

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI

TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

592

KILELISTE JA HETEROSTRUKTUURIDE
FÜÜSIKA

ФИЗИКА ПЛЕНОЧНЫХ
И ГЕТЕРОСТРУКТУР

ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED TÖÖD
ТРУДЫ ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

X

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893.a. VIHIK 592. ВЫПУСК ОСНОВАН В 1893.г.

KILELISTE JA HETEROSTRUKTUURIDE
FÜÜSIKA

ФИЗИКА ПЛЕНОЧНЫХ
И ГЕТЕРОСТРУКТУР

ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED TÖÖD
ТРУДЫ ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

X

TARTU 1982

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

Ответственный редактор Ю.Пылдвере.

Ученые записки

Тартуского государственного университета.

Выпуск 592.

ФИЗИКА ПЛЕНОЧНЫХ И ГЕТЕРОСТРУКТУР.

Труды по электrolуминесценции X.

На русском языке.

Резюме на английском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Лийкооли, 18.

Ответственный редактор Ю.Пылдвере.

Корректоры И.Пауска, К.Тигане.

Подписано в печати 28.12.1981.

МВ 10998.

Формат 30x45/4.

Бумага печатная № 1.

Машинопись. Ротапринт.

Учетно-издательских листов 5,58.

Печатных листов 6,5.

Тираж 450.

Заказ № 1386.

Цена 85 коп.

Типография ТТУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялсона, 14.

О МЕХАНИЗМЕ ОСВОБОЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ
ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ С УРОВНЕЙ ЗАХВАТА
В $ZnS:Mn$ ПЛЕНКАХ

В. П. Васильченко, Т. В. Битова,
Л. Л. Матизен

Рассматривается система, состоящая из тонкой пленки $ZnS:Mn$, заключенной между двумя диэлектрическими слоями Y_2O_3 . Установлено наличие глубоких уровней захвата в этих пленках. Освобождение электронов с этих уровней в электрическом поле происходит путем их ударной ионизации. Возникновение уровней захвата связывается с наличием Mn в пленках ZnS .

Как известно, основным механизмом электролюминесценции (ЭЛ) в ZnS , легированном Mn , является ударное возбуждение центров свечения. Между подачей напряжения и излучением света можно выделить несколько основных этапов: возникновение начальных электронов, их разгон в электрическом поле до оптических энергий, ударное возбуждение горячими электронами Mn -центров и излучение света. Каждый этап имеет свои вероятностные коэффициенты. В общем случае можно считать, что яркость пропорциональна количеству начальных электронов, коэффициенту размножения носителей, вероятности ударного возбуждения Mn -центров и вероятности излучательного перехода в этих центрах, которая при отсутствии концентрационного тушения близка к единице. Как кинетика свечения (форма волны яркости), так и зависимость интегральной яркости от напряжения в огромной степени зависят от первого этапа — механизма возникновения начальных электронов. Наиболее результативным является изучение этого механизма на пленочных структурах, как наиболее однородных и выдерживающих более высокие электрические поля.

Нами изучалось освобождение носителей с уровней захвата в пленочных ЭЛ конденсаторах на базе ZnS с различным содержанием Mn . К таким системам нельзя применять класси-

ческую методику изучения электронных ловушек путем снятия кривых термолюминесценции. Обычно они изучаются методом термодеполяризации (например, [1]), либо методом термостимулированных токов [2].

Исследование показало, что пороговое значение напряжения, при котором появляется свечение ЭЛ, определяется механизмом возникновения начальных электронов. При наличии заполненных электронами ловушек можно получить вспышку ЭЛ при напряжении меньше порогового. Применение оптической вспышки в качестве детектора свободных электронов повышает точность и помехоустойчивость измерений, а в сочетании с измерением термостимулированного свечения (аналог термостимулированного тока) позволяет более точно представить картину процессов.

Кроме оптического канала, информацию о свободных электронах можно получить и по электрическому каналу (измерение активного тока или проводимости). Как показал эксперимент, информация по обоим каналам идентична, так как яркость в рабочем диапазоне температур (80...400 К) и напряжений (90...150 В) пропорциональна концентрации носителей заряда. Таким образом, поддерживая напряжение постоянным можно судить о кинетике концентрации свободных носителей в зоне проводимости по кинетике амплитуды волн яркости, а поддерживая постоянной концентрацию можно определить зависимость коэффициента умножения от напряжения.

Нами изучались образцы, которые представляли собой пленки ZnS толщиной около 1 мкм, заключенные между слоями диэлектрика Y_2O_3 и электродами, одним из которых было проводящее стекло, другим - напыленный слой алюминия.

Для заполнения уровней электронами применялась оптическая засветка лазером ЛГИ-2Г с длиной волны 346 нм. После этого образец выдерживался определенное время в темноте и на него подавалось напряжение, недостаточное для начала ЭЛ. При этом наблюдалась вспышка ЭЛ, соответствующая освобождению электронов с уровней захвата. Типичный вид зависимости высвеченной светосуммы от температуры представлен на рис. 1, из которого следует, что в данных фосфорах имеется один глубокий уровень захвата электронов. До температуры $T_{пор}$ электроны не освобождаются полем, затем их количество начинает быстро возрастать и при дальнейшем повышении температуры уменьшается. Изменяется и форма осциллограммы вспышки. При понижении температуры передний фронт затягивается.

Форма и амплитуда вспышки зависят также от приложенного напряжения. Все это можно наблюдать и по электрическому каналу.

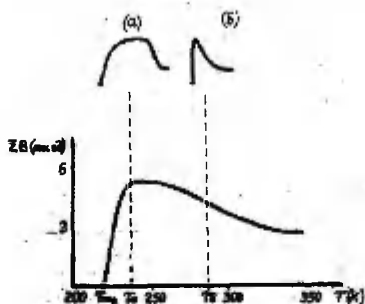


Рис.1. Типичная зависимость высвеченной светосуммы от температуры. Вверху - осциллограммы вспышек, соответствующих разным участкам этой зависимости: а - $T_a \geq T_{пор}$; б - $T_0 \gg T_{пор}$

Можно предположить, что при низких температурах почему-то не происходит запасаения электронов на ловушках. Однако, если производить засветку лазером при температуре $T_1 < T_{пор}$, а напряжение подавать при температуре $T_2 > T_{пор}$, то высвеченная светосумма будет соответствовать T_2 . На основании этого можно сделать вывод, что освобождение электронов с уровней захвата происходит при совместном действии тепла и поля. Модель такого процесса предложена Френкелем [3]. Естественно было бы предположить ее и здесь. Для уточнения механизма освобождения электронов изучалась температурная зависимость яркости при различных возбуждающих напряжениях (рис. 2). На этих кривых четко проявляется максимум, соответствующий освобождающимся электронам. Учитывая, что яркость пропорциональна концентрации электронов, эти максимумы термостимулированной яркости (ТСЯ) соответствует аналогичным термостимулированным пикам проводимости. Как видно из рис. 2, максимумы пиков ТСЯ при повышении напряжения сдвигаются в сторону более низких температур, однако, что очень важно, начало пиков ТСЯ остается неизменным при

температуре 210...215 К т. е. происходит их деформация.

