приводит к повышению емкости элементарного микроконденсатора, что и проявляется в росте электрической емкости ЭЛК. Следует указать, что полученные модифицирующие слои не имеют высокой ионной проводимости и уменьшают активные утечки конденсатора.

Последнее обстоятельство позволяет также исключить обсуждаемую в ряде работ альтернативную (по отношению к модели заряженной поверхности) возможность увеличения яркости в результате улучшения токоподвода к зернам люминофора.

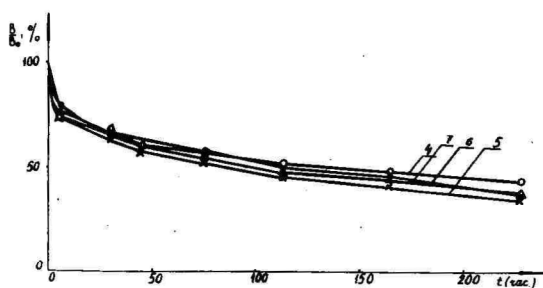


Рис. 2. Кривые старения электролюминофора ЭЛ-516 с различными модификаторами. Номера модификаций соответствуют табл. I.

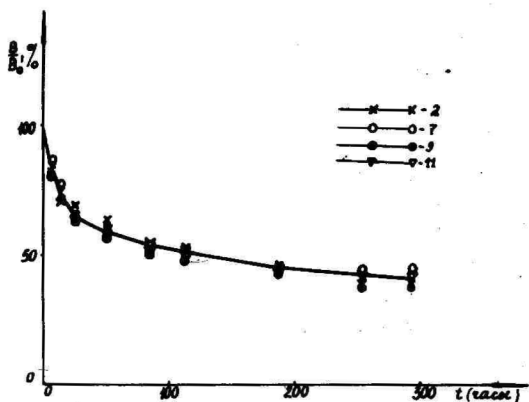


Рис.3. Кривые старения электролюминофора ЭЛ-516 с модификатором  $DyPO_4$  с различной поверхностной плотностью адсорбированных катионов. Номера соответствуют приведенным в табл. I.

Исследование старения ЭЛК с модифицированными люминофорами (рис.2 и 3) показывает, что люминофоры с избыточной яркостью, появляющейся вследствие воздействия неорганических поверхностных покрытий не стареют быстрее, чем эталонный люминофор. Это выгодно отличает рассмотренный здесь случай от сверхяркости люминофоров в сильнополярных органических связующих, спад которой приводит, как правило, к более быстрому старению ЭЛК [ 4 ]. Ранее нами было показано [ 6 ], что аналогичные редкоземельные модификаторы, примененные к люминофору ЭЛ-515, обладают стабилизирующим действием электрохимического типа. При этом, как правило, происходит небольшое снижение начальной яркости. В настоящем случае мы не наблюдаем четко выраженного повышения стабильности, но имеем выигрыш в начальной яркости. Пока нет полной ясности о возможностях создания универсального покрытия, обладающего стабилизирующим действием и одновременно повышающего начальную яркость. Для решения этого вопроса, на наш взгляд, следует в дальнейшем более детально изучить условия образования покрытия на зернах люминофора.

### Литература

1. Солодкин В.Е., Тальviste Э.К. Изв.вузов СССР, сер."Физика", № I, 1968, с.139.
2. Реало К.В., Тальviste Э.К., Фок М.В. В сб.: „Электролюминесценция твердых тел и ее применение“, Киев, „Наукова Думка“, 1972, с.159.
3. Сошин Н.П., Тальviste Э.К., Таммик А.А. В сб.: „Материалы У Всесоюзного совещания по электролюминесценции“, Ставрополь, 1974, с.42.
4. Солодкин В.Е. В сб.: „Электролюминесценция твердых тел“, Киев, „Наукова Думка“, 1971, с.287.
5. Матизен Л.Д., Тальviste Э.К. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып.315, Тарту 1973, с.97.
6. Дубина Л.Ф., Матизен Л.Д., Сошин Н.П., Таммик А.А. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып.346, Тарту, 1975, с.126.

ENHANCEMENT OF BRIGHTNESS OF ELECTROLUMINOPHORS  
MODIFIED WITH RARE-EARTH ELEMENTS

L.Dubina, L.Matisen, N.Soshchin, E.Talviste, A.Tammik

S u m m a r y

It is shown in the present paper that modifying covering layers precipitated on the surface of the electroluminophor 3Jl-516 from solutions of salts of rare-earth elements  $\text{PrPO}_4$  and  $\text{DyPO}_4$  raise its initial brightness by 30 per cent. The maximum value of obtained extra-brightness is correlated with the value of density of absorbed cations of  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Dielectric losses of the electroluminescent condenser (ELC) are reduced simultaneously. The ageing characteristics presented give an evidence of stability of ELC with modified electroluminophor being not lower in comparison with the etalon. A role of the surface charge on luminophor in enhancing its brightness is discussed.

HARULDASTE MULDMETALLIDEGA MODIFITSEERITUD  
ELEKTROLUMINOFOORIDE HELEDUSE KASV

L.Dubina, L.Matisen, N.Soššin, E.Talviste, A.Tammik

R e s ü m e e

On näidatud, et haruldaste muldmetallide soolade  $\text{PrPO}_4$  ja  $\text{DyPO}_4$  lahusest elektroluminofoori ЭЛ-516 pinnale sadetatud modifitseerivad katted suurendavad tema heledust kuni 30%. Lisahelgeduse maksimaalväärtus vastab adsorbeerunud katioonide pindtihedusele  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Koos sellega vähenevad elektroluminesentskondensaatori dielektrilised kaod. Vannemiskõverad näitavad, et modifitseeritud luminofooridega elektroluminesentskondensaatorite stabiilsus ei ole halvem kui etalonluminofooril.

Analüüsitakse luminofoori pindlaengu osatähtsust luminofooride alghelgeduse kasvus.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ  
ПАНЕЛЕЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТОПОГРАФИЧЕСКОГО  
КОНТРОЛЯ

А.Е.Кравцов, М.А.Резников, С.З.Низник,  
Н.Ф.Перебинос, В.В.Пермяков, И.М.Дубовицкая

Методом неразрушающего электротопографического контроля прогнозируется качество готовой электролюминесцентной панели по плотности электротопографических дефектов отдельных слоев индикатора. Наиболее достоверная информация о качестве готовой индикаторной панели получена путем контроля качества изолирующей защитной пленки  $TiO_2$ .

Тонкие диэлектрические слои, выполняющие функцию изолятора в условиях приложения электрического поля высокой напряженности, находят все более широкое применение в современном приборостроении. Вследствие этого приобретают особое значение методы, позволяющие контролировать дефекты такого слоя, локально снижающие его электрическую прочность. Метод электротопографического контроля [1], разработанный в Институте физики АН УССР, является весьма перспективным в этом отношении. Электротопографический контроль заключается в регистрации на фотозмульсионном слое локальных неоднородностей потенциального рельефа исследуемой поверхности. Поскольку дефекты диэлектрического слоя, ослабляющие его электрическую прочность, либо сами по себе приводят к усилению локальной напряженности электрического поля, либо отличаются от основного материала слоя своими диэлектрическими свойствами (примесные включения, обладающие пониженным значением пробойной напряженности поля), они искажают форму эквипотенциальных поверхностей вблизи поверхности, что и позволяет зарегистрировать их наличие. Поскольку полученное изображение (электротопограмма) отражает одновременно всю исследуемую поверхность и изображение мелких дефектов, как правило, превышает их истинный размер вследствие расхождения силовых линий поля на толщине эмульсионного слоя, то метод электрото-

пографии позволяет оперативно получить информацию о качестве исследуемого слоя, не изменяя его электрофизических свойств [2]. Это выгодно отличает электротопографический контроль от кондуктографических методов [3,4], загрязняющих и растрескивающих исследуемый слой, и тем более, от методов зондовых пробивных испытаний, непосредственно приводящих к электрическому разрушению поля. Следует отметить, что поскольку при электротопографическом контроле через образец не проходит электрический ток, то он может быть применен для исследования диэлектрических слоев на различных подложках (металл, полупроводник, диэлектрик), в отличие от кондуктографических методов; область применения которых ограничена, с одной стороны, достаточно высокой проводимостью подложки, и, с другой стороны, возможностью обнаружения только сквозных проводящих дефектов диэлектрического слоя, в то время как электротопографически обнаруживаются и потенциально "слабые места" слоя.

Основной причиной брака электролюминесцентных панелей являются микродефекты рабочих (электролюминесцентного и защитного) слоев, приводящие к их пробоям.

До настоящего времени не были известны неразрушающие методы, позволяющие контролировать качество рабочих слоев с надежным прогнозированием их электрической прочности. Поскольку электролюминесцентные индикаторы изготавливаются на стеклянной подложке, то применение электротопографического метода контроля качества диэлектрика в этом случае весьма перспективно, т.к. применение известных кондуктографических методов здесь весьма затруднено, а также не позволяет осуществлять контроль непосредственно в производстве индикаторов вследствие их разрушающего воздействия.

Нами проведены исследования качества диэлектрических слоев электролюминесцентных индикаторов панелей на ранних стадиях их изготовления. Исследования проводились на приборах "Электротопограф-Ц", являющихся одной из модификаций приборов типа "Электротопограф", разрабатываемых и выпускаемых в Опытном производстве при Институте физики АН УССР (I).

Скоростные способы обработки фотопластин позволяют получить видимое изображение микродефектов в течение несколь-

ких минут. Разрешение изображения определяется зернистостью и толщиной фотоэмульсии и составляет около 1 мкм. Можно выявить дефекты размером до 0,1 мкм, разнесенные на расстояние более 100 мкм (т.к. при этом изображение микродефекта превышает его размер примерно в 100 раз).

Исследовались исходные стеклянные подложки 18 x 26 мм с проводящим прозрачным слоем  $SnO_2$ , слой электролюминофора ЭЛС-510 — мелкодисперсная суспензия в диэлектрической связке — лаке ВС-530, защитные слои  $TiO_2$ , а также контролировались точки пробоя готовых индикаторных панелей.

Электролюминесцентные слои наносились как пульверизацией суспензии электролюминофора в лаке, так и поочередным электростатическим осаждением люминофора на свежий слой лака.

Электротопографический контроль исходных подложек с проводящим слоем  $SnO_2$  показал, что проводящий слой имеет точечные геометрические неоднородности, причем 25% исследованных подложек имели среднюю плотность этих неоднородностей около 2 на  $см^2$ , а разброс по остальным подложкам наблюдался в пределах от 0,5 до 5 дефектов на  $см^2$ .

Дефектность электролюминесцентного слоя исследовалась на образцах индикаторов с разной толщиной активного слоя. На рис.1 представлены зависимости плотности дефектов электролюминесцентного слоя от толщины слоя для случаев пульверизации (а) и электростатического осаждения (б). Как видно из графика, плотность дефектов уменьшается с ростом толщины слоя, причем для толщин свыше 12 мкм дефектность слоя практически одинакова для пульверизированного и электростатически осажденного слоев, а для меньших чем 12 мкм толщин пульверизированный слой обладает большей электрической дефектностью.

На рис.2 представлена зависимость плотности дефектов слоя электростатически осажденного лака от толщины его пленки. Из сопоставления рис.1 и 2 видно, что чистая пленка лака обладает большей дефектностью, чем после осаждения электролюминофора, для малых толщин лакового слоя (меньше 8 мкм), в то время как для больших толщин дефектность слоя увеличивается после осаждения электролюминофора. Можно предположить, что дефекты тонкой пленки лака маскируются равномерным осаж-

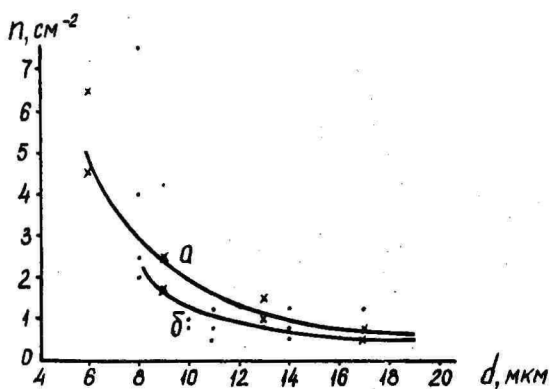


Рис.1. Зависимость плотности дефектов электролюминесцентного слоя от толщины слоя.  
 а - pulverизированный слой;  
 б - электростатически осажденный слой.

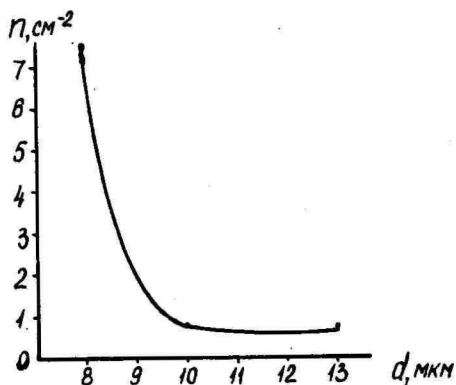


Рис.2. Зависимость плотности дефектов электростатически осажденного слоя лака ВС-530 от его толщины.

дением электролюминофора в однородном электростатическом поле, а с увеличением толщины лака его неоднородности оказывают влияние на распределение осаждающего поля, что приводит к неоднородному осаждению электролюминофора даже на слабых, электротопографически слабоконтрастных, неоднородностях лаковой пленки.

После нанесения металлического электрода исследованные панели подвергались пробивным испытаниям. Точки локального пробоя индикаторной панели сопоставлялись с электротопографически изображенными (ЭТГ) дефектами электролюминесцентного слоя. Оказалось, что в среднем около 60% дефектов электролюминесцентных слоев совпадают с локальными пробоями готовой панели. Приведенные на рис.3 зависимости плотности пробоев панели от толщины электролюминесцентного слоя для обеих технологий нанесения электролюминофора практически совпадают с аналогичными кривыми для плотностей ЭТГ дефектов на рис.1, что доказывает определяющую роль ЭТГ дефектов в процессе локального пробоя индикаторной панели. Приведенные на рис.4 и 5 зависимости количества пробоев от количества ЭТГ дефектов и ЭТГ дефектов, совпадающих

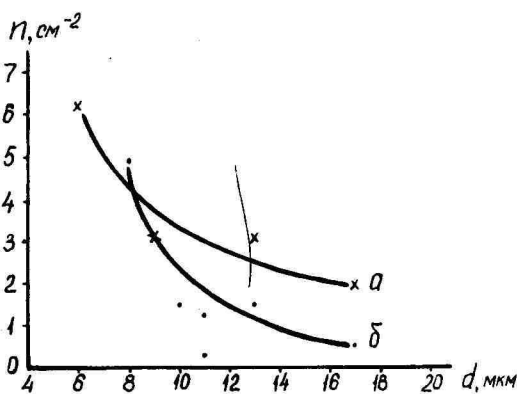


Рис.3. Зависимость плотности пробоев панели от толщины электролюминесцентного слоя.  
 а -пудверизированный слой;  
 б -электростатически осажденный слой.