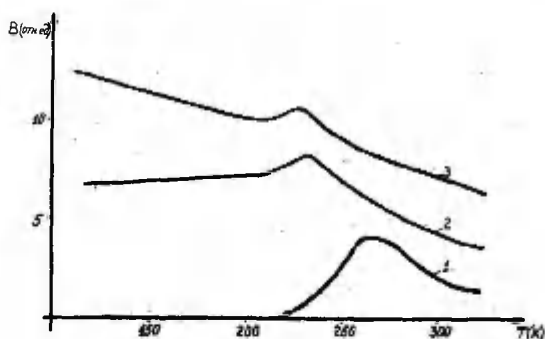


Рис. 2. Температурная зависимость яркости при разных возбуждающих напряжениях: 1 - 110 В; 2 - 140 В; 3 - 165 В

Френкелевский же механизм предполагает равноценность действия тепла и поля, т. е. должно происходить параллельное смещение пика без его деформации. Таким образом, наши результаты не увязываются с механизмом Френкеля.

Для объяснения описанных фактов можно предложить следующую модель: начальные электроны освобождаются теплом, ускоряются в электрическом поле и ионизуют оставшиеся центры захвата. Исходя из этой модели скорость изменения числа способных ускоряться в электрическом поле свободных электронов $\frac{dN}{dt}$ будет равна сумме скоростей тепловой генерации и ударной ионизации за вычетом скорости рекомбинации. Обозначая через W вероятность теплового заброса, P - вероятность ударной ионизации, n_0 - начальное количество электронов на уровнях, можно записать следующее кинетическое уравнение, описывающее начальную стадию вспышки, когда можно пренебречь рекомбинацией:

$$\frac{dN}{dt} = W(n_0 - N) + P(n_0 - N)N.$$

Решение этого уравнения дает

$$N = \frac{n_0 \{1 - \exp[-t(W + Pn_0)]\}}{1 + \frac{n_0}{W} P \exp[-t(W + Pn_0)]}$$

Рассмотрим некоторые частные случаи. При понижении температуры $W \rightarrow 0$ и N будет полностью определяться малой величиной w , т. е. передний фронт вспышки будет затянут, при дальнейшем понижении температуры наступает момент, когда $w=0$ и вспышка отсутствует. При отсутствии поля $P=0$, количество электронов будет полностью определяться тепловым забросом: $N = n_0 [1 - \exp(-tW)]$. При интенсивном освобождении электронов всегда наступает момент, когда становится доминирующей их рекомбинация. Процесс рекомбинации свободных электронов в сильном электрическом поле представляется очень сложным, и не может быть описан простыми кинетическими уравнениями. Тем не менее эксперимент показывает, что ниспадающая часть вспышки описывается простой экспонентой с постоянной времени 8 мс. Это значение существенно отличается от постоянных времени послесвечения марганцевых центров. Механизм рекомбинации свободных электронов в сильном электрическом поле требует дополнительного исследования.

Изучая зависимость высвеченной светосуммы от напряжения можно получить зависимость коэффициента умножения от напряжения. Экспериментально была получена экспоненциальная зависимость, что характерно для случая, когда коэффициенты ударной ионизации для электронов и дырок можно считать равными. Этот результат совпадает с данными работы [4].

Описанный механизм освобождения электронов из ловушек является доминирующим при полях, когда незначителен вклад туннелирования электронов с поверхности. При более высоких полях туннельный эффект становится основным поставщиком электронов и ЭЛ не гаснет при понижении температуры (рис. 2). Наблюдается даже некоторый рост яркости, видимо за счет увеличения длины свободного пробега электронов.

Наличие глубокого уровня захвата электронов играет огромную роль в механизме свечения пленочных структур, в том числе в механизме гистерезиса вольт-яркостных характеристик. По-видимому, этот уровень как-то связан с Mn , т. к. отсутствие последнего приводит к исчезновению пика на кривых термостимулированных токов. Возможно, что его появление связано с деформацией кристаллической решетки ZnS ионами Mn .

В заключение авторы выражают благодарность Г. Г. Першину и М. А. Родкину за изготовление образцов, на которых были проведены измерения.

Литература

1. В. М. Фридкин. Физические основы электрофотографического процесса. М., 1966.
2. А. Г. Гольдман, Г. А. Молкевич. Стимулированные токи и электролюминесценция. Киев, 1972.
3. Я. И. Френкель. ЖЭТФ, 1938, 12, 1292.
4. Л. А. Косяченко. Исследования механизма возбуждения электролюминесценции ZnS-Cu. Автореф. дисс. канд. Черновцы, 1967.

ON THE MECHANISM OF LIBERATING ELECTRONS FROM TRAPS BY ELECTRIC FIELD IN ZnS:Mn THIN FILMS

V. Vasilchenko, T. Bitova, L. Matisen

S u m m a r y

Electroluminescent devices consisting of thin manganese-doped ZnS film between two dielectric Y_2O_3 layers are examined. The presence of deep traps in these films has been established. A possible mechanism of liberating electrons from these levels in electric field by impact ionisation has been proposed. The traps are caused by manganese in the ZnS films.

ТУННЕЛЬНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛМИНЕСЦЕНЦИИ ИЗОЛИРОВАННЫХ ШИРОКОЗОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Т. Х. Кильмоя, Э. К. Тальвисте

Приводится анализ модели электролими-
несцирующей системы, где возбуждение центров
свечения происходит туннельной эмиссией ды-
рок с поверхностных уровней.

Основным механизмом возбуждения электролиминесценции широкозонных кристаллов типа сульфида цинка считается ударная ионизация центров свечения (см. [1]). Это основано на том, что характеристические поля для ударной ионизации в кристаллах примерно на порядок меньше, чем для туннельной эмиссии носителей. Однако нарушения периодичности реальной кристаллической решетки приводят к уменьшению вероятности ударной ионизации в результате дополнительного рассеивания. В то же время туннельное проникновение при тех же условиях может быть значительно облегчено вследствие появления возможностей для резонансного туннелирования (см. [2]). Существует также ряд особенностей предпробойной электролиминесценции, которые трудно объяснить в рамках модели ударной ионизации [3]. Поэтому ниже рассматривается модель электролиминесцирующей системы, где ионизация центров свечения происходит в результате туннельного эффекта.

Модель включает кристалл широкозонного материала ($2n5$) с высокой плотностью поверхностных уровней. Подобная ситуация, по-видимому, реализуется в порошковых электролиминофорах $p^+-Cu_xS-ZnS:Cu$. Кристалл отделен от электродов диэлектрическими прослойками, т. е. электролиминесценция в нем возбуждается переменным напряжением (способом Дестрио). Зонная схема принятой модели в момент стационарного возбуждения, когда катод симметричной по природе системы находится слева, приведена на рис. 1. Электроны устремляются с прикатодной области в кристалл, оставляя за собой положительный нескомпенсированный заряд на поверхностных акцепторных уровнях, что и составляет поверхностный резервуар дырок. В то же время в прианодной области кристалла происходит ио-

низация центров свечения. Предполагается, что это происходит туннельной эмиссией дырок на центры свечения из поверхностного резервуара, образованного в предыдущий полупериод возбуждающего напряжения. Таким образом, в данной модели принят туннельный механизм проникновения дырок через широкозонный материал, аналогичный разработанному для системы металл - SiO_2 - Si в работе [4] и примененному для структур металл - NaI - низкоомный ZnS [5] и Au - πZnS - низкоомный ZnS [6].

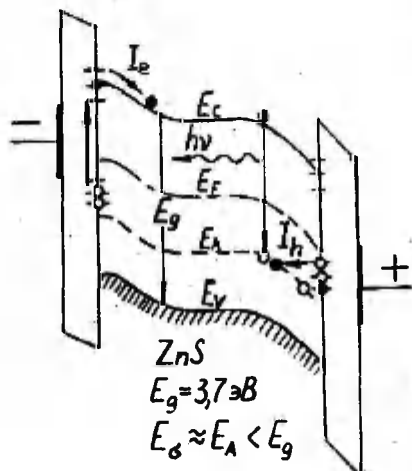


Рис. 1. Зонная схема туннельной эмиссии дырок в широкозонный кристалл при возбуждении электролюминесценции переменным напряжением (способом Дестрио).

Параллельно с поступлением дырок на уровни активатора протекает их излучательная рекомбинация с электронами. Как указано в работе [7], при возбуждении способом Дестрио плотность пространственного заряда в области рекомбинации должна остаться невысокой, т. е. появление дырок на центрах свечения сопровождается их немедленной рекомбинацией с притекающими электронами. В соответствии с этим здесь предполагается, что темп рекомбинации лимитируется вероятнос-

ть проникновения дырок в кристалл.

Для данной модели эта вероятность вычисляется следующим образом. Принято, что в приповерхностной области рекомбинации в кристалле существует электрическое поле постоянной напряженности \mathcal{E} , чему соответствует постоянный наклон всех энергетических зон:

$$E_i = E_i(0) + \mathcal{E}x, \quad (I)$$

как схематически показано на рис. 2. Здесь $E_i \in E_v, E_A, E_F$ - энергии потолка валентной зоны, уровней активатора и уровня Ферми в кристалле соответственно, $\mathcal{E} = q\mathcal{E}$ (q - элементарный заряд), x - пространственная координата, отсчитываемая от поверхности кристалла.

В предположении постоянства энергетической плотности поверхностных акцепторных уровней для распределения дырок на них принято распределение Ферми-Дирака

$$n_s \sim \left[1 + \exp\left(\frac{F_s - E_s}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где n_s - поверхностная плотность дырок с энергией E_s и F_s - квазиуровень дырок на поверхности.

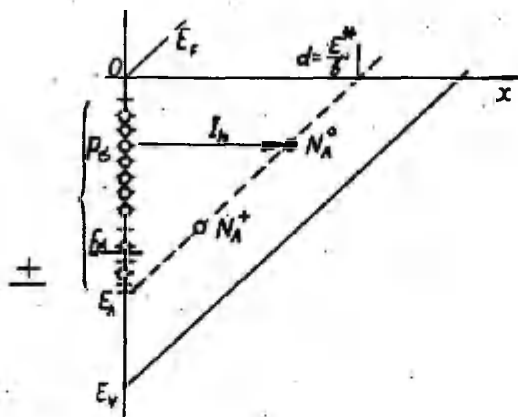


Рис. 2. Участок зонной схемы приповерхностной области кристалла, где происходит туннелирование носителей.

Возбуждение электролюминесценции в приповерхностной области кристалла заключается в туннельном проникновении дырок на уровни центров свечения (поток I_p). Вероятность такого перехода

$$W = \nu_3 w_T, \quad (3)$$

где w_T - вероятность туннельного перехода дырки с данной энергией E_δ . Согласно (1) имеем

$$E_\delta = E_A + b x. \quad (4)$$

Для вероятности туннелирования можно принять

$$w_T = A \exp(-\alpha x), \quad (5)$$

где α - некоторая постоянная затухания волновой функции туннелирующего носителя в барьере. В первом приближении можно принять, что

$$\alpha \sim \sqrt{E_1}, \quad (6)$$

где $E_1 = E_A - E_V$ представляет собой минимальную высоту барьера для туннелирования дырки.

Предэкспоненциальный множитель A в (5), вообще говоря, зависит от вида волновой функции туннелирующей частицы. Конкретный вид этой зависимости известен только в отдельных случаях [8]. Здесь мы предполагаем $A = \text{const}$.

Полная плотность потока дырок на центры свечения получается интегрированием выражения (3) через барьерную область по x - координате от 0 до $d = \frac{E^*}{b}$, где $E^* = E_F - E_A$. На основе (1) - (5) получим для этого интеграла

$$N_A^+ (t, T) \sim N_A^0 \int_0^{\frac{E^*}{b}} \frac{\exp(-\alpha x) dx}{1 + \exp\left(\frac{F_\delta - E_A - b x}{kT}\right)} \quad (7)$$

Интеграл (7) не выражается в элементарных функциях. Дальнейший анализ выполнен с применением второго приближения в разложении подынтегральной функции в (7) в ряд Тейлора около точки $x = \frac{F_\delta - E_A}{b}$ и экспоненциального приближения в области энергий $E_\delta < F_\delta$.