с пробоями, соответственно хорошо подтверждает корреляцию между ЭТГ дефектами электролюмиinesцентного слоя и локальными пробоями индикаторной панели.

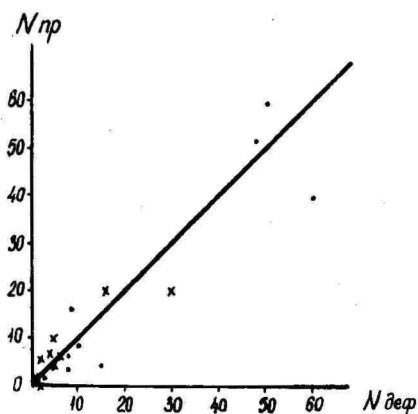


Рис. 4.  
Зависимость количества пробоев от количества ЭТГ дефектов.

Рис. 5.  
Зависимость количества пробоев от количества ЭТГ дефектов, совпадающих с пробоями.

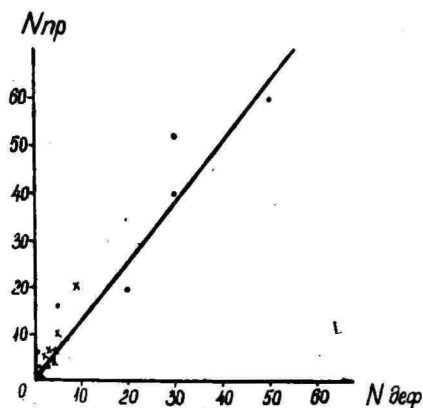


Таблица I

№ образ-ца	Кол-во дефек-тов $SnO_2$	Кол-во де-фектов электроли-минофор.	Кол-во дефектов $TiO_2$	Кол-во совпа-дений дефек-тов электро-лим. и $TiO_2$	% дефектов $TiO_2$ совп. с де-фект. элект-ролим.	Кол-во пробо-ев	Кол-во де-фектов $TiO_2$ совпад. с пробоями	Кол-во сов-падения де-фектов элект-ролим. и $TiO_2$ совп. с пробоями
I	I3	100	26	6	28	3	3	2
3	6	400	16	8	50	4	4	4
4	6	200	23	23	100	4	4	4
10	8	150	34	28	82	I	I	I
13	II	500	85	65	76	7	7	7
15	10	400	48	35	73	I	I	I
18	18	300	41	28	68	3	2	3
19	6	240	31	22	71	I	I	I

Средний % совп. 70.

Для выяснения взаимосвязи между дефектами различных слоев панели проводился пооперационный ЭТГ контроль индикаторов в процессе их изготовления. Сопоставление ЭТГ дефектов слоя  $\text{SnO}_2$  с ЭТГ дефектами электролюминесцентного слоя оказалось весьма затруднительно, поскольку в последствии поверхность слоя электролюминофора обладает большим количеством микрошероховатостей, изображаемых на электротопограмме наравне с его объемными дефектами. Поскольку плотность изображений всех этих неоднородностей слоя электролюминофора превышает плотность дефектов  $\text{SnO}_2$  на два порядка, то их совпадение весьма недостоверно, т.к. может быть объяснено чисто вероятностным путем.

Поэтому сначала сопоставлялись ЭТГ дефекты слоя электролюминофора и ЭТГ дефекты панели с нанесенным поверх электролюминофора слоем  $\text{TiO}_2$ . Оказалось, что слой  $\text{TiO}_2$  обладает на порядок меньшей плотностью дефектов, чем слой электролюминофора, причем в среднем 70% дефектов слоя  $\text{TiO}_2$  совпадают с ЭТГ дефектами электролюминофора. Данные этого сопоставления представлены в таблице I. Из таблицы видно, что практически все локальные пробои совпадают с дефектами суспензионных слоев электролюминофора и двуокиси титана.

На рис. 6 представлена зависимость плотностей ЭТГ дефектов  $\text{TiO}_2$ , совпадающих с ЭТГ дефектами лака, от плотности ЭТГ дефектов  $\text{SnO}_2$ . Как видно из графика, плотность общих ЭТГ дефектов люминофора и  $\text{TiO}_2$  коррелирует с плотностью дефектов  $\text{SnO}_2$ , хотя и превышает последнюю по величине почти в 4 раза.

Из полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Основной вклад в дефектность индикаторной панели вносят неоднородности слоя электролюминофора. В среднем около 60% пробоев совпадают именно с дефектами электролюминесцентного слоя.

2. Нанесение защитного слоя  $\text{TiO}_2$  почти на порядок снижает плотность дефектов панели, причем 70% дефектов слоя  $\text{TiO}_2$  связаны с дефектами слоя электролюминофора.

Следует ожидать, что увеличение толщины слоя  $\text{TiO}_2$  позволит существенно снизить процент брака индикаторных панелей.

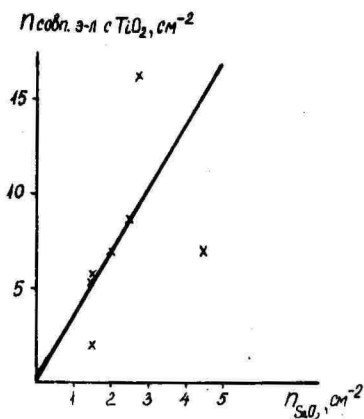


Рис. 6.

Зависимость плотности ЭТГ дефектов слоя двуокиси титана, совпадающих с ЭТГ дефектами слоя лака ВС-530, от ЭТГ дефектов прозрачного проводящего слоя двуокиси олова.

3. Толщина слоя электролюминофора, по-видимому, должна быть больше 10 мкм, т.к. при меньшей толщине пленка лака-связки обладает большой дефектностью.

4. Корреляция между плотностью дефектов диэлектрических слоев и плотностью дефектов прозрачного электрода позволяет предположить, что предварительная разбраковка исходных подложек позволит снизить процент брака готовых изделий.

5. Практически полное совпадение локальных пробоев индикаторной панели с ЭТГ дефектами изолирующих слоев доказывает объективную возможность предсказания качества панели на основании электротопограммы изолирующего слоя. Поскольку топограмма отражает все неоднородности изолятора, выделение среди них электрически слабых точек требует подробного и квалифицированного анализа ЭТГ изображения. Однако, как показано в данной работе, наблюдается пропорциональная зависимость между плотностью всех ЭТГ дефектов и плотностью

точек локального пробоя. Поэтому возможен прогноз качества готовой панели по плотности ЭТГ дефектов отдельных слоев индикатора. Наиболее достоверную информацию о качестве готовой панели можно получить, контролируя качество изолирующей защитной пленки  $TiO_2$ .

#### Литература

1. Кравцов А.Е., Резников М.А. Авторское свидетельство СССР № 360599.
2. Носиков С.В., Пресс Ф.П. "Электронная промышленность", № 1, 69, 1971.
3. Фогель В.А. "Электронная техника", с.2, в.1, 87, 1971.
4. Кравцов А.Е., Карлюк А.И., Резников М.А., Фролова Л.М., Ладыгин Е.А., Шаховцев В.И. "Электронная техника", с.8 в.6, 16, 1973.

**INVESTIGATION OF QUALITY OF ELECTROLUMINESCENT  
PANELS BY ELECTROTOPOGRAPHICAL TESTING METHOD**

**A.Kravtsov, M.Reznikov, S.Niznik, N.Perebinos,  
V.Permyakov, I.Dubovitskaja**

**S u m m a r y**

In the present paper the quality of finished electroluminescent panel is forecasted by the electrotopographical testing method according to the density of electrotopographical defects in it's separate layers. The most reliable information about the quality of electroluminescent panel is obtained by testing the quality of isolating  $TiO_2$  protective layer.

ELEKTROLUMINESTSENTSPANEELIDE KVALITEEDI  
UURIMINE ELEKTROPOGRAAFILISE KONTROLI MEETODIL

A.Kravtsov, M.Reznikov, S.Niznik, N.Perebinoss, V.Permja-  
kov, I.Dubovitskaja

R e s ü m e e

Kontaktitu elektropograafilise kontrolli meetodil prognoositakse elektroluminesentspaneeli kvaliteeti tema üksikute kihtide elektropograafiliste defektide tiheduse järgi. Kõige usaldusväärsem informatsioon valmis indikaatorpaneeli kvaliteedi kohta saadakse kontrollides  $TiO_2$ -st isoleeriva kaitsekihi kvaliteeti.

## НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ $p\text{-Si-ZnS}$

Т.К.Салус, Н.П.Сошин, Э.К.Тальviste, А.А.Таммик,  
И.Ф. Тигане

Описана методика изготовления гетеропереходов  $p\text{-Si-ZnS}$  вакуумным испарением пленки сульфида цинка на монокристаллическую подложку из кремния. Электронографические исследования показывают, что пленки  $ZnS$  являются поликристаллическими, причем более совершенная их структура образуется на поверхности (100) кремния.

При оптимальной толщине пленки  $ZnS$  (1 + 1,2 мкм) переходы дают коэффициент выпрямления  $\sim 10^3$  и фото-э.д.с. холостого хода  $\sim 0,3$  В. Исходя из вольтамперных характеристик при различных температурах, а также из вольт-емкостной характеристики, с одной стороны, и из модели резкого перехода - с другой, установлены отличительные черты зонной схемы гетероперехода.

Условия образования гетероперехода кремний-сульфид цинка и структура пленок  $ZnS$  на монокристаллических кремниевых подложках изучены в ряде работ [1-10]. Однако только в некоторых из них [5,6] содержатся сведения об электрических и фотоэлектрических свойствах этих гетеропереходов, что явно недостаточно для этой сложной и интересной с точки зрения практического применения [7,8] системы.

В настоящей работе в качестве метода изготовления гетероперехода нами применено вакуумное испарение сульфида цинка на пластинки монокристаллического кремния. Испарение проводилось на разработанной для этой цели цельнометаллической вакуумной установке, снабженной насосом типа "Орбитрон", что позволяло получить в откачиваемом объеме давление  $10^{-7}$  Тор до нанесения  $ZnS$  и  $10^{-6}$  Тор во время

испарения. Структура кремниевых подложек и полученных на них пленок  $ZnS$  исследовалась в электронном микроскопе УЭМВ-100 К методом дифракции отраженных электронов.

Предварительно пластинки кремния полировались. Затем после достижения предельного вакуума проводилась их очистка в вакуумной установке кратковременным (15 мин) отжигом при  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Электронограммы поверхности кремния (рис. I) показывают, что механически отполированная поверхность кремния является полностью аморфной (рис. I а). Вследствие испарения тонкого поверхностного слоя пластинки кремния в процессе высокотемпературного отжига на поверхности образуется волнистый микро рельеф. При этом поверхность кремния приобретает монокристаллическую структуру с искажениями типа не-параллельности кристаллографических плоскостей, о чем свидетельствует электронограмма на рис. Iб.

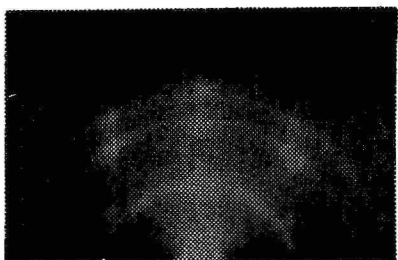
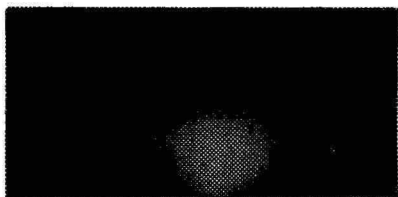


Рис. I.

Электронограммы поверхности кремния.

Iа - механически полированная поверхность, отожженная при  $1200^{\circ}\text{C}$

Iб - поверхность кремния

Для получения пленки  $ZnS$  температура кремниевой подложки после отжига снижалась до требуемой. Использовался нелегированный порошковый сульфид цинка марки "для ламино-

форов". Скорость роста пленки  $ZnS$  была выбрана  $6-7 \text{ \AA}/\text{сек}$ , что при температуре кремниевой подложки  $300^\circ \text{C}$  обеспечивает оптимальные условия роста пленки  $ZnS$  на кремнии [4,6].

Полученные нами пленки  $ZnS$  являются поликристаллическими. На рис.2 представлены типичные электронограммы пленок  $ZnS$ , полученных в идентичных условиях изготовления на поверхностях (111) (рис.2а) и (100) (рис.2б) кремния. На электронограмме, приведенной на рис.2б, имеется значительно большее число дифракционных порядков, чем на электронограмме, приведенной на рис.2а, что свидетельствует о большем совершенстве и крупном размере зерен в первом случае. Действительно, плотность упаковки атомов на поверхности (100) кремния в наибольшей мере соответствует струк-

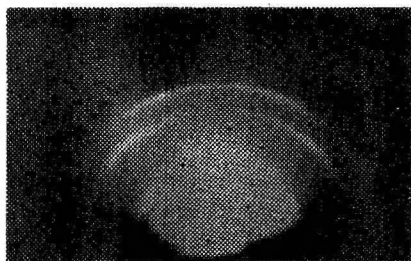


Рис. 2 а

Электронограммы пленок  $ZnS$ , нанесенных на различные поверхности кремния.

а - поверхность (111),

б - поверхность (100).

туре  $ZnS$ , что приводит к более совершенной структуре пленок  $ZnS$  на поверхности (100)  $Si$  [4].

Основным объектом для исследования электрофизических

свойств служили гетеропереходы, созданные на кремнии р-типа (легированного бором) проводимостью 10 Ом·см. Контакты к кремнию изготовлялись вакуумным испарением алюминия с последующим прогревом при 600°C. Согласно [ 12 ], такая технология обеспечивает омичность контакта. В качестве контактов к пленке ZnS служил слой напыленного и прогретого при 300°C индия.

На рис.3 приведены вольтамперные характеристики полученных гетероструктур  $\rho$ -Si-ZnS при разных толщинах пленки ZnS, снятые при комнатной температуре. Можно видеть, что увеличение толщины пленки ZnS приводит к небольшому уменьшению прямого тока и резкому повышению обратного тока. В табл. I приведены значения коэффициента выпрямления в зависимости от толщины пленки ZnS.

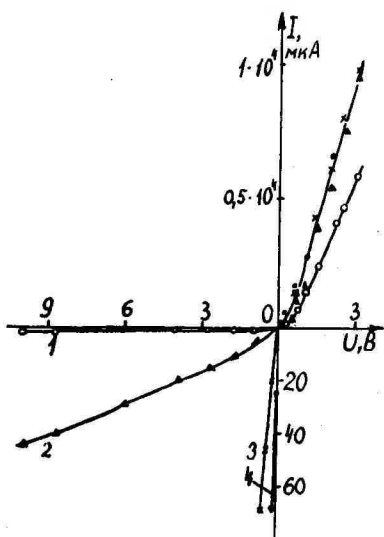


Рис.3.  
Вольтамперные характеристики гетероструктур  $\rho$ -Si-ZnS при разных эффективных толщинах пленки

1	- 1,2 мкм,
2	- 0,9 мкм,
3	- 0,7 мкм,
4	- 0,4 мкм.

Дальнейшее увеличение толщины пленки ZnS (> 1,2 мкм) приводит к уменьшению прямого тока, коэффициент выпрямления при этом не увеличивается. Поэтому толщину слоя ZnS 1,0 - 1,2 мкм можно считать оптимальной.

Таблица I  
Зависимость коэффициента выпрямления гетероперехода  $p$ -Si-ZnS от толщины пленки ZnS  
Приложенное напряжение 3 В

Толщина слоя ZnS (мкм)	Коэффициент выпрямления	Порядковый номер В А X на рис.3
< 0,5	I	4
0,5 - 0,7	$(2 + 5) \cdot 10^2$	3
0,7 - 1,0	$(6 + 9) \cdot 10^2$	2
1,0 - 1,2	$(1 + 3) \cdot 10^3$	I

Обратные ветви ВАХ не стремятся к насыщению: с увеличением напряжения обратный ток увеличивается приблизительно линейно. Это характерно для большинства гетероструктур, включающих широкозонные материалы. Такое явление связывается либо с токами утечки по междолинным плоскостям, либо с наступлением мягкого пробоя при более высоких напряжениях [ I3 ]. Не исключено, что такой механизм действует и в нашем случае.

На рис.4 представлены начальные участки прямых ветвей ВАХ гетеропереходов  $p$ -Si-ZnS при различной толщине пленки ZnS, построенные для определения напряжения отсечки  $U_{отс.}$  ( $U_{отс.}$  есть значение напряжения, соответствующее точке пересечения экстраполяционной прямой линейного участка ВАХ с осью напряжения). Величину  $U_{отс.}$  можно в ряде случаев принять равной контактной разности потенциалов, соответствующей материалам, образующим гетеропереход [ I4 ]. В случаях, когда при увеличении толщины пленки высокоомного материала  $U_{отс.}$  стремится к постоянному значению толщину слоя, начиная с которой  $U_{отс.}$  не меняет своего значения, можно принять за толщину области объемного заряда [ I5 ].

Мы имеем для  $U_{отс.}$  значения в интервале 0,40-0,55В. При этом не наблюдается четкой зависимости  $U_{отс.}$  от толщины слоя.

Набор ВАХ гетеропереходов  $p$ -Si-ZnS с оптимальной толщиной пленки ZnS (1,2 мкм) при пониженных температурах представлен на рис.5 в координатах  $lg I \div U$ . Видно,

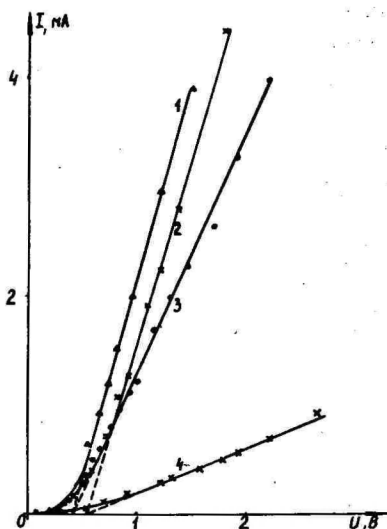


Рис. 4.

Прямые ветви вольт-амперных характеристик гетероструктур  $p\text{-Si-ZnS}$  разной эффективной толщины пленки  $\text{ZnS}$  при комнатной температуре.

1 - 0,8 мкм,

2 - 0,9 мкм,

3 - 1,0 мкм,

4 - 1,4 мкм.

что ВАХ не спрямляются в координатах, подходящих для характеристик идеального полупроводникового диода: при повышенных напряжениях рост тока замедляется. Это естественно связать с влиянием включенного последовательно с переходом объемного сопротивления  $R$  пленки сульфида цинка. Исходя из этого предположения, мы можем записать аппроксимирующие уравнения для ВАХ в виде:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{q U_j}{nkT}\right), \quad (I)$$

$$I = \frac{U_v}{R},$$

$$U_j + U_v = U.$$

Здесь  $U_j$  - часть от приложенного напряжения  $U$ , падающая на переходе,

$U_v$  - напряжение, падающее на слое  $\text{ZnS}$ ,

$I$  - ток через систему,

$T$  - абсолютная температура,

$k$  - постоянная Больцмана,

$q$  - заряд электрона,

$n, I_0, R$  – параметры, подлежащие определению по экспериментальным кривым.

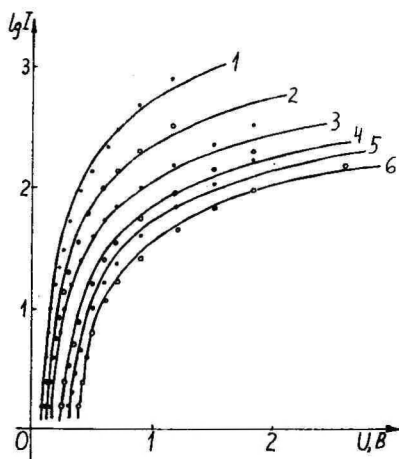


Рис. 5.

Прямые ветви темновых вольтамперных характеристик гетероструктуры  $p\text{-Si-ZnS}$  при разных температурах.

- 1 – 294 К,
- 2 – 278 К,
- 3 – 256 К,
- 4 – 238 К,
- 5 – 222 К,
- 6 – 204 К.

Здесь предполагается, что параметр  $n$  не зависит от температуры. Случай наиболее удовлетворительной аппроксимации изображен на рис.5. Это достигнуто, принимая для всего семейства ВАХ значение параметра  $n = 4$ . Для гетеропереходов, включающих широкозонные материалы,  $n$  обычно находится в пределах  $4 + 9$  и, как правило, принимает меньшие значения у более совершенных гетеропереходов (см., например, [16]).

Значения  $I_0$  (тока насыщения) и  $R$  (сопротивления слоя  $ZnS$ ), найденные по данным рис.5, представлены на рис.6, в координатах  $lg I_0, lg R \div \frac{10^3}{T}$ . По этим зависимостям получены следующие энергии активации:

- для  $I_0$  (в интервале 250 К – 300 К) – 0,4 эВ,
- для  $I_0$  (в интервале 200 К – 250 К) – 0,7 эВ,
- для  $R$  (в интервале 200 К – 300 К) – 0,2 эВ.

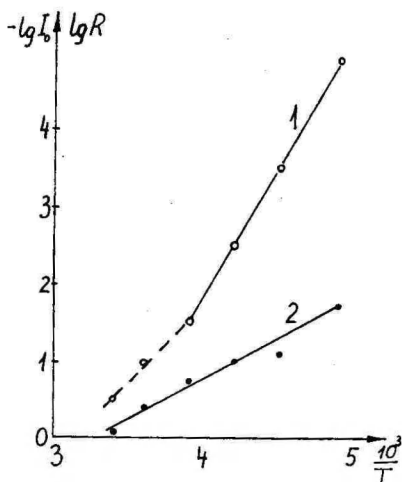


Рис.6.

Зависимость тока насыщения  $I_0$  (1) и остаточного сопротивления  $R$  (2) от температуры.

Полученные гетеропереходы  $Si-ZnS$  обладают фоточувствительностью. Пример зависимости э.д.с. холостого хода  $U_{xx}$  от освещенности приведен на рис.7. Гетеропереход освещался лампой накаливания со стороны индиевого контакта. Из-за малой прозрачности последнего к переходу поступает только небольшая часть из общего светового потока и оценку абсолютных значений освещенности гетероперехода провести невозможно. В таких условиях ход  $U_{xx}$  еще не показывает тенденцию к насыщению. Максимальные достигнутые значения  $U_{xx}$  составляют 0,25 - 0,3 В.

Зависимость емкости гетеропереходов от обратного смещения измерялась в помощь куметра *Tesla* ВМ 271 на частоте в 1 МГц. Типичный пример результатов приведен на рис. 8. Здесь применено представление  $\frac{1}{C} \div U$ , которое дает прямую линию в случае резкого перехода с однородным распределением ионизированной примеси в области объемного заряда. На опыте наблюдается сравнительно слабая зависимость емкости от напряжения, подобная полученной в [ 6 ]. Обра-

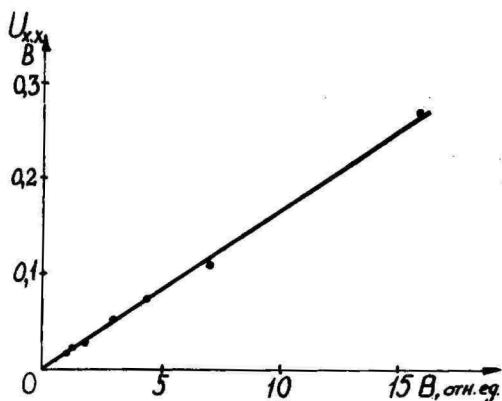


Рис.7. Зависимость поперечной э.д.с. холостого хода гетероструктуры  $p-Si-ZnS$  от освещенности.

щает на себя внимание, что при  $U > 3В$  экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую. Как показывает несложный анализ, это исключает применение модели, содержащей постоянную емкость, включенную последовательно с емкостью перехода. Экстраполяция отрезка прямой, полученного на повышенных обратных напряжениях, до оси напряжения дает значение 1,5 В. Это в три раза превышает значение контактной разности потенциалов, оцененной нами по ВАХ. По-видимому, в данном случае непосредственно по вольт-емкостной характеристике нельзя определить контактную разность потенциалов, как это возможно в ряде других случаев (см., например, [ 14 ] ).

Полученные данные позволяют выдвинуть некоторые предположения о зонной схеме гетероперехода  $p-Si-ZnS$ . Известно, что сульфид цинка получается  $n$ -типа проводимости даже без специального легирования. Для величины сродства к электрону у кремния  $\chi_1$ , разные авторы приводят значения 4,0 + 4,3 эВ (см., например, обзор [ 17 ] ), а для  $ZnS$  в [ 18 ] получено  $\chi_2 = 3,9$  эВ. Хотя "таб-

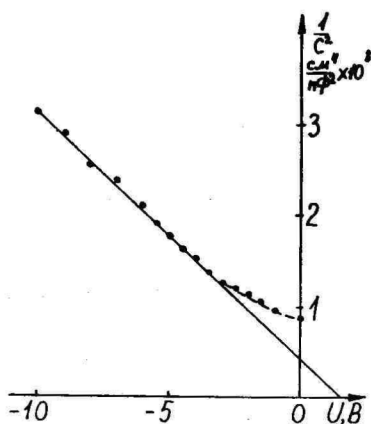


Рис. 8.

Темновая вольт-емкостная характеристика гетероструктуры  $p\text{-Si-ZnS}$  при комнатной температуре.

личные" значения можно принять для конкретной системы как ориентировочные, они не противоречат предположению, что в зоне проводимости гетероперехода  $\text{Si-ZnS}$  имеет место отрицательный (противоположного знака по сравнению с энергией, соответствующей контактной разности потенциалов  $V_d$ ) разрыв  $\Delta E_c$ . Соответствующая зонная схема приведена на рис.9, откуда выясняется и смысл принятых обозначений.

Наличие отрицательного разрыва в зоне проводимости приводит к образованию в области перехода потенциальной ямы для накопления электронов.

Если допустить, что в прямом токе участвует туннельная составляющая [10] в виде потока электронов из  $\text{ZnS}$  в  $\text{Si}$  (поток  $I$  на рис.9) через "пичок", то повышение температуры должно способствовать этому из-за опустошения электронных состояний за барьером, в потенциальной яме. Это согласуется с наблюдаемым понижением энергии активации  $I_0$ , при температурах, близких к комнатной, на 0,3 это по срав-

нению с ее значением при более низких температурах. В предположении, что при низких температурах ток является полностью надбарьерным (поток 2), имеем для величины  $\Delta E_c$  (оно и является высотой "пика") значение 0,3 эВ, согласующееся с разностью "табличных" значений электронных средств

$$\Delta E_c = \chi_2 - \chi_1 \quad (2)$$

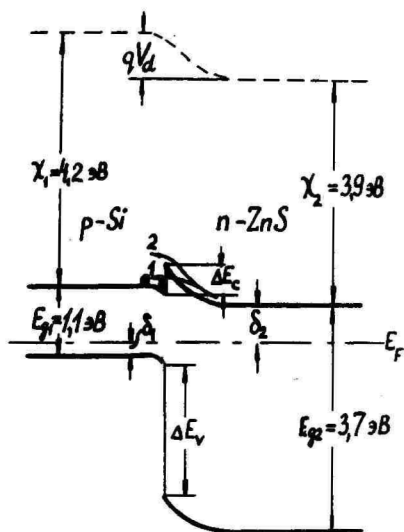


Рис. 9.

Зонная схема гетеро-перехода  $p\text{-Si} - n\text{-ZnS}$ .

Энергия активации того же порядка величины (0,2 эВ) проявляется и в зависимости эффективного сопротивления структуры  $R$  от температуры.

Контактная разность потенциалов, определенная на ВАХ, составляет  $0,4 \pm 0,55$  В. Это согласуется со значениями фото-э.д.с. холостого хода  $U_{sc} \leq 0,3$  В, которые еще не достигли насыщения (рис.7). Примем в качестве наиболее вероятного значения контактной разности потенциалов  $V_d = 0,45$  эВ.

Согласно соотношению, которое очевидно из схемы рис.9

$$\delta_2 = E_g(\text{Si}) - \delta_1 - eV_d + |\Delta E_c| \quad (3)$$

имеем для  $\delta_1 \sim 0,2$  эВ, для  $\delta_2$  значение 0,7 эВ.