Предполагая, что мгновенная яркость \mathcal{B} электролюминесценции пропорциональна концентрации ионизованных центров свечения в кристалле N_A^+ , можно на основе соотношения (7)

получить характеристические зависимости яркости от напряженности поля и температуры. Нами вычислена зависимость критического напряжения от температуры. Критическое напряжение U_k в смысле работы [9] - это мгновенное значение переменного напряжения возбуждения, при котором наблюдается главный максимум волны яркости, т. е. его условием является

$$\frac{\partial B}{\partial U} = 0. \quad (8)$$

На основе соотношений $B \sim N_A^+$ и $\varepsilon = \frac{U}{q}$, а также принимая $\varepsilon \sim \sqrt{U}$ [7], можно условие (8) переписать в виде

$$\frac{\partial N_A^+(\vartheta, T)}{\partial \vartheta} = 0, \quad (8a)$$

где вид функции $N_A^+(\vartheta, T)$ дается соотношением (7). Условие (8a) представляет собой зависимость критической напряженности поля $\varepsilon_k = \frac{U_k}{q}$ от температуры в неявном виде. На ЭВМ выполнен расчет безразмерного критического поля $\beta_m = \frac{q \varepsilon_k}{\alpha(F_\delta - E_A)}$ от безразмерной температуры $\Theta = \frac{kT}{F_\delta - E_A}$. Численный пример такого расчета приведен на рис. 3. для трех значений параметра $n = \frac{E^*}{F_\delta - E_A}$ ($n = 1,6; 1,8; 2,0$).

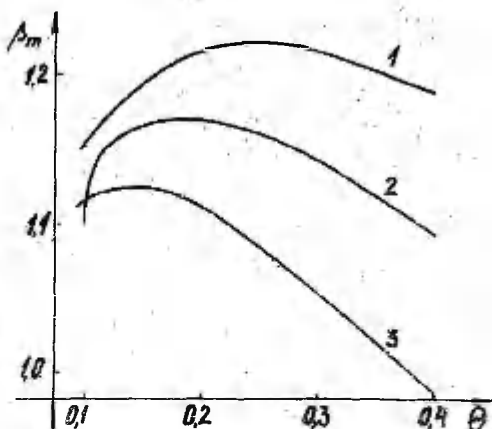


Рис. 3. Расчетная зависимость безразмерного критического поля от безразмерной температуры при различных значениях параметра $n = E^*/(F_\delta - E_A)$.
1 - $n = 2,0$; 2 - $n = 1,8$; 3 - $n = 1,6$

Видно, что расчетный ход зависимости $\beta_m(\theta)$ сходен с экспериментальной зависимостью критического напряжения от температуры, определенной в работе [9], т. е. проходит через максимум. Восходящая ветвь расчетной зависимости связана с туннелированием в "резервуар" дырок $E_g > F_g$, а спадающая - в тепловой хвост распределения дырок ($E_g < F_g$). Максимум расчетной кривой находится в области температур $kT_m = (0, 1 \dots 0, 2)(F_g - E_A)$. Таким образом, удовлетворительное согласие с опытом достигается при весьма точном соответствии энергетических положений центра свечения E_A и квазиуровня Ферми на поверхности F_g (порядка десятых долей эВ). Оценку напряженности поля на барьере сделать нельзя, пока нет количественных данных о величинах A и a , входящих в выражение для туннелирования (5).

Таким образом, основные особенности сложных кинетических явлений, связанных с критическим полем, описываются предложенной моделью с единой точки зрения.

В то же время должны существовать и более четкие экспериментальные критерии реализации рассмотренного выше механизма туннельного возбуждения центров свечения. Так должны наблюдаться различные значения критического поля для различных спектральных полос излучения. Для "голубой" полос критическое поле должно быть меньше, чем для "зеленой", так как высота барьера меньше более глубоких центров. Но, по-видимому, самым четким проявлением туннельного возбуждения была бы система, где свечение является более "голубым", чем при фотовозбуждении высокой плотности в фундаментальной полосе поглощения. В светодиодах голубого свечения на базе низкоомного ZnS дело обстоит именно таким образом [10].

Литература

1. И. К. Верещагин. Электrolуминесценция кристаллов. М., 1974.
2. Ю. Я. Лембра. - Учен. зап. Тартуск. гос. ун-та, вып. 553, Тарту, 1980, 97.
3. Э. К. Тальвисте. - Тезисы докладов Всесоюзного совещания по люминесценции, посвященного 90-летию со дня рождения академика С.И.Вавилова. Л., 1981, 235.
4. H. C. Card, E. H. Rhoderick. - Solid-State Electronics, 16, 1973, 365.

5. L. G. Walker, G. M. Pratt. - J. Appl. Phys. 47, 1976, 2129.
6. C. Lawther, S. Fujita, T. Takagi. - Jap. J. Appl. Phys., 19, 1980, 939.
7. Е. Ю. Львова. Поглощение энергии при электролюминесценции ZnS. Канд. дисс., М., 1965.
8. G. C. Osbourn.- J. Vac. Sci. Technol., 17, 1980, 1104.
9. А. Н. Георгобидани, М. В. Фок. - Опт. и спектр. 9, 1960, 775.
10. H. Kukimoto, S. Oda, H. Katayama. - J. Luminescence, 12/13, 1976, 923.

EXCITATION OF ELECTROLUMINESCENCE
IN INSULATED WIDE-GAP CRYSTALS BY TUNNELING

T. Külmoja, E. Talviste

S u m m a r y

A model of a symmetrical electroluminescent structure is proposed (Fig. 1) including wide-gap (ZnS-type) electroluminescent material with degenerate distribution of surface states for holes. Only AC excitation is possible as the crystal is insulated from electrodes by dielectric layers. A considerable amount of non-equilibrium holes is left on the surface when electron current I_e enters the crystal. Tunnel emission of these holes I_h onto the activator levels occurs when the bias is reversed. For hole emission probability expression (6) has been derived. The critical value of excitation field strength in terms of Ref. 9 $\mathcal{E} = b/q$ (b - slope of energy bands in applied field as shown in Fig. 2, q - elementary charge) and its dependence on temperature are calculated according to formulae (6), (7). Satisfactory agreement with the experimental results of Ref. 9 is found (Fig. 3).