Полученное значение для расстояния уровня Ферми от зоны проводимости  $ZnS$  хорошо согласуется с величиной энергии активации тока насыщения  $I_0$  (рис.6). Хотя входящие в уравнение (3) величины установлены с известной неопределенностью, зонную схему гетероперехода  $p\text{-Si-ZnS}$ , приведенную на рис.9, можно считать удовлетворяющей наблюдаемым экспериментальным зависимостям при малых приложенных напряжениях (до 3 В). При более высоких обратных напряжениях на вольтемкостной характеристике (рис.8) имеется участок, характерный однородному распределению ионизированной примеси в области пространственного заряда. Не исключено, что этот заряд формируется ионизацией глубоких доноров в сильном поле перехода. Тогда и нельзя ожидать совпадения соответствующего характеристического напряжения (1,5 В) с величиной контактной разности потенциалов, оцененной по прямым ветвям ВАХ.

Как известно, в аналогичной по зонной схеме гетероструктуре  $p\text{-Cu}_2\text{S-ZnS}$  [19, 20] явления в сильных электрических полях (туннелирование, ударная ионизация) имеют существенное влияние на вид ВАХ. Не исключено, что их следует учитывать при анализе характеристик гетероперехода  $p\text{-Si-ZnS}$ .

Зонная схема, аналогичная полученной нами, выдвинута в работе [5]. Однако отмеченное удовлетворительное соответствие модели резкого гетероперехода (без учета центров рекомбинации и заряда на поверхности раздела) экспериментальным данным не может не вызвать некоторого удивления. Ведь гетеропереход  $\text{Si-ZnS}$  из-за ощутимого несоответствия кристаллических решеток (параметры решеток 5,431 Å и 5,409 Å соответственно) не является идеальным, тем более в случае поликристаллической пленки  $ZnS$ . С другой стороны, у гетеропереходов, включающих широкозонный полупроводник, ряд существенных моментов до сих пор, несомненно, должным образом не проанализирован. В случае гетероперехода  $\text{Si-ZnS}$

можно отметить следующие необъяснимые моменты:

а) повышенное значение параметра  $n = 4$  в формуле (I) по сравнению с идеальным диодом ( $n = 1$ ) и даже в случае учета рекомбинации в области объемного заряда ( $n = 2$ );

б) особенности вольтемкостных характеристик;

в) наличие в некоторых случаях эффекта переключения на прямых ветвях ВАХ [ 8 ]).

Таким образом, хотя описанные выше характеристики гетеропереходов  $p\text{-Si-ZnS}$  укладываются в рамки энергетических соотношений модели резкого перехода, для детального анализа особенностей этой системы приходится в дальнейшем учитывать реальную структуру области перехода.

Авторы благодарны А.К.Пакумяэ и К.О.Тоотсу за участие в экспериментах.

#### Литература

1. Jones P.L., Litting C.N.W., Mason D.E., Williams V.A.; Brit. J. Appl. Phys. (J.Phys.D) Ser.2,1,283, 1968.
2. Wilkes P. J. Mater. Sci. 4, 91, 1969.
3. Lilley P., Jones P.L., Litting C.N.W. J. Mater. Sci. 5, 891, 1970.
4. Rawlins T.G.R. J. Mater. Sci. 5, 881, 1970.
5. Williams V.A. Proc. Intern. Conf. on Semiconductor Heterojunctions. Akademiai Kiadó, Budapest, Vol. 1. p.357, 1971.
6. Lendvay E., Balázs J., Gál M., Gergely G. J. Schanda. Proc. Intern. Conf. on Semiconductor Heterojunctions. Akademiai Kiadó, Budapest, Vol. 1, p. 263, 1971.
7. Rawlins T.G.R., Woodward R.J. J. Mater. Sci. 7, 257, 1972.
8. Newbury D.M., Kirk D.L., Owen S.J.T. Electronics Letters, 8, 104, 1972.
9. Hill J.S., Simpson G.N. J. Phys. E Scient. Instr., 6, 299, 1973.

10. Федотов Я.А., Аветисян Г.Х., Мишнякова Э.П., Зорин К.А.,  
Кузнецов Ю.А., Миронова Н.М. Физические процессы в гетеропереходах. Кишинев, 1974, с.48.
11. Дукова Л.А., Гуревич М.А. Электронография поверхностных слоев и пленок полупроводниковых материалов. М., Изд.Металлургия, 1971.
12. Гаврилова Р.А., Скворцов А.М. Технология производства полупроводниковых приборов. Л., 1968, с.204.
13. Коваленко П.А., Панасюк Л.М. Труды по физике полупроводников. Вып.3, изд.Кишиневского гос.ун-та, Кишинев, 1971, с.132.
14. Кот М.В., Коршак О.Я., Панасюк Л.М. Труды по физике полупроводников, вып.2, изд.Кишиневского гос.ун-та, Кишинев, 1969, с.116.
15. Кот М.В., Панасюк Л.М. ФТП, I, 196, 1967
16. Бочкарева Л.В., Дьяков И.Я., Симашкевич А.В. Труды по физике полупроводников, вып.3. Кишиневского гос.ун-та, Кишинев, 1971, с.124.
17. Milnes A.G., Feucht D.L. Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions. Acad. Press, N.-Y., London 1972.
18. Swank R.K. Phys. Rev., 153, 844, 1967.
19. Aven M., Cusano D.A. J. Appl. Phys., 35, 606, 1964.
20. Георгобидани А.Н., Стеблин В.И. Труды ФИАН, 50, 27, 1970.

## SOME PROPERTIES OF p-Si-ZnS HETEROJUNCTIONS

T.Selus, N.Soshchin, E.Talviste, A.Tammik, I.Tigane

### S u m m a r y

A method of producing p-Si-ZnS heterojunctions by vacuum evaporation of ZnS layer on a monocrystalline silicon substrate is described in this paper. Electron diffraction studies show ZnS layers to be polycrystalline with the most perfect structure of them on the (100) - plane of silicon.

Junctions with the ZnS layer of the optimum thickness ( $1 - 1,2 \mu\text{m}$ ) have the rectification coefficient about  $10^3$  and the open-circuit photovoltage 0,3 V. By means of analysis forward current-voltage characteristics on different temperatures and capacitance characteristics main features of the energy band scheme of the p-Si-ZnS heterojunction are determined in accordance with the abrupt junction model.

## p-Si-ZnS HETEROSIIRETE MÕNINGAD OMADUSED

T.Salus, N.Soštsin, E.Talviste, A.Tammik, I.Tigane

### R e s ü m e e

Kirjeldatakse p-Si-ZnS heterosiirete valmistamist tsink-sulfiidi kile vaakuumaurustamisel monokristalsele räni alusele. Elektronograafilised uurimised näitavad, et ZnS-kiled on polükristalsed, kusjuures kõige tõhuslikuma struktuuriga moodustuvad nad räni (100) pinnal.

Optimaalse paksusega ( $1 \div 1,2 \mu\text{m}$ ) ZnS-kile korral on siirete voolualaldustegur  $\sim 10^3$  ja tühikäigu emj.  $\sim 0,3 \text{ V}$ .

Erinevatel temperatuuridel mõõdetud volt-amperkarakteristikute ja volt-faradkarakteristikute analüüsiga on kindlaks määratud mõned p-Si-ZnS heterosiirde tsooniskeemi erijooned jërsku siirde mudeli kohaselt.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК  $ZnS$  НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ  
МЕТОДОМ КВАЗИЗАМКНУТОГО ИСПАРЕНИЯ

К.—С.К.Ребане, А.В.Смирнов

Пленки сульфида цинка получены в почти изолированном от вакуумной системы объеме методом термического испарения на различных подложках, в том числе на кремнии и на карбиде кремния. Пленки толщиной от одного до пяти микрон имеют хорошую структуру и адгезию к подложке.

Для получения пленок сульфида цинка на изолирующих, а также проводящих подложках разработан целый ряд методов [1]. В случае электролюминесцирующих пленок сульфида цинка используется в основном метод термического испарения в вакууме [2]. На полупроводниковых подложках (кремнии) пленки сульфида цинка получают химическим осаждением или же испарением в сверхвысоковакуумной установке [3]. В последнем случае получение пленки требует много времени, а при использовании других методов обычно получают тонкие пленки, которые надо дополнительно прогреть и легировать.

Нами разработан вариант получения пленок сульфида цинка методом квазизамкнутого испарения порошка  $ZnS$  в вакууме порядка  $10^{-5}$  Тор. Для этого в вакуумной системе создано устройство, в котором испаряемое вещество находится на дне кварцевой чаши с линейными размерами около 20 мм, а подложка крепится к накрывающей чашу кварцевой пластинке. Испарительная спираль находится внутри чаши. Подложка прогревается от внешней печи. Малый объем испарения, соответственно выбранный градиент температуры между сульфидом цинка и подложкой и исключение потерь исходного материала вследствие квазизамкнутости системы позволяют быстро, в течение 0,5–1 часа, получить качественные пленки сульфида цинка, толщину которых можно регулировать в пределах от долей микрона до десятков микрон. Пленки, толщина которых лежит в пределах

1-5 мкм, прозрачны и их структура имеет следы текстуры, если рост осуществляется на монокристаллических подложках.

Таким методом были получены пленки сульфида цинка на стекле, проводящем стекле, кварце, кремнии и карбиде кремния. За исключением кварца, адгезия при всех толщинах сульфида цинка была хорошая. Это объясняется тем, что только в случае кварца коэффициенты линейного расширения подложки и сульфида цинка отличаются более, чем на 50%.

Метод позволяет легировать пленки сульфида цинка в процессе испарения. Были получены, например, электролюминесцирующие пленки  $ZnS$  на проводящем стекле и фотолуминесцирующие пленки.

Как правило, на полупроводниковых подложках пленки сульфида цинка при прочих равных условиях растут более медленно. На кремнии пленки сульфида цинка образуют структуры, обладающие выпрямительными свойствами (рис. I). Можно предположить, что аналогичными свойствами обладают и структуры на карбиде кремния.

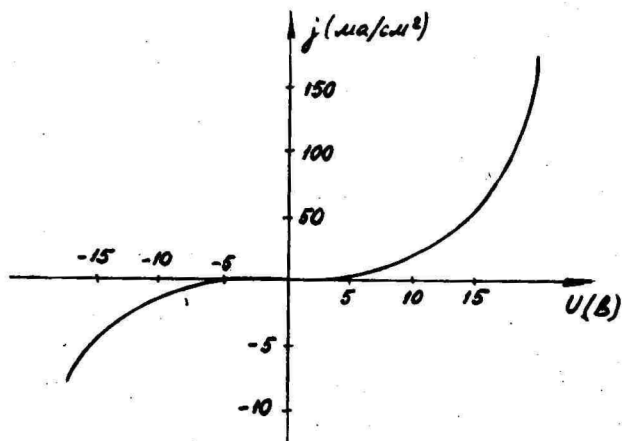


Рис. I. Вольт-амперная характеристика структуры  $Si-ZnS$ .

Предложенным методом можно изготовить гетероструктуры на основе сульфида цинка с площадью пленки до нескольких квадратных сантиметров. При подходящем легировании сульфида цинка можно, по всей вероятности, получить и светящиеся гетеропереходы.

#### Литература

1. Калинкин И.П., Муравьева К.К. Электролюминесцирующие пленки, Тарту, 7, 1972.
2. Власенко Н.А. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. Труды по электролюминесценции. Тарту, III, 3, 1973.
3. Jones P.L., Itting C.N.W., Mason D.E., Williams V.A., Brit. J. Appl. Phys.

DEPOSITION OF ZnS THIN FILMS ON DIFFERENT  
SUBSTRATES BY QUASI-CLOSED SPACE METHOD

K.-S.Rebane, A.Smirnov

S u m m a r y

This short note describes a modification of vacuum evaporation method of ZnS thin films on semiconducting (Si, SiC) and isolating (glass, quartz) substrates. Some peculiarities of structural and electrical properties of these films are noted.

**ÕHUKESTE ZnS-KILEDE VALMISTAMINE  
MITMESUGUSTEL ALUSTEL KVAASISULETUD AURUSTAMISRUUMI  
MEETODIL**

**K.-S.Rebane, A.Smirnov**

**R e s ü m e e**

Lühitestes kirjeldatakse vaakuumaurustusmeetodi modifikatsiooni õhukeste ZnS-kilede saamiseks pooljuhtivatel (Si, SiC) ja isoleeralustel (klaas, kvarts). On ära märgitud saadud kilede elektriliste ja struktuuromaduste mõned erijooned.

# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГАЗАЦИИ ПОРОШКА $ZnS$ "ДЛЯ ЛОМИНОФОРОВ"

Х.Р.Тхип

Исследована дегазация порошка  $ZnS$  "для ломинифоров" при помощи квадрупольного масс-спектрометра КМ-1. Установлено, что из  $ZnS$  в интервале температур  $40^{\circ}C - 250^{\circ}C$  выделяются пары воды. В интервале температур  $160^{\circ}C - 550^{\circ}C$  выделяются  $SO$ ,  $SO_2$  и  $S_2$ , которые имеются в порошке как производственные остатки.

## В в е д е н и е

При напылении тонких пленок необходимо знать факторы, влияющие на образование и структуру пленок. В литературе можно найти сведения о составе остаточных газов в различных вакуумных системах, влияние нагревания системы и материала конструкции [ 1,2,3 ] .

В настоящей работе исследовано влияние дегазации порошка  $ZnS$  "для ломинифоров" на состав остаточных газов (ОГ) в вакуумной установке, описанной в [ 4 ] .

### Методика исследования изменения состава ОГ

Изменение состава ОГ графически можно представить следующим образом:

- 1) изменение парциального давления (ПД) во времени;
- 2) изменение процентного содержания ОГ во времени;
- 3) ПД как функция от общего давления (ОД).

Используя первый способ, трудно определить, какой газ выделяется, какой поглощается, так как кривые изменения парциальных давлений ОГ похожи на кривые изменения ОД. При втором способе положение яснее, но все-таки анализ изменения состава ОГ не характеризует положение в системе так явно, как при третьем способе. Причина в том, что иногда

важно знать изменения компонент, которых довольно мало (менее 1%). На графиках изменения этих компонент мало заметны.

При третьем способе ОД выражается прямой с подъемом  $I$  (угол  $45^\circ$ ). Если график какой-то компоненты ОД имеет подъем больше  $I$ , то это указывает на выделение данной компоненты, и наоборот - подъем менее  $I$  указывает на откачивание (см.рис.1). Кроме того, можно оценить скорость выделения и откачивания.

### Дегазация порошка $ZnS$ "для деминофоров"

$ZnS$  в виде таблетки помещался в кварцевый тигель, нагревание проводилось вольфрамовым нагревателем. Температуру изменяли медленно, изменения в составе ОД фиксировались масс-спектрометром КМ-1. Масс-спектры сняты через три минуты. Чувствительность масс-спектрометра  $3 \cdot 10^{-10}$  мм рт.ст., эффективность  $3,34 \cdot 10^{12}$  мВ /мм рт.ст.