ВЛИЯНИЕ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

В. П. Васильченко, Л. Л. Матизен

Обсуждается роль глубоких электронных уровней в механизме возбуждения свечения пленочных электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК). Показано, что наличие этих уровней снижает напряжение начала свечения, влияет на температурную зависимость свечения, отражается на форме активного тока через ЭЛК, способствует затягиванию процесса разгорания электролюминесценции. Наличие глубокого электронного уровня связывается с марганцем.

В механизме предпробойной электролюминесценции (ЭЛ) тонких пленок огромную роль играют начальные электроны. Особенно это важно при рассмотрении предпробойных явлений в изолированных тонких пленках структуры типа металл-диэлектрик-полупроводник-диэлектрик-металл. В данной работе рассматривается механизм возникновения начальных электронов в электролюминесцентных пленочных структурах подобного типа на базе ZnS . Данные структуры находят широкое применение как источники довольно стабильного ЭЛ излучения высокой яркости (до $3, \dots 4 \cdot 10^3$ кд/м²). Изучавшиеся образцы представляли собой тонкую (около 1 мкм) пленку ZnS , помещенную между слоями диэлектрика Y_2O_3 с металлическими электродами, один из которых является полупрозрачным для вывода излучения. Изучались образцы, у которых пленка ZnS была легирована марганцем с концентрацией от 0,1 до 1,5%, а также нелегированные образцы.

Как известно, ZnS в чистом виде представляет собой практически диэлектрик с шириной запрещенной зоны 3,6 эВ и темновым удельным сопротивлением $\sim 10^{10}$ Ом.см. В процессе ЭЛ происходит ударная ионизация как примесных центров, так и основной решетки, а также ударное возбуждение центров свечения (Mn^{2+}). Понятно, что механизм возникновения начальных электронов в значительной мере будет определять оп-

тические и электрические свойства структуры при напряжениях, близких к пороговым, при которых происходит пробой пленки ZnS . Имеется два возможных механизма генерации начальных электронов: туннельное проникновение с поверхности и ионизация уровней захвата электрическим полем и теплом в объеме пленки. Ранее нами было показано, что возможно получить ЭЛ при напряжениях, ниже пороговых при условии генерации начальных электронов за счет внешнего источника возбуждения (например, засветка ультрафиолетом) [1]. Целью данной работы являлась попытка разделения двух механизмов возникновения начальных электронов и исследование их влияния на свойства ЭЛК.

В работах [2, 3] показано, что марганец создает глубокие ловушки для электронов. Нами исследовались как образцы, активированные марганцем, так и неактивированные. Были изучены вольт-амперные характеристики (ВАХ), вольт-яркостные характеристики (ВЯХ) в диапазоне температур от 80 до 300 К, изучалась кинетика яркости при включении возбуждающего напряжения, а также изменение формы активного тока при изменении температуры образцов. Приведем основные результаты.

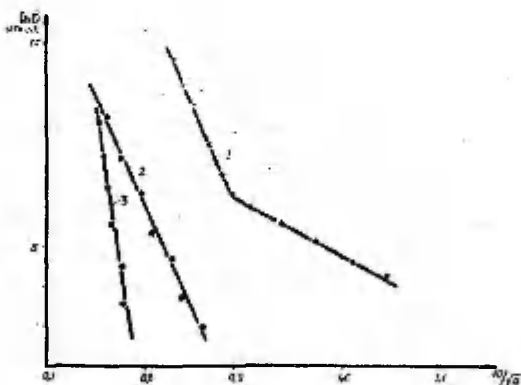


Рис. 1. Вольт-яркостные характеристики содержащих 0,5% Mn (1, 2) и неактивированных ЭЛК при 300 К (1, 3) и 80 К (2)

На рис. 1 приведены ВЯХ ЭЛК. Для образца, активированного 0,5% Mn при комнатной температуре, можно выделить два участка: участок медленного роста яркости при повышении

приложенного напряжения – низковольтная часть, и, начиная с некоторого напряжения U_0 , участок крутого роста яркости – высоковольтная часть. Поведение высоковольтной части практически не зависит от температуры, в то время как низковольтная часть резко зависит от температуры: при ее понижении яркость падает практически до 0 (кривая 2). В случае неактивированных образцов низковольтная часть отсутствует и характер ВЯХ практически одинаков при разных температурах¹.

Важным параметром ЭЛПК является напряжение начала пробоя $U_{пр}$. Для неактивированных образцов оно совпадает с U_0 . На рис. 2 представлена зависимость $U_{пр}$ от температуры для разных типов образцов. Как следует из рисунка, $U_{пр}$ для неактивированных образцов растет с ростом температуры, что объясняется уменьшением вероятности ударной ионизации за счет уменьшения длины свободного пробега. В случае образцов, легированных марганцем, зависимость $U_{пр}$ от температуры имеет четко выраженный минимум. Уменьшение $U_{пр}$ начинается с температуры $T_0 \sim 200$ К.

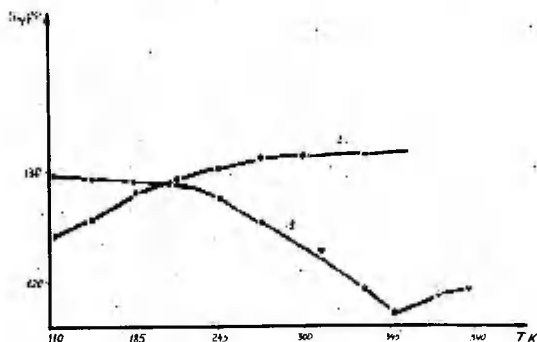


Рис. 2. Зависимость напряжения пробоя от температуры для образца с 0,5% Mn(I) и неактивированного образца (2)

¹ Природа ЭЛ ЭЛПК с неактивированной пленкой ZnS исследована нами в [4].

Приведенные факты указывают на наличие двух механизмов возникновения начальных электронов. Один из них (низковольтный) зависит от температуры и может быть в значительной степени "заморожен", другой проявляется при более высоких напряжениях и не зависит от температуры. Необходимым условием низковольтного механизма является присутствие марганца в структуре. Естественно предположить, что низковольтный источник электронов представляет собой относительно глубокие электронные ловушки, существование которых связано с марганцем. Один из возможных механизмов освобождения электронов с этих ловушек описан нами в [1]. Высоковольтный источник - туннелирование с поверхностных уровней. Этот механизм является определяющим в неактивированных образцах, которые, таким образом, представляют собой удобный объект для изучения процессов, связанных с туннелированием электронов.