Температуру изменяли от  $20^\circ\text{C}$  до  $600^\circ\text{C}$ . Чтобы предотвратить газовыделение из деталей нержавеющей стали, исследование происходило следующим образом:

- 1) 1 - нагревание от  $20^\circ\text{C}$  до  $210^\circ\text{C}$  в течение 2 часов,
- 2) остывание,
- 3) 2 - нагревание от  $210^\circ\text{C}$  до  $370^\circ\text{C}$  в течение 70 минут,
- 4) остывание,
- 5) 3 - нагревание от  $370^\circ\text{C}$  до  $460^\circ\text{C}$  в течение 40 минут,
- 6) остывание,
- 7) 4 - нагревание от  $460^\circ\text{C}$  до  $540^\circ\text{C}$  в течение 30 минут,
- 8) остывание,
- 9) 5 - нагревание от  $540^\circ\text{C}$  до  $600^\circ\text{C}$  в течение 20 минут.

Газовыделение при 1 цикле нагревания изображено на рис.1. Под вниманием были все основные компоненты ОД:  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{N}_2 + \text{CO}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ . Новых компонент не появилось. Из рис.1 можно сделать вывод, что сразу при подаче напряжения на нагреватель начинается выделение паров воды (подъем  $\sim 1,7$ ). По мере увеличения температуры выделение паров воды уменьшается.

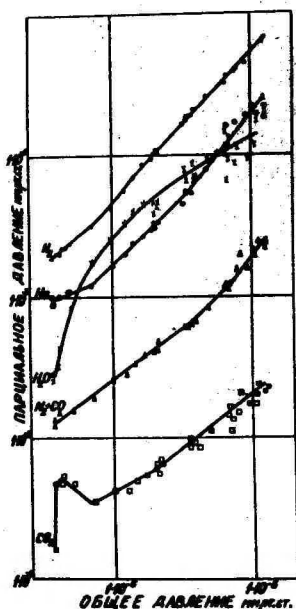


Рис.1.

Зависимость парциальных давлений ОГ при I-вом цикле нагревания.

Кривая  $\text{CO}_2$  имеет некоторую особенность. При подаче напряжения на нагреватель с него сразу же выделяется  $\text{CO}_2$ . Этот процесс заканчивается быстро и дальше идет кривая с подъемом I. Остальные компоненты ОГ не имеют особенностей в интервале температур от  $20^\circ\text{C}$  до  $210^\circ\text{C}$ .

При дальнейших повышениях температур обращали внимание на  $\text{H}_2\text{O}$  и новые линии в масс-спектре с массовыми числами 48 и 64 (рис.2). Происходило выделение  $\text{CO} + \text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$ , но это за счет нагревателя и тигля [ I ]. Остальные компоненты ОГ нас не интересовали, поскольку они являлись фоновыми.

На рис.2 видно, что на всех графиках ход кривых  $\text{SO}_2 + \text{S}_2$  и  $\text{SO}$  одинакового характера\*. Зная масс-спектр дву-

\* На графиках пунктирной линией показано изменение  $\text{Pd}$  какой-либо компоненты, сплошной линией - тенденция изменения  $\text{Pd}$ .

оксида серы, можно сказать, что в порошке  $ZnS$  существует кроме  $SO_2$  еще и  $SO$  [ 5 ]. В масс-спектре  $SO_2$  интенсивности линий 64 и 48 относятся как 2:1, при дегазации это же самое отношение 6:5. В масс-спектре серы линия 48 очень малой интенсивности (отношение 100:1). При дегазации электролитиминаторов (ЭЛ-510, ЭЛ-516, ЭЛ-525 и др.) линия 48 отсутствует. Остается единственный вывод, в  $ZnS$  существует  $SO$ .

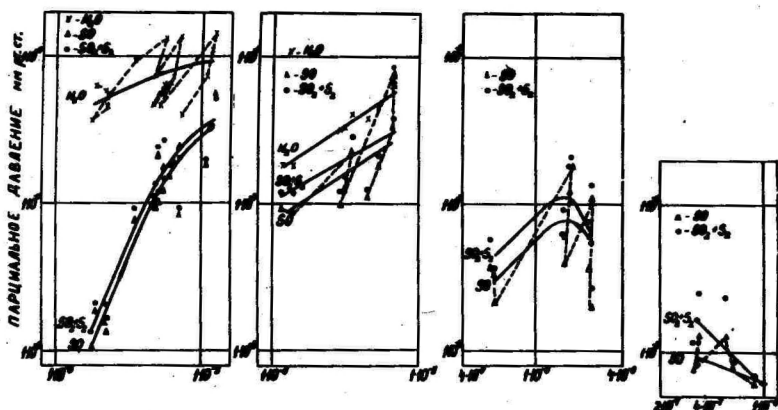
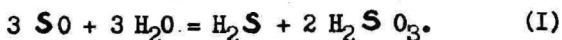


Рис. 2. Зависимость парциальных давлений  $H_2O$ ,  $SO$  и  $SO_2+S_2$  при 2-ом, 3-ем, 4-ом и 5-ом циклах нагревания.

Моноксид серы хорошо растворяется в воде:



В свободном состоянии соединение  $H_2SO_3$  не известно, так как оно распадается на  $H_2O$  и  $SO_2$  [ 6 ]. Значит, если проходит реакция (I), то в системе должен быть и сероводород, на наличие которого указывает линия 34. В масс-спектре серы при температуре  $160^\circ C$  интенсивности линий 32 и 34

относятся как 8:1. В масс-спектре при дегазации  $ZnS$  это отношение составляет 3:2. Можно сделать вывод, что линия 34 доказывает наличие сероводорода в данном случае.

Выше сказано, что в порошке  $ZnS$  присутствует  $SO_2$  и  $SO$ . Кроме них в порошке имеется и сера. Отношение интенсивностей линий 64 и 32 как 2:1. В спектре  $SO_2$  это отношение 10:1. О наличии свободной серы говорит тот факт, что  $H_2S$  хорошо растворяется в воде [ 6 ] .



При этом следует отметить, что реакции (1) и (2) могут проходить не только в вакуумной системе, но и при хранении за счет влаги.

Из рис.2 видно, что сильное выделение  $SO$ ,  $SO_2$  и  $S_2$  происходит до температуры  $500^{\circ}C$ . Рис.2 г показывает, что  $SO$ ,  $SO_2$  и  $S_2$  в основном выделились.

На рис.2 а и б показано изменение ПД паров воды. Из рис.2 а видно, что при изменении температуры резко увеличится ПД паров воды, в дальнейшем пары воды быстро откачиваются. Сплошная кривая указывает на то, что пары воды в основном выделились. На рис.2 б подъем кривой  $H_2O$  увеличился. Причиной является нагревание окружающих деталей из нержавеющей стали, поскольку температура таблетки  $350^{\circ}C$ , а температура нагревателя немного больше.

## В ы в о д ы

1. Из приведенных результатов в первую очередь обращает внимание различие масс-спектров дегазации порошка  $ZnS$  "для люминофоров" и электролюминофоров (ЭЛ-510, ЭЛ-516, ЭЛ-525 и др.). В порошке  $ZnS$  существует  $SO$ ,  $SO_2$  и  $S_2$ , а в электролюминофорах этих компонент нет.

2. Выделение паров воды начинается сразу после включения нагревателя и длится до температуры  $200-250^{\circ}C$ . При этом надо отметить, что перед дегазацией порошок нагревается на воздухе до  $150^{\circ}C$  и хранится в эксикаторе.

3. Выделение  $SO$ ,  $SO_2$  и  $S_2$  начинается при температуре  $160-180^\circ C$  и длится до температуры  $500-550^\circ C$ . При этом наблюдается сильное выделение в интервале температур  $200-400^\circ C$ .

4. Вследствие дегазации вес таблетки уменьшается примерно на 5%.

В заключение следует отметить, что приведенные данные следует рассматривать как сугубо ориентировочные, поскольку они зависят от многих факторов, определяемых особенностями работы каждой индивидуальной установки.

#### Литература

1. Касуэли Х.Д. В кн.: „Физика тонких пленок“, Т.1, М., 1967, с.13.
2. Marlund I., Danielsson H., Vacuum, 16, 7, 365, 1966.
3. Бейли Дж.Р. В кн.: „Остаточные газы в электронных лампах“, М., 1967, с.69.
4. Тийп Х.Р. Уч.зап. Тартуского ун-та, вып.346, 1975, с.98.
5. Souchet R., Sarrau J., Valderner G., ЭИ "Вакуумная техника", 8, 1. 1973.
6. Реми Г. Курс неорганической химии, Т.1, М., 1963, с.768

MASS-SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF OUTGASSING  
OF POWDERED ZnS "FOR LUMINOPHORS"

H.Tipp

S u m m a r y

Mass-spectrometric investigation of the outgassing process of powdered ZnS "for luminophor" is carried out in this paper. It is established that water vapour (temperature range  $40^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$ ) and  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}_2$  (temperature range  $160^{\circ}\text{C} - 550^{\circ}\text{C}$ ) are separated by heating. The weight of a tablet is reduced by about 5 per cent during outgassing.

PULBRI ZnS<sup>\*</sup>LUMINOFOORIDE JACKS<sup>\*</sup>  
DEGASEERIMISE MASS-SPEKTROMETRIILINE UURIMUS

H.Tipp

R e s ü m e e

Käesolevas töös on uuritud pulbri ZnS<sup>\*</sup>luminofooride jacks<sup>\*</sup> degaseerumist. On kindlaks tehtud, et pulbri kuumutamisel eralduvad veeaur (temperatuurivahemikul 40° C - 250° C) ja SO, SO<sub>2</sub> ja S<sub>2</sub> (temperatuurivahemikul 160° C - 550° C). Degaseerimise tulemusena tableti kaal vähenes umbes 5%.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛООВОГО ДВИЖЕНИЯ НА ТЕПЛО- ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗАЦИИ ЭЛК

В.И.Барановский, В.Е.Дугинов, С.В.Низник,  
И.М.Дубовицкая, В.П.Дущенко

Экспериментально исследованы тепловые зависимости удельной теплоемкости ( $C_p$ ) и коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) для наполненных эпоксидных смол (ЭС).

Исследование эпоксидных компаундов в качестве герметиков для электротехнических и электронных схем, работающих в различных тепловых режимах, предъявляет особые требования к этим материалам, с точки зрения их тепловых и диэлектрических свойств. Эти свойства обусловлены специфичностью теплового движения в эпоксидных компаундах. Характерным для теплового молекулярного движения в полимерах является наличие множества одновременно идущих процессов с весьма различными скоростями [ 1 ] .

Сведения о характере теплового молекулярного движения в полимерах могут быть получены различными методами исследования. Особенно большие возможности при изучении теплового молекулярного движения в полимерах имеют методы теплофизических измерений удельной теплоемкости ( $C_p$ ), коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ). Измерения тепловых зависимостей этих величин позволяет наиболее полно судить об интенсивности теплового движения макромолекул и их частей. В дополнение к теплофизическим методам измерение температурных и частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) позволяет делать заключения о проявлении подвижности сегментов основной цепи, а также боковых групп, радикалов и ответвлений.

Такая возможность обусловлена тем, что проявление подвижности соответствующих кинетических единиц вызывает до-

полнительную диссипацию энергии электрического поля в образце полимера. А это выражается в появлении соответствующих максимумов на зависимости  $\operatorname{tg} \delta = f(t)$  и  $\epsilon' = f(t)$ .

Исследуемые композиции готовились на основе эпоксидной смолы ЭД-11, которая имела молекулярную массу 1080 и количество эпоксидных групп 8,74.

В качестве отвердителей использовался фталевый ангидрид (ФА), а для композиций холодного отверждения — полиэтилениполиамин (ПЭПА). В качестве наполнителя был использован кварц молотый (ГОСТ 9077-59), некоторые физико-химические свойства которого приведены в таблице I.

Таблица I

Физико-химические свойства молотого кварца

№ п/п	С в о й с т в а	Количе- ство
1.	Содержание кремнезема не менее	98%
2.	Содержание железа металлического	0,05%
3.	Реакция водной вытяжки	—
4.	Содержание влаги не более	2%
5.	Плотность г/см <sup>3</sup>	2,65
6.	Теплопроводность, $\frac{\text{Вт}}{\text{м} \times \text{К}}$ (при 343 К)	9,3
7.	Удельная теплоемкость, $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \times \text{К}}$	741,6
8.	Температура плавления, К	1773
9.	диэлектрическая проницаемость ( $f = 1,6 \times 10^6$ Гц )	114,6 4,45

Основными показателями, по которым определялись зависимости свойств от концентрации введенного отвердителя, были: температура стеклования, определенная из температурной зависимости теплоемкости; величина диэлектрических потерь в максимуме, взятая из температурной зависимости фактора потерь и данные по микротвердости.

Из рис. 1-3 видно, что  $T_c$  и микротвердость в зависимости от количества отвердителя в системе проходит через свое максимальное значение приблизительно при 24 весовых частях

(в.ч.). На зависимости максимума фактора диэлектрических потерь, начиная с этой концентрации, наблюдается резкий рост. Такой характер вышеупомянутой зависимости можно объяснить тем, что начиная с некоторых концентраций введенного отвердителя в системе присутствует его непрореагированный остаток, который оказывает пластифицирующее действие. Это и способствует уменьшению  $T_c$  и микротвердости и резкому возрастанию потерь. Таким образом, оптимальные механические и диэлектрические свойства отвержденной эпоксидной смолы ЭД-1 наблюдались при концентрации 24 в.ч. ФА на 100 в.ч. эпоксидной смолы. Подготовка наполнителя заключалась в следующем. Кварцевый песок, предварительно очищенный от примесей, прокаливался в муфельной печи 10 часов при 773 К. После охлаждения его заливали на несколько суток соляной кислотой. Такой обработке песок подвергался для очистки его от органических примесей. После пребывания в кислоте песок промывали дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлор. После сушки его мололи в фарфоровой ступке. В качестве наполнителя была взята фракция песка, включающая в себя частицы размеров от  $5 \times 10^{-3}$  мм до  $45 \times 10^{-3}$  мм (рис. 4), которая была выделена методом седиментационного анализа.

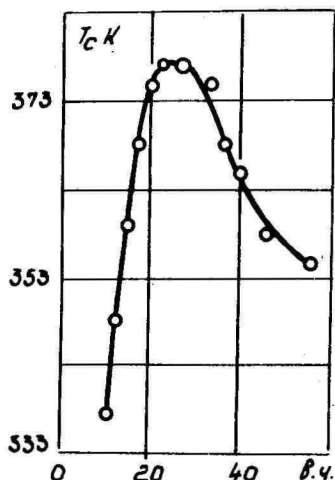


Рис. 1.

Зависимость температуры стеклования  $T_c$  для ЭС ЭД-1 от концентрации введенного ФА.

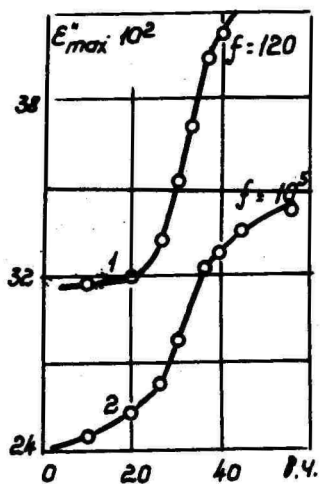


Рис. 3.

Зависимость микротвердости для ЭС ЭД-Л от концентрации введенного ФА (данные сняты при нагрузке 20 грамм).

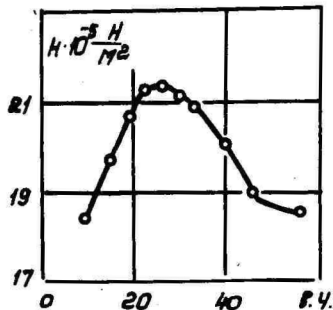


Рис. 2.

Зависимость максимального значения фактора потерь  $\epsilon''$  для ЭС ЭД-Л от концентрации введенного ФА.

Подготовка связующего заключалась в сушке последнего и удалении из него газовых включений. Для этого разогретье до  $140^{\circ}$  смолы, вакуумировались до прекращения выделения газовых пузырей в течение 3-4 часов.

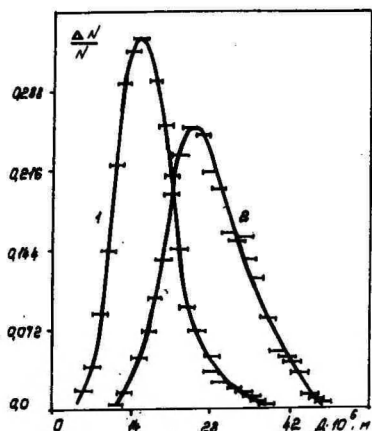


Рис. 4.

Распределение частиц кварцевого песка по размерам: 1 — минимальные размеры по диаметру, 2 — максимальные размеры по диаметру.

Высушенный при  $413\text{ K}$  наполнитель совмещался с разогретой до этой температуры смолой при непрерывном перемешивании в вакуумном шкафу. Уменьшение таким образом вязкости связующего способствовало полному смачиванию полимером частиц наполнителя, равномерному распределению его в объеме без образования агрегатов из частиц.

Расплавленный и разогретый до температуры  $413\text{ K}$  ангидрид фталевой кислоты вводился в композицию, находящуюся при той же температуре. Совмещение смол с отвердителем производилось также при тщательном перемешивании, но без вакуумирования, чтобы избежать улетучиваемости отвердителя.

Достигалось равномерное распределение наполнителя и отвердителя в системе. Затем композиция разливалась, в разогретые до  $418\text{ K}$  алюминиевые формы разового пользования.

Исследование свойств полученных образцов проводилось примерно после месячной выдержки.

Коэффициент теплопроводности определялся с помощью методики, разработанной на основе теории регулярного режима второго рода [ 2 ]. Для измерения удельной теплоемкости ( $C_p$ ) был использован метод теплового анализа [ 3 ].

Для определения температурно-частотных зависимостей электрических свойств полимеров использовалась установка, позволяющая в комплекте с другими серийными приборами проводить одновременно частотно-температурное определение диэлектрических свойств, нескольких образцов или в газовой среде или в вакууме [ 4 ].

На рис.5 представлены зависимости удельной теплоемкости от температуры  $C_p(T)$  для исследуемых композиций. Эти зависимости характеризуются скачком удельной теплоемкости ( $\Delta C_p$ ). Поскольку процесс нагревания изменяет лишь среднюю вероятность перегруппировки полимерных цепей, то это резкое увеличение  $C_p$  происходит не при одной какой-то температуре, но в некотором интервале температур  $T_c$ , положение которого зависит от скорости нагрева [ 5 ].

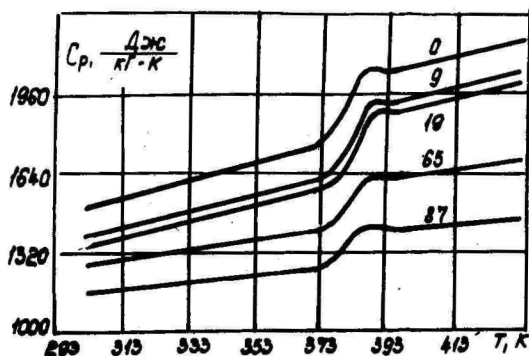


Рис.5. Температурно-концентрационные зависимости  $C_p$  для систем ЭДД+песок (цифры у кривых - весовая часть наполнителя).

Скачок теплоемкости  $\Delta C_p$  можно интерпретировать как своего рода потенциальный барьер расстекловывания, который характеризует энергетическое отличие стеклообразного и высокоэластического состояний полимера и зависит от числа макромолекул, принимающих участие в кооперативном процессе перехода из одного состояния в другое, а также от степени интенсивности внутримолекулярных движений в этих состояниях [ 6 ] .

Измерения зависимости  $C_p(T)$  для ненаполненной эпоксидной смолы показали, что среднее значение величины скачка  $\Delta C_p$  равно 318 Дж/кг·К.

Вундерлих на основании теории свободного объема [ 8 ] показал, что величина скачка теплоемкости при стекловании  $\Delta C_p$  в расчете на один моль минимальных структурных элементов, принимающих участие в переходе, равна 11,3 Дж/моль·К. Величину  $C_p$  можно рассчитать по формуле

$$\Delta C_p' = \bar{M} \Delta C_p, \text{ где}$$

$\bar{M}$  — средний молекулярный вес структурного элемента, участвующего в переходе;

$\Delta C_p$  — измеряемый в эксперименте скачок теплоемкости. Для используемой нами эпоксидной смолы, величина  $\bar{M} = 34,9$ . Скачок теплоемкости рассчитанный по вышеприведенной формуле равен 11,1 Дж/моль·К. Это значение хорошо согласуется с результатом, полученным в [ 7 ] .

Нагревание смолы выше  $T_c$  еще в большей степени интенсифицирует внутримолекулярную подвижность, что способствует дальнейшему освобождению цепей макромолекул и возможности занимать ими энергетически наиболее выгодные положения, т.е. в высокоэластическом состоянии происходит дальнейшая перестройка ближнего порядка, связанная с дополнительным поглощением тепла. Поэтому в аморфных полимерах теплоемкость после интервала расстекловывания сохраняет повышенные значения [ 5 ] .

Введение наполнителя существенным образом сказывается на величине  $C_p$  композиций эпоксидной смолы. С увеличением концентрации наполнителя (рис.5)  $C_p$  систем уменьшается как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состояниях.

Этот факт обусловлен, во-первых, вкладом в теплоемкость композиции теплоемкости наполнителя, которая значительно ниже теплоемкости смолы, и во-вторых, изменяющейся структурой смолы и в связи с этим изменившимся молекулярным движением.

Анализ теплоемкости полимерной матрицы показал, что увеличение концентрации наполнителя приводит к уменьшению значений  $C_p$  эпоксидной смолы. При этом следует иметь в виду, что введение в реакционную смесь частиц твердой фазы, являющихся дефектами в структуре полимера, должно каким-то образом отразиться на эффективности процесса сшивки, т.е. на густоте и гомогенности образующейся пространственной сетки эпоксидной смолы. Поскольку величина  $C_p$  определяется суммарным вкладом всех форм внутримолекулярного движения, то отмеченное понижение значений  $C_p$  смолы в наполненных образцах, по сравнению с ненаполненными, указывает на уменьшение подвижности ее структурных элементов, которое может быть связано либо с взаимодействием макромолекул смолы с поверхностью наполнителя, либо с изменением густоты пространственной сетки и увеличением ее жесткости. В [ 8 ] на основании термодинамического анализа результатов исследования сорбции водяных паров наполненной смолой, было сделано заключение, что введение наполнителей приводит к понижению свободной энергии наполненных систем по сравнению с ненаполненными смолами. Отсюда можно сделать вывод, что понижение свободной энергии обусловлено существованием областей локальной упорядоченности полимера, находящегося вблизи поверхности наполнителя, в которых значение химического потенциала макромолекул ниже, по сравнению с химическим потенциалом макромолекул в объеме.

В [ 9-10 ] методами электронномикроскопического анализа, а также путем изучения теплофизических и механических свойств эпоксидных смол было показано, что вокруг частиц наполнителя происходит образование упорядоченных структур из надмолекулярных образований глобулярного типа, размер которых зависит от количества наполнителя в системе.

Более того, как показано в [ 9-10 ], частицы такого наполнителя как  $SiO_2$  играют роль дополнительных центров каллимеризации.

Таким образом, можно считать, что обнаруженное уменьшение молекулярной подвижности и, как результат этого, уменьшение значений  $C_p$  в эпоксидных композициях обусловлено ограничением подвижности структурных элементов смолы под действием поверхности наполнителя.

На рис.6 представлены результаты исследования влияния кварцевого песка на величину и характер температурно-частотных зависимостей  $tg \delta$ . Уменьшение максимального значения  $tg \delta$  связано с тем, что увеличение количества наполнителя, очевидно, уменьшает концентрацию полярных групп в единице объема.

Зависимость  $E'/T$  (рис.7) объясняется тем, что в стеклообразном состоянии поляризация происходит за счет ориентации полярных групп и смещения электронов. С повышением температуры в движение включаются все большие участки молекул. Это сказывается на росте поляризации и на постепенном возрастании  $E'$ . В интервале перехода смолы из стеклообразного состояния в высокоэластическое величина  $E'$  резко возрастает и далее с повышением температуры проходит через максимум. Рост  $E'$  при переходе смолы из стеклообразного состояния в высокоэластическое объясняется значительным увеличением подвижности структурных элементов полимера и облегчением процесса установления ориентационной

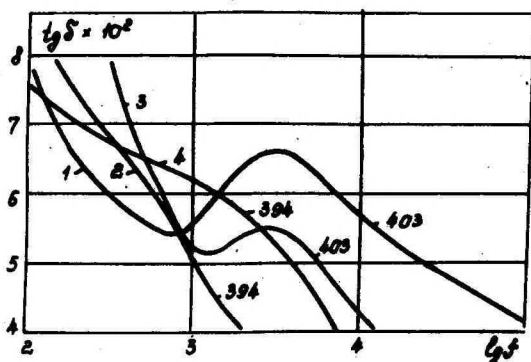


Рис.6. Зависимость  $tg \delta = \varphi(f)$  наполненной ЭС ЭД-I; I, 4 - ненаполненная, 2, 3 - ЭД-I +87 весовых частей песка.

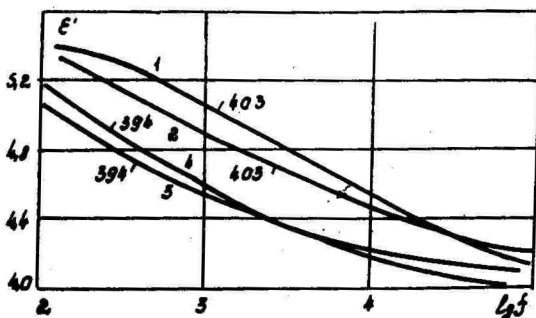


Рис.7. Зависимость  $\epsilon' = \varphi(f)$  наполненной ЭС ЭД-Л: 1 - наполненная, 2, 3 - ЭД-Л + 87 весовых частей песка, 4 - ненаполненная.

поляризации.

Значение  $\epsilon'$  наполненных систем увеличивается по сравнению с  $\epsilon'$  ненаполненных смол.

Введение наполнителя изменяет положение максимумов  $\epsilon'$  на температурной шкале, а именно они сдвигаются в сторону более высоких температур. Это объясняется тем, что в результате ограничивающего действия поверхности наполнителя процессы переориентации диполей под действием поля требуют большего количества энергии, чем в случае отсутствия наполнителей.

Высокоэластическое состояние полимера характеризуется возможностью движения больших участков макромолекул, ее сегментов, а также резким увеличением свободного объема в системе, т.е. образованием большого числа "дырок". Все это должно приводить к интенсивному рассеянию теплового потока и к уменьшению значений теплопроводности при переходе смолы из стеклообразного состояния в высокоэластическое, что в действительности и наблюдается на зависимостях  $\lambda(T)$  (рис.8). Превалирование одной из двух сторон такого двойственного характера влияния подвижности структурных элементов

смола на характер зависимости  $\lambda(T)$  будет зависеть в основном от плотности сшивки и жесткости трехмерной сетки. Введение наполнителя в смолу изменяет условия теплопереноса в них. В этом случае теплопроводность систем будет определяться величиной коэффициентов  $\lambda$  полимера и наполнителя, изменениями в морфологии надмолекулярных структур,

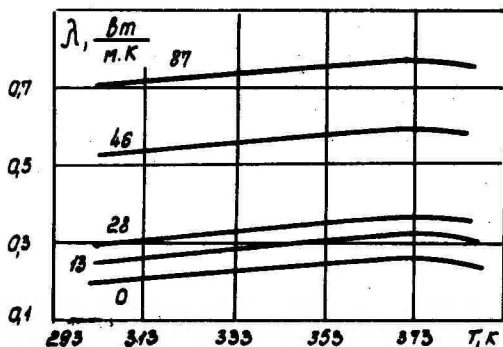


Рис.8. Температурно-концентрационные зависимости коэффициента теплопроводности наполненной песком ЭС ЭД-Л (числа на кривых указывают на концентрацию наполнителя в весовых частях).

величиной контактного термического сопротивления границы раздела фаз, а также целым рядом других сопутствующих факторов [ 2 ]. Как уже отмечалось, на поверхности частиц наполнителя образуются глобулярные надмолекулярные структуры. Большие размеры таких глобулярных структур при малых наполнениях, очевидно, экранируют частицу наполнителя и исключают ее из процесса теплопереноса, а также являются дефектами, рассеивающими тепловой поток. Все это уменьшает роль наполнителя в теплопроводности систем.

Увеличение концентрации наполнителя приводит не только к взаимному перераспределению вкладов в  $\lambda$  систем соответствующих значений  $\lambda$  смолы и наполнителя, но и к неперерыв-

ному изменению молекулярной подвижности в полимере, а также величины контактного термического сопротивления в соответствии с изменениями размеров и числа надмолекулярных структур на поверхности наполнителя.