Наличие более низковольтного источника отражается на всех характеристиках ЭЛПК, а прежде всего на зависимости яркости от температуры (рис. 2 в [1]). При малых возбуждающих напряжениях, когда работает преимущественно низковольтный источник, свечение прекращается при понижении температуры образца ниже T_0 , в то время как при высоких возбуждающих напряжениях, а также неактивированных образцах с понижением температуры ниже T_0 свечение не прекращается, а даже растет, что связано с увеличением длины свободного пробега электронов и соответственно вероятности ударной ионизации марганцевых центров. Непосредственно из природы низковольтного источника следует наличие разгорания свечения при включении возбуждающего напряжения. Действительно, низковольтный источник начнет работать только при наличии электронов на ловушках. Если уровни пусты, как это и есть, если конденсатор перед включением прогреть или выдержать без напряжения в течение длительного времени, то требуется некоторое время, пока на них не накопится достаточное количество электронов, способных вызвать заметное свечение при напряжениях ниже $U_{пр}$.

На рис. 3 показана кинетика свечения ЭЛПК при подаче возбуждающего напряжения. При низкой температуре, когда уровни не способны поставлять электроны в зону проводимости и основным их поставщиком является туннелирование, разгорание отсутствует. Для образцов с марганцем при комнатной температуре виден начальный скачок яркости, обусловленный электронами, проникающими туннельным путем с поверхности.

Затем по мере заполнения уровней и, тем самым, включения их в процесс ЭЛ яркость возрастает. Подобное разгорание наблюдалось и в работе [2].



Рис. 3. Кинетика ЭЛ образца с 0,5% Mn при 80 К (1) и 300 К (2).

Влияние электронных ловушек, поставляющих начальные электроны, сказывается и на ВАХ (рис. 4).

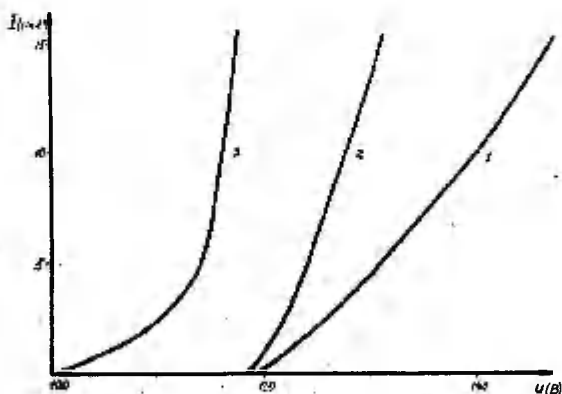


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики неактивированного ЭЛК (1), образца с 1% Mn при 80 К (2) и 300 К (3)

Для образца с марганцем при комнатной температуре крутизна начального участка характеристики значительно меньше, чем при температуре жидкого азота или неактивированных образцов.

Это влияние можно проследить и на форме волны активного тока. Оно сказывается в уменьшении крутизны переднего фронта волны тока (рис. 5). При понижении температуры ниже критической (T_c), когда ловушки выключаются из процесса ЭЛ, крутизна переднего фронта возрастает. Для неактивированных образцов форма тока практически не зависит от температуры.

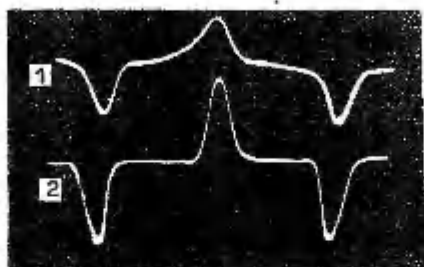


Рис. 5. Форма волн активного тока
ЭЛПК с 0,5% Mn при 300 К (1)
и 80 К (2)

Таким образом, марганец, введенный в сульфид цинка, не только создает центры свечения, но и глубокие ловушки для электронов, которые в свою очередь являются источником начальных электронов для предпробойной ЭЛ. Наличие этого источника изменяет все характеристики ЭЛПК при напряжениях вблизи напряжения пробоя. При более высоких напряжениях преобладающим становится туннельное проникновение начальных электронов с поверхности.

Литература

1. Т. В. Битова, В. П. Васильченко, Л. Л. Матизен. - См. наст. сборник, стр. 3.
2. N. Rühle, V. Marello, A. Onton. - J. Electron. Mat., 8, 1979, 839.
3. M. Yoshida, Y. Kakihara, T. Yamashita. Jap. J. Appl. Phys. 17, 1978, 127.
4. Т. В. Битова, В. П. Васильченко, Л. Л. Матизен. Внутривольная люминесценция в пленках ZnS. В печати.

THE INFLUENCE OF DEEP LEVELS ON THE
PROPERTIES OF ELECTROLUMINESCENT CELLS

V. Vaeilchenko, L. Matiaen

S u m m a r y

The role of deep electronic levels in the excitation mechanism of light emission in ZnS thin film electroluminescent cells has been discussed. The presence of these levels lowers the voltage at which light emission sets in, affects the temperature dependence of emission, changes the waveform of active current through the electroluminescent cell and decelerates the electroluminescence buildup. The deep electronic levels are introduced by manganese.

О РАЗЛОЖЕНИИ СПЕКТРОВ СВЕЧЕНИЯ
ZnS-ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ
ЧАСТОТАХ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ПОЛЯ

Л. А. Лембра, Л. И. Селлиов

Проведено разложение спектров излучения электролюминофоров ZnS-Cu, Al-, NaCl методом Аленцева-Фока при различных частотах возбуждающего поля. Получено три доминирующие подполосы, причем с повышением возбуждающей частоты в суммарном спектре увеличивается вклад более коротковолновых подполос.

Как известно, спектры излучения цинксульфидных люминофоров неэлементарны, так как их положение и форма зависят от условий возбуждения. Относительно природы этих спектров излучения существует две весьма различные точки зрения. С одной стороны считают, что люминесценция обусловлена центрами свечения, число различных типов которых не очень большое. Кроме того, спектр усложняется еще из-за наличия собственных дефектов. С другой стороны предполагают, что люминесценция обусловлена межпримесной рекомбинацией в хаотическом наборе донорно-акцепторных пар.