Таким образом можно заключить, что вероятной причиной уменьшения коэффициента теплопроводности наполненных эпоксидных смол является изменение молекулярного движения под действием наполнителей.

#### Литература

1. Каргин В.А., Сломинский Г.Д. Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., Химия 1967.
2. Барановский В.М. Автореф. канд. дисс. Киев, 1970.
3. Барский Ю.П. Труды НИИ Стройкерамики, Вып. 8, 143, 1958; вып. 17, 79, 1961; вып. 18, 126, 1961; вып. 20, 99, 1962.
4. Краснобаевский Ю.Н., Луценко В.П., Барановский В.М. В сб.: „Машины и приборы для испытания материалов.“ М., Металлургия, 1971.
5. Кобеко П.П. Аморфные вещества. Изд. АН СССР, 1952.
6. Warfield R.W., Petree M.C., Donovan P., J. Appl. Chem., 10, 429, 1960.
7. Вундерлик Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров, М., Мир, 1972.
8. Kwei T.K., J. Polym. Sci., N3, 3229, 1965.
9. Зубов П.И., Сухарева Л.А., Воронков В.А., Механика полимеров, № 3, 507, 1967.
10. Сухарева Л.А., Воронков В.А., Зубов П.И., ВМС, № 2, 407, 1969.

INVESTIGATION OF THE THERMAL MOTION OF THE  
THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF COMPOUNDS APPLICABLE  
FOR PROTECTING OF ELECTROLUMINESCENT CAPACITORS

V. Baranovski, V. Duginov, S. Niznik, I. Dubovitskaya,  
V. Dushchenko

S u m m a r y

Temperature dependences of specific heat  $C_p$  and the coefficient of the thermal conductivity for epoxy resins with filling matter has been studied in this paper.

Measuring the temperature dependence of these constants permits to judge of the intensity of thermal motion of macromolecules and their parts.

SOOJUSLIKU LIIKUMISE MÕJU UURIMINE ELK HERMETISEERIMISEKS  
KASUTATAVATE EPOKSÜÜDKOMPAUNDIDE TERMOFÜÜSIKALISTELE  
OMADUSTELE

V. Baranovski, V. Duginov, S. Niznik, I. Duboyitskaja, V. Duštšenko

R e s ü m e e

Eksperimentaalselt on leitud erisoojuse ( $C_p$ ) ja soojusjuhtivuse ( $\lambda$ ) koefitsiendi sõltuvused temperatuurist täiteainega epoksüüdvaikude jaoks. Nende suuruste temperatuurilise sõltuvuse mõõtmine võimaldab täielikumalt otsustada makromolekulide ja nende osade soojusliku liikumise intensiivsuse üle.

## АНАЛИЗ ТЕПЛОВЫХ СВЯЗЕЙ В ГИБРИДНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМАХ И ЭЛК

И.М.Дубовицкая, Е.Д. Кожевникова

В статье рассматривается применение переменной составляющей теплового поля для учета тепловых связей между элементами на подложке. Для анализа использована двумерная тепловая модель с граничными условиями третьего рода.

К топологии ЭЛК обычно предъявляется требование минимальных тепловых связей. Аналогичные требования предъявляются и к топологии интегральных схем (ИС), например, требование равенства температуры функциональных элементов в дифференциальных усилителях. При машинном проектировании должен быть введен тепловой критерий при размещении элементов на подложке. Расчет температуры отдельных элементов с учетом влияния соседних элементов может быть проведен различными способами, однако эти расчеты констатируют распределение температуры в разработанной топологии. Более рациональным является применение таких тепловых критериев, которые уже при размещении элементов обеспечили бы необходимый минимум тепловых связей. В таком случае задачей конструирования аппаратуры в микроэлектронике будет лишь обеспечение отвода тепла от корпуса ИС.

Увеличение количества элементов на подложке усиливает взаимное влияние и усложняет тепловые расчеты. Поэтому необходимы некоторые упрощения, обеспечивающие, однако, достаточную точность результатов. Принятое у некоторых авторов [ 2,3 ] разделение теплового поля по уровню на постоянную и переменную составляющие может быть использовано для определения взаимного влияния источников тепла в ИС. Постоянная составляющая характеризует уровень температуры, одинаковый для всей площади подложки, переменная — локальные перегревы, вызванные отдельными источниками тепла.

Если в конструкции гибридной ИС можно допустить отсутствие градиента температуры по толщине подложки, то для

анализа можно воспользоваться распределением температуры диска, приведенном в [ I ] .

При этом рельеф поля определяется некоторой безразмерной функцией  $\varphi\left(\frac{z}{z_0}, \frac{z_0}{z_0}, Bi\right)$

$$\varphi = \frac{L_0}{\pi \gamma z_0} \cdot \frac{I_0(\gamma) \cdot K_0(\gamma \frac{z}{z_0}) + K_1(\gamma) I_0(\gamma \frac{z}{z_0})}{I_1(\gamma) \cdot K_1(\gamma \frac{z_0}{z_0}) - K_1(\gamma) I_1(\gamma \frac{z_0}{z_0})}, \quad (I)$$

где  $I_0$  и  $I_1$  - функции Бесселя нулевого и первого порядков мнимого аргумента;

$K_0$  и  $K_1$  - функции Макдональда нулевого и первого порядков;

$\frac{z_0}{z_0}$  - относительный размер источника тепла;

$Bi$  - критерий Био.

Распределение перегрева диска над окружающей средой определяется из выражения:

$$\theta = \frac{\rho}{2\delta\lambda} \varphi\left(\frac{z}{z_0}, \frac{z_0}{z_0}, Bi\right), \quad (2)$$

где  $\rho$  - тепловая мощность источника,

$\delta$  - толщина диска,

$\lambda$  - коэффициент теплопроводности материала диска.

Анализ показывает, что в пределах значений этих параметров соответствующих гибридным ИС, функция  $\varphi\left(\frac{z}{z_0}, \frac{z_0}{z_0}, Bi\right)$  может быть представлена в виде двух составляющих: переменной  $\Delta\varphi$  и постоянной  $\varphi_0$ , причем относительное расстояние от источника тепла  $\frac{z}{z_0}$  является аргументом лишь переменной составляющей.

$$\varphi\left(\frac{z}{z_0}, \frac{z_0}{z_0}, Bi\right) = \varphi_0(Bi) + \Delta\varphi\left(\frac{z}{z_0}, \frac{z_0}{z_0}\right). \quad (3)$$

Поэтому влияние источников тепла друг на друга может быть определено составляющей  $\Delta\varphi\left(\frac{z}{z_0}, \frac{z_0}{z_0}\right)$ . На рис. I приведен график этой функции, построенной для значений  $\frac{z_0}{z_0} \geq 0.01$ . При определении влияния рассматриваемого источника тепла

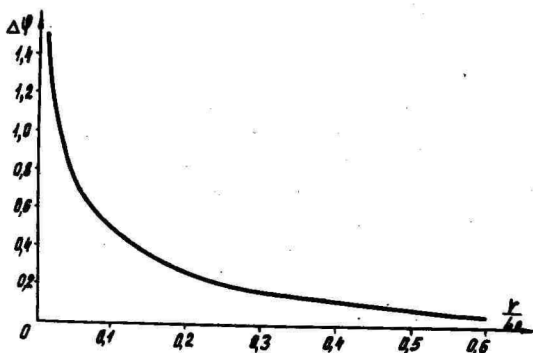


Рис. I. Зависимость переменной составляющей от расстояния до источника тепла.

на остальные элементы можно ограничиться областью, в которой влияние не превышает некоторый фиксированный уровень. Например, задаваясь уровнем влияния

$$\frac{\Delta\theta_{\text{эл}}}{\Delta\theta_{\text{max}}} = \frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_{\text{max}}} = 0,2 \quad ,$$

получим относительный радиус влияния  $\frac{r}{L_0} = 0,18 \Delta\theta_{\text{эл}}$  - перегрев в точке  $\frac{r}{L_0}$ ,  $\Delta\theta_{\text{max}}$  - перегрев в точке  $\frac{r_0}{L_0}$  рассматриваемого источника тепла. Любой элемент расположенный вне области радиусом  $\frac{r}{L_0} = 0,18$  имеет перегрев

$$\Delta\theta < 0,2 \Delta\theta_{\text{max}} \quad .$$

Более удобным показателем, однако, является абсолютная величина локального перегрева в заданной точке.

$$\Delta\theta_{\text{эл}} = \frac{2mP}{\lambda\delta} \Delta\varphi \quad , \quad (4)$$

где  $m$  - коэффициент, учитывающий расположение источника тепла на подложке.

Эта величина также может быть определена из рис.1. Если же целью работы является расположение элементов на подложке таким образом, чтобы перегрев от соседних элементов не превышал допустимую величину, то имеет смысл представить (4) в виде зависимости  $\frac{r}{\lambda_0} = f\left(\frac{2mP}{\lambda_0}\right)$  для фиксированных значениях  $\Delta\theta_{эл}$  (рис.2). Приведенные кривые позволяют по известной мощности теплового источника и его расположению на подложке определить радиус области, где вызванный источником перегрев превышает заданный.

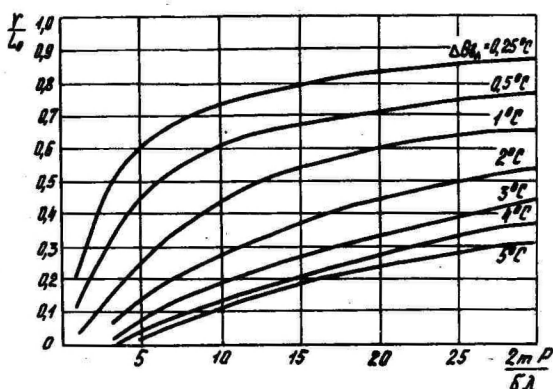


Рис.2. Зависимость радиуса влияния от температурного критерия.

Величина  $\Delta\theta_{эл}$  задается из условий допустимого перегрева элемента, размещаемого на подложке. Если этот элемент имеет собственный перегрев  $\Delta\theta$ , а допустимый перегрев  $\theta_{доп}$ , то перегрев от соседних элементов можно определить как разность

$$\Delta\theta_{эл} = \theta_{доп} + \Delta\theta - \theta_0,$$

где  $\theta_0$  — постоянная составляющая температурного поля, зависящая от полного тепловыделения в ИС. Таким образом, проведенный анализ позволяет обеспечить заданный уровень тепловых связей между элементами при проектировании топологии гибридной ИС и ЭЛК.

## Литература

1. Дульнев Г.Н. Теплообмен в радиоэлектронных устройствах, ГЭИ, 1963.
2. Закс Д.И. Основы расчета стационарного температурного поля твердых схем. В сб.: „Физико-технологические вопросы кибернетики“, вып.2. Киев, 1967.
3. Кожевникова Е.Д. Метод расчета стационарного температурного поля пленочных микросхем. Известия ЛЭТИ, № 82, 1969.

**ANALYSIS OF THERMAL COUPLING IN HYBRID-INTEGRAL  
SCHEMES AND ELECTROLUMINESCENT CAPACITORS**

**I. Dubovitskaya, E. Kozevnikova**

**S u m m a r y**

The paper deals with possibility of using of the alternating component of thermal field for determination of thermal coupling of elements on substrate.

A two-dimension thermal model with third range boundary conditions is used for the analysis.

HÜBRIIDSETE INTEGRAALSKEEMIDE JA  
ELK-de SOOJUSLIKE SEOSTE ANALÜÜS

I.Dubovitskaja, E.Koževnikova

R e s ü m e e

Artiklis vaadeldakse soojusvälja vahelduvkomponendi kasutamise võimalust elementide soojuslike seoste määramiseks aluspleadil. Analüüsiks kasutatakse kahemõõtmelist kolmandat järku ääretingimustega soojusmudelit.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Б о л т а к с Б.И. Процессы диффузии в полупроводниках и деградация (старение) полупроводниковых структур.....	3
B o l t a k s B. Diffusion Processes in Semiconductors and Degradation (Ageing) of Semiconductor Structures. Summary.....	20
B o l t a k s B. Difusiooniprotsessid pooljuhtides ja pooljuhtstruktuuride degradatsioon (vananemine). Resümee.....	21
В л а с е н к о Н.А. О механизме старения электролюминесцирующих пленок сульфида цинка и путях повышения их долговечности.....	22
V l a s e n k o N. On the Mechanism of Ageing of Electroluminescent Zinc Sulphide Thin Films and Some Methods of Raising Their Stability. Summary.....	51
V l a s s e n k o N. Elektroluminestseerivate tsinksulfiidkilede vananemise mehhanismist ja nende tõõkindluse tõstmise meetodeist. Resümee.....	52
В е р е в к и н Ю.Н. Процессы старения в электролюминофорах $ZnS-Cu$ .....	53
V e r y o v k i n Y. Ageing Processes in ZnS-Cu Electroluminophors. Summary.....	84
V e r j o v k i n J. Vananemisprotsessid ZnS-Cu elektroluminofoorides. Resümee.....	85
Р е б а н е К.-С.К. Активная поверхность твердых тел и электролюминесценция.....	86
R e b a n e K.-S. The Active Surface and the Electroluminescence. Summary.....	95
R e b a n e K.-S. Tahkete kehade aktiivne pind ja elektroluminestents. Resümee.....	96
М а т и з е н Л.Д., Т а л ь в и с т е Э.К., Таммик А.А. Некоторые характеристики старения электролюминофоров с повышенной стабильностью.....	97

M a t i s e n L., T a l v i s t e E., T a m m i k A. Some Ageing Characteris- tics of Electroluminophers with Improved Stability. Summary.....	110
M a t i s e n L., T a l v i s t e E., T a m m i k A. Parandatud stabiilsusega elektroluminofooride mõningad vananemis- karakteristikud. Resümee .....	111
Д у б и н а Л.Ф., М а т и з е н Л.Д., С о щ и н Н.П., Т а л ь в и с т е Э.К., Т а м м и к А.А. Повышение яркости свече- ния электролюминофоров, модифицированных редкоземельными элементами.....	112
D u b i n a L., M a t i s e n L., S o s h c h i n N., T a l v i s t e E., T a m m i k A. Enhancement of Brightness of Electroluminophers Modified with Rare-Earth Elements. Summary .....	120
D u b i n a L., M a t i s e n L., S o ſ t ſ i n N., T a l v i s t e E., T a m m i k A. Haruldaste muldmetallidega modifitseeritud elektroluminofooride hele- duse kasv. Resümee .....	121
К р а в ц о в А.Е., Р е з н и к о в М.А., Н и з н и к С.З., П е р е б и н о с Н.Ф., П е р м я к о в В.В., Д у б о в и ц к а я И.М. Исследование качества электролюминоес- центных панелей методом электротопографи- ческого контроля.....	122
К р а в т с о в А., Р е з н и к о в М., Н и з н и к С., П е р е б и н о с Н., П е р м я к о в В., Д у б о в и т с к а - я И. Investigation of Quality of Electro- luminescent Panels by Electrotopographical Testing Method. Summary.....	132
К р а в т с о в А., Р е з н и к о в М., Н и з - н и к С., П е р е б и н о с с Н., П е р м - я к о в В., Д у б о в и т с к а я И.	