В последнее десятилетие некоторыми из исследователей спектральных характеристик сульфида цинка (например, [1, 2, 3, 4]) была предпринята попытка разложения спектров на подполосы. Для разложения сложных спектров на индивидуальные составляющие пользуются двумя различными методами [5]. Во-первых, в основу расчета берется предположение, что индивидуальные полосы имеют гауссову форму и ставится задача только о наиболее простом способе нахождения их параметров. Однако не совсем ясно, почему в качестве элементарной следует брать именно гауссову, а не какую-нибудь другую колоколообразную кривую. Кроме того, форма полосы зависит от системы координат, в которой она изображена. Во-вторых, пользуются методом Аленцева-Фока. В этом случае не требуются

ся никакие предположения о форме индивидуальных полос. Такое разложение можно проводить, изображая спектры в любых координатах. Достоинством метода является также существование экспериментального критерия применимости метода — наличия горизонтальных участков на графике отношения спектров. Если требуется разделить на подполосы спектры, состоящие из многих полос, то исходные спектры должны быть измерены с высокой точностью, так как края спектра особенно важны для правильного исключения индивидуальных полос. Этот метод разложения спектров пригоден и в том случае, когда индивидуальные полосы сильно перекрываются, а исходные спектры мало отличаются друг от друга. Однако ни один метод не может дать стопроцентной гарантии адекватного разложения, так как задача разложения сложных спектров математически не совсем корректно поставлена [6].

Из литературных данных видно, что в большинстве случаев велось разложение спектров фотолуминесценции сульфида цинка [1, 2, 4, 7, 8]. Анализ спектров электролуминесценции данного объекта проводился лишь в двух работах [2, 3]. Первый метод разложения использовался меньше [2, 4], в большинстве случаев был применен второй метод [1, 2, 3, 7, 8]. Исследовались как активированные медью, так и неактивированные образцы в виде монокристаллов, порошкообразных объектов и пленок. Количество полученных подполос у различных авторов находится в пределах от трех до восьми, в положениях подполос тоже наблюдаются некоторые расхождения. Однако во всех случаях получаемое число подполос превосходит ранее предполагаемые две полосы — т. н. синюю и зеленую с максимумами соответственно около 2,69 и 2,38 эВ [9, 10].

Нами исследовались порошковые электролуминесцентные конденсаторы, изготовленные на основе электролюминофоров $ZnS-Cu$, Al , $NaCl$ с зеленым свечением. Электролюминофоры синтезировались в лаборатории электролуминесценции и полупроводников ТГУ из ZnS безгазовым способом в замкнутом объеме. Объекты возбуждались переменным напряжением от генератора звуковой частоты. Было выбрано четыре различные частоты в интервале 0,4...16 кГц при напряжении 140 В. Излучение измерялось с помощью монохроматора УМ-2 и регистрировалось фотоэлектронным умножителем ФЭУ-38. Аппаратура обеспечивала регистрацию спектров излучения с достаточной точностью. Спектры излучения исправлены на дисперсию монохроматора и спек-

тральную чувствительность фотоумножителя. Измерения выполнены при температуре 300 К. Разложение спектров проведено методом Алленцева-Фока на ЭВМ И5 ВСМ-5.

Так как увеличение частоты возбуждающего поля приводит к изменению спектра излучения цинксульфидных электролюминофоров, можно для разложения спектров на подполосы использовать спектры одного и того же объекта, снятые при различных частотах. Учитывая зависимость положения максимума полосы излучения от частоты возбуждающего напряжения, частоты выбирают так, чтобы спектры были наиболее различающимися [11].

Нас интересовало, как влияет изменение возбуждающей частоты на соотношения интенсивностей подполос. В качестве примера на рисунке приведены результаты разложения спектров излучения электролюминофора $ZnS-Cu, Al, NaI$, снятых при частотах возбуждающего напряжения 0,4 и 16 кГц.

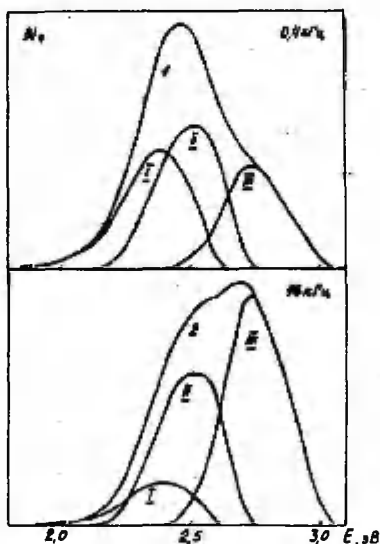


Рис. Спектры излучения при различных частотах возбуждающего напряжения: I - 0,4 кГц; 2 - 16 кГц. Соответствующие подполосы I - III, полученные разложением

Разложение удалось довести до трех подполос (I-III), с максимумами (определенными по полуширине) соответственно при 2,37; 2,49 и 2,75 эВ. Полуширины подполос находятся в пределах 0,28...0,31 эВ. Как видно, при различных частотах возбуждения наблюдается перераспределение интенсивностей между подполосами. Отношение интенсивностей подполос I, II и III при частоте 0,4 кГц равно 1,00:1,19:0,85, а при частоте 16 кГц 1,00:3,53:5,29. Если при частоте 0,4 кГц интенсивности всех подполос сравнимы и немного преобладает подполоса II, то при частоте 16 кГц значительно преобладает подполоса III. Таким образом, наблюдаемый сдвиг суммарной полосы в более коротковолновую сторону при увеличении возбуждающей частоты является результатом перераспределения интенсивностей всех подполос. Для адекватного описания частотного сдвига исследуемой суммарной полосы в интервале 0,4...16 кГц требуется не менее трех четко выделяемых подполос. У подполосы I наблюдается небольшая асимметрия, которая дает возможность предположить вклад от какой-то очень слабой подполосы около 2,1 эВ. Итак, в данном случае можно считать доминирующими три подполосы.

Наши результаты находятся в хорошем согласии с результатами других авторов. В работах, где проводилось разложение спектров электролюминесценции ZnS-Cu [2, 3], наблюдались те же подполосы. В работе [2], кроме этих подполос, наблюдались еще некоторые, но в объектах была высокая концентрация активатора Cu, что может увеличивать количество различных центров излучения.

Наши результаты подтверждают точку зрения о существовании небольшого количества центров свечения в цинксульфидных люминофорах. Для их объяснения не требуется гипотеза о том, что за люминесценцию сульфида цинка ответственен хаотический набор донорно-акцепторных пар. Относительно строения соответствующих подполосам центров на основе нашего ограниченного материала пока трудно делать какие-либо заключения.