<b>Elektroluminestsentspaneelide kvaliteedi uurimine elektrotopograafilise kontrolli meetodil. Resümee</b>		133
С а л у с Т.К., Со щ и н Н.П., Т а л ь в и с т е Э.К., Т а м м и к А.А., Т и г а н е И.Ф. Некоторые свойства гетеропереходов $p$ -Si-ZnS,....		134
S a l u s T., S o s h c h i n N., T a l v i s - t e E., T a m m i k A., T i g a n e I. Some Properties of $p$ -Si-Zns Heterojunctions. Summary....		148
S a l u s T., S o ſ t ſ i n N., T a l v i s t e E., T a m m i k A., T i g a n e I. $p$ -Si-ZnS heterosirete mõningad omadused. Resümee .....		149
Р е б а н е К.-С.К., С м и р н о в А.В. Получе- ние пленок ZnS на различных подложках методом квазизамкнутого испарения. ....		150
R e b a n e K.-S., S m i r n o v A. Deposition of ZnS Thin Films on Different Substrates by Quasi-Closed Space Method. Summary .....		153
R e b a n e K.-S., S m i r n o v A. Õnukeste ZnS-kilede valmistamine mitmesugustel alustel kvaasisuletud aurustamisruumi meetodil. Resümee..		154
Т и п п Х.Р. Масс-спектрометрическое исследование дегазации порошка ZnS "для люминофоров".....		155
T i p p H. Mass-Spectrometric Investigation of Out- gassing of Powdered ZnS "for Luminophores". Summary.		161
T i p p H. Pulbri ZnS "luminofooride jaoks" dega- seerimise mass-spektromeetiline uurimus. Resümee		162
Б а р а н о в с к и й В.И., Д у г и н о в В.Е., Н и з н и к С.З., Д у б о в и ц к а я И.М., Д у щ е н к о В.П. Исследование влияния теплового движения на теплофизические свойства эпоксидных компаундов для герметизации ЭЛК..		163
B a r a n o v s k i V., D u g i n o v V., N i z n i k S., D u b o v i t s k a y a I., D u s h c h e n k o V. Investigation of the Thermal Motion of the Thermophysical Pro- perties of Compounds Applicable for Protecting of Electroluminescent Capacitors. Summary .....		175

Baranovski V., Duginov V., Nižnik S., Dubovitskaja I., Duštšenko V. Soojusliku liikumi- se mõju uurimine EIK hermetiseerimiseks kasutatavate epoksüüdikompaundide termofüü- sikalistele omadustele, Resümee .....	176
Дубовицкая И.М., Кожевникова Е.Д. Анализ тепловых связей в гибридных интегральных схемах и ЭЛК.....	177
Dubovitskaja I., Kosevniko- va E. Analysis of Thermal Coupling in Hybrid Integral Schemes and Electrolumi- nescent Capacitors. Summary .....	182
Dubovitskaja I., Koževniko- va E. Hübridsete integraalskeemide ja EIK-de soojuslike seoste analüüs. Resümee.....	183

Процессы диффузии в полупроводниках и деградация (старение) полупроводниковых структур.

Б.И. Болтакс. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 379, Тарту, 1975, с. 3-21.

Дан обзор особенностей диффузионных процессов в полупроводниках: необходимость учета заряда диффундирующих частиц и вакансий, диссоциативный характер диффузии, влияние внутренних электрических полей на процессы миграции ионизованных примесей. Рассматривается влияние внешнего электрического поля на концентрационное распределение и коэффициент диффузии примесных монов в полупроводниках с учетом эффекта увлечения монов свободными носителями. Обсуждается вопрос диффузии примесей в гетеропереходах, влияние на диффузию комплексообразования и облучения жесткими излучениями. Приведены видоизменения уравнений, описывающих диффузию в ряде рассмотренных случаев.

Изложены основные положения кинетики распада пересыщенных твердых полупроводниковых растворов и влияния структурных дефектов на процессы распада.

На основе обзора экспериментальных результатов последних лет по изучению старения полупроводниковых приборов (туннельных и светодиодов) на базе соединений  $A^{III}B^V$  показано, что старение этих приборов обусловлено происходящими в них диффузионными процессами и распадом пересыщенных твердых растворов.

Илл.-7. Библ.-4 назв.

О механизме старения электролюминесцирующих пленок сульфида цинка и путях повышения их долговечности.

Н.А.Власенко. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып. 379, Тарту, 1975, с.22-52.

Дан обзор работ по изучению старения электролюминесцентных (ЭЛ) пленок, выполненных в Институте полупроводников АН УССР. ЭЛ пленки разделяются по характеру старения на две группы. К I группе относятся тонкие ( $\approx 2$  мкм) пленки, в состав которых не входит медь ( $ZnS:Mn$ ;  $ZnSe:Mn$ ;  $ZnS:Mn, Cl$ ;  $ZnS: P39, F$ ); их старение сопровождается частичным разрушением металлического электрода и люминофора вследствие локального пробоя в дефектных местах. Пленки II группы в своем составе имеют  $Cu$  в качестве активатора ( $ZnS:Cu, Cl$ ) или дополнительной примеси ( $ZnS:Mn, Cu$ ;  $ZnS:Eu, Cu$ ). Сюда относятся также пленки  $ZnS:Mn, Cu, Cl$  и гетерогенные структуры типа  $Cu_2S - ZnS:Mn, Cu, Cl$  способные электролюминесцировать и в постоянном поле. На основе анализа данных по изменению электрических, яркостных и спектральных характеристик при старении и зависимости скорости старения от температуры сделан вывод, что старение пленок II группы связано с дрейфом междоузельных ионов меди  $Cu_M^+$  и встраиванием их в вакантные узлы цинковой подрешетки. Приведены соображения о возможностях повышения долговечности ЭЛ пленок.

Илл.-II. Библ.- 41 назв.

Процессы старения в электролиминофорах  
 $ZnS-Cu$ . Ю.Н.Веревкин. Уч.зап.Тартуского гос.  
 ун-та, вып. 379, Тарту, 1975, с. 53-85.

В работе приведена краткая сводка основных представлений о физико-химическом строении электролиминофоров  $ZnS-Cu$ , а также о механизме их предпробойной электролиминесценции (ЭЛ). Описывается модель старения, согласно которой старение определяется электропереносом ионов меди при наличии градиента напряженности электрического поля. Согласно этой модели спад яркости  $B(t)$  во времени протекает по формуле  $B(t) = B(0) / (1 + \frac{t}{t_{1/2}})$  ( $t_{1/2}$  время полуспада). Величина  $t_{1/2}$  зависит от температуры  $T$  по формуле  $t_{1/2} \sim T \cdot \exp(-\frac{E}{kT})$ , величина  $E$  (0,60 - 0,76 эВ) совпадает с энергией активации диффузии меди в  $ZnS$ .  $t_{1/2}$  не зависит от напряженности поля, а его зависимость от частоты объясняется повышением рабочей температуры ЭЛ конденсатора. Предложенная модель объясняет и другие экспериментально наблюдаемые изменения оптических и электрических характеристик ЭЛК: изменение наклона вольт-яркостной характеристики (согласно формуле  $B = B_0 \exp(-\frac{a}{\sqrt{V}} \sqrt{1 + \frac{t}{t_0}})$ ), рост импеданса, а также особенности изменения частотных и временных характеристик ЭЛК во время старения при возбуждении синусоидальным и импульсным напряжением. Указаны возможные пути стабилизации электролиминофоров.

Илл. - 15. Библ. - 52 назв.

УДК 539.211 + 535.376

Активная поверхность твердых тел и электролюминесценция. К.-С.К. Ребане. Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 379, Тарту, 1975, с. 86-96.

Дается краткий обзор основных докладов, прочитанных на I Всесоюзном симпозиуме по активной поверхности твердых тел (Тарту, 1974). Предложена классификация типов поверхностей. Кратко описывается действие поверхности в порошковых и пленочных электролюминофорах.  
Библ. - 17 назв.

УДК 535.376.2

Некоторые характеристики старения электролюминофоров с повышенной стабильностью. Л.Д.Матвеев, Э.К.Тальviste, А.А. Таммик. Уч.зап. Тартуского гос.ун-та, вып. 379, Тарту, 1975, с. 97-III.

Приведены кривые спада яркости и изменения эффективной проводимости потерь ( $\sigma$ ) и емкости ( $\lambda$ ) (измеренные в рабочем режиме на мосту с селективным индикатором) при старении ряда цинксульфидных (ЭЛ-525, ЭЛ-585) и цинккадмийсульфидных (ЭЛ-516) электролюминофоров как стандартной, так и обработанной в растворе на основе  $TiCl_4$  модификаций.  $\sigma$  и  $C$  уменьшаются в ходе старения. Обработка приводит к уменьшению начальных значений  $\sigma$ , а также скорости изменения  $\sigma$  и  $C$  при старении. Для  $C$  у обработанной модификации ЭЛ-516 существует универсальная кривая старения, аналогичная таковой для яркости (в частотном интервале 0,4 + 5 кГц).

Предложен способ описания кинетики спада яркости по двухстадийной модели процессов старения.

Библ.- 15 назв. Илл.- 8.

Повышение яркости свечения электролюминофоров, модифицированных редкоземельными элементами. Л.Ф.Дубина, Л.Д.Матизен, Н.П.Социн, Э.К.Тальviste, А.А.Таммик. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып. 379, Тарту, 1975, с. 112-121.

Показано, что модифицирующие покрытия, осажденные на поверхность электролюминофора ЭЛ-516 из растворов солей редкоземельных элементов  $PuPO_4$  и  $DyPO_4$ , повышают его начальную яркость (до 30%). Максимальное значение избыточной яркости соответствует плотности адсорбированных катионов в  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Одновременно уменьшаются диэлектрические потери электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК). Приведенные кривые старения показывают, что стабильность ЭЛК с модифицированным люминофором не хуже, чем у ЭЛК с эталонным люминофором. Обсуждается гипотеза о роли поверхностного заряда люминофора в повышении начальной яркости.

Илл. - 3. Табл.- 1. Библи. - 6 назв.

УДК 535.37:548.736

Исследование качества электродлюминесцентных панелей методом электрофотографического контроля. А.Е.Кравцов, М.А.Резников, С.З.Низник, Н.Ф.Переяснос, В.В.Пермяков, И.М.Дубовицкая. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып. 379, Тарту, 1975, с.122-133.

Методом неразрушающего электрофотографического контроля прогнозируется качество готовой электродлюминесцентной панели по плотности электрофотографических дефектов отдельных слоев индикатора. Наиболее достоверная информация о качестве готовой индикаторной панели получена путем контроля качества изолирующей защитной пленки  $TiO_2$ .

Илл. - 8. Библ.- 4 назв.

УДК 537.311.38:535.215

Некоторые свойства гетеропереходов  $p-Si-ZnS$ . Т.К.Садус, Н.П.Сошин, Э.К.Тальviste, А.А.Таммик, И.Ф.Тигане, Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып. 379, Тарту, 1975, с. 134-149.

Описана методика изготовления гетеропереходов  $p-Si-ZnS$  вакуумным испарением пленки сульфида цинка на монокристаллическую подложку из кремния. Электрофотографические исследования показывают, что пленки  $ZnS$  являются поликристаллическими, причем наиболее совершенная их структура образуется на поверхности (100) кремния.

Переходы с пленкой  $ZnS$  оптимальной толщины (1+1,2 мкм) обладают коэффициентом выпрямления  $\sim 10^3$  и фото-э.д.с. холостого хода  $\sim 0,3$  В. Анализом вольт-амперных характеристик при различных температурах и вольт-емкостной характеристики установлены отличительные черты зонной схемы гетероперехода  $p-Si-ZnS$  по модели резкого перехода.

Илл.-9. Библ.-20 назв.

Получение пленок  $ZnS$  на различных подложках методом квазизамкнутого испарения. К.-С.К. Ребане, А.В.Смирнов. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып. 379, Тарту, 1975, с.150-154.

Методом квазизамкнутого испарения в вакууме получены пленки сульфида цинка толщиной от 1 до 5 мкм на различных полупроводниковых и изолирующих подложках (кремний, карбид кремния, проводящее стекло со слоем окиси олова, стекло, кварц). Отмечены особенности структуры и электрических свойств этих пленок.

Илл.-1. Библ.-3 назв.

УДК 543.51:546.47.221 + 543.845

Масс-спектрометрическое исследование дегазации порошка  $ZnS$  для люминофоров". Х.Р.Тшп. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып. 379, Тарту, 1975, с.155-162.

В работе проведено масс-спектрометрическое исследование процесса дегазации порошка  $ZnS$  для люминофоров". Установлено, что при нагревании выделяются пары воды (интервал температур  $40^{\circ}C - 250^{\circ}C$ ) и  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $S_2$  (интервал температур  $160^{\circ}C - 550^{\circ}C$ ). При дегазации вес таблетки уменьшается примерно на 5%.

Илл. - 2. Библ. - 6 назв.

УДК 621.915.61.537.226.1

Исследование влияния теплового движения на теплофизические свойства эпоксидных компаундов для герметизации ЭЛК, В.М. Барановский, В.Е.Дугинов, С.З.Низник, И.М. Дубовицкая, В.П.Дущенко. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып. 379 , Тарту, 1975, с.163-176.

Экспериментально определены тепловые зависимости удельной теплоемкости ( $C_p$ ) и коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) для наполненных эпоксидных смол (ЭС).

Измерение тепловых зависимостей этих величин позволило наиболее полно судить об интенсивности теплового движения макромолекул и их частей.

Илл. - 8, Библ.- 10 назв.

УДК 535.37

Анализ тепловых связей в гибридных интегральных схемах и ЭЛК. И.М.Дубовицкая, Е.Д.Кожевникова. Уч.зап.Тартуского гос.ун-та, вып.379, Тарту, 1975 с.177-183.

В статье рассматривается применение переменной составляющей теплового поля для учета тепловых связей между элементами на подложке. Для анализа использована двумерная тепловая модель с граничными условиями третьего рода.

Илл. - 2. Библ. - 3 назв.