Наблюдаемую зависимость спектров излучения от частоты возбуждающего поля можно объяснить рекомбинационным взаимодействием различных центров свечения, механизм которого заключается в следующем. Центры люминесценции разного сорта имеют значительно различающиеся параметры. Основной уровень центров голубой люминесценции в сульфиде цинка расположен ближе к валентной зоне, чем уровень центров зеленой люминес-

ценции. Поэтому дырки удерживаются на нем менее прочно и за время полупериода рекомбинации успевают частично перейти на центры зеленой люминесценции. Во время полупериода ионизации дырки не остаются ни на тех, ни на других центрах люминесценции и возвращаются на них только в начале полупериода рекомбинации. Поэтому перераспределение дырок каждый раз начинается заново. Чем выше частота, тем меньше времени отводится на перераспределение дырок и, следовательно, тем больше их остается на центрах голубой люминесценции. Это приводит к росту синей полосы по отношению к зеленой полосе.

Это рассуждение применено для случая двух полос. В работе [12], например, таким образом качественно объяснено перераспределение интенсивностей между т. н. синей и зеленой полосами. Однако, как оказалось, число подполос больше. По изменению их относительной интенсивности можно предположить, что аналогичный механизм применим и в данном случае. Детальный анализ рекомбинационного взаимодействия в случае центров нескольких сортов следует провести в дальнейшем.

Авторы выражают благодарность Э. Тальвисте за ряд ценных замечаний при обсуждении результатов работы и Т. Таркпеа за участие в проведении измерений.

Литература

1. Е. Е. Букке, Т. И. Вознесенская, Н. П. Голубева и др. - Тр. ФИАН СССР, 59, 1972, 25.
2. Л. Дворжак, З. Купка. - Аста UROL FRN, 53, 1977, 247.
3. Х. Тальвик. Дипломная работа. Тарту, 1979 (на эст. яз.).
4. У. Х. Ньим, А. К. Тийрик. - Тезисы докладов XXVII совещания по люминесценции (кристаллофосфоры). Рига, 1980, 227.
5. М. В. Фок. - Тр. ФИАН СССР, 59, 1972, 3.
6. М. В. Фок. - ЖПС, 29, 1978, 127.
7. Н. П. Голубева, М. В. Фок. - ЖПС, 17, 1972, 261.
8. И. И. Антипова-Каратаева, Н. П. Голубева, М. В. Фок. - Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 1973, 410.
9. Л. М. Бонч-Бруевич. - Изв. АН СССР, сер. физ., 26, 1962, 468.
10. А. В. Бурлаков. - Опт. и спектр. Сб. статей I, 1963, 308.
11. Л. А. Лембра. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553, Тарту, 1980, 53.
12. М. В. Фок. - Опт. и спектр., 11, 1961, 98.

ON RESOLVING EMISSION SPECTRA
OF ZnS-ELECTROLUMINOPHORS AT DIFFERENT
EXCITATION FREQUENCIES

L. Lembra, L. Selliov

S u m m a r y

The method of Alenzev and Fock has been used for the analysis of the emission spectra of ZnS-Cu, Al, and Hal electroluminophors. The wide "green" emission band of these electroluminophors is shown to consist of at least three subbands with maximum energies of 2,37; 2,49 and 2,75 eV and half-widths of 0,30 eV each. It is shown that the frequency dependence of the spectra of these electroluminophors in the 0,4...16 kHz range is satisfactorily described by redistribution of emission intensities between these subbands. By this the intensities of high energy subbands increase with increasing excitation field frequency.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СПЕКТРОВ СВЕЧЕНИЯ
ZnS-Cu, Al ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРА

Т. Х. Кольмоя

В работе исследованы спектры излучения фотолюминесценции и электролюминесценции электролюминофора ZnS-Cu, Al.

Известно, что спектр излучения ZnS-Cu электролюминофоров, представляющий собой наложение нескольких подполос, оказывается чувствительным к условиям возбуждения люминофора. Наибольшее влияние на спектр оказывает частота изменения возбуждающего напряжения [1-4]. Как правило, с увеличением частоты наблюдается смещение полосы излучения в коротковолновую сторону, что связывается с процессом преимущественной передачи дырок от центров синего к центрам зеленого свечения [4, 5]. Изменение величины напряжения оказывает наиболее заметное влияние на спектр излучения люминофоров ZnS-Mn, Cu, где интенсивность желтой полосы, связанной с Mn, увеличивается с возрастанием приложенного напряжения быстрее, чем интенсивность зеленой полосы [6]. У люминофоров, не содержащих Mn, изменение величины напряжения, однако, мало влияет на спектр излучения [7, 8].

В настоящей работе предпринята попытка анализа указанной ситуации на примере электролюминофора ZnS-Cu, Al.

Исследовались спектры фотолюминесценции (ФЛ) и электролюминесценции (ЭЛ) электролюминофора ZnS-Cu, Al приготовленного безгазовым способом [9] при 960 °C с содержанием в шихте Cu в количестве $24 \cdot 10^{-3}$ г/г и Al - $0,6 \cdot 10^{-3}$ г/г.

ФЛ возбуждалась линией 365 нм, выделенной из излучения ртутной лампы ДРШ-500 монохроматором с репликой 600 линий/мм.

ЭЛ того же люминофора возбуждалась синусоидальным напряжением в электролюминесцентном конденсаторе обычной конструкции с лаком ЭП-96 в качестве связующего.

Все полученные спектры имели одну широкую полосу излучения с максимумом около 520 нм (2,38 эВ) и шириной $\sim 0,4$ эВ. (рис. 1). Сравнение спектров ФЛ и ЭЛ, имеющих одинаковое

положение максимума полосы излучения, показывает, что они имеют одинаковую форму. Это свидетельствует об одинаковом строении центров излучения и об одинаковом механизме рекомбинации при фотовозбуждении и при электровозбуждении, подтвержденном ранее для различных ZnS электролюминофоров [5, 10, 11].

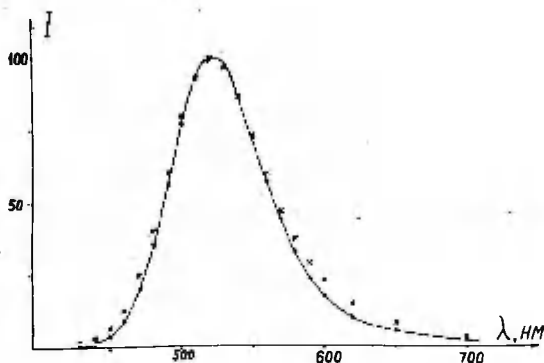


Рис. 1. Спектр люминесценции электролюминофора $ZnS-Cu, Al$: —•— — электролюминесценция, —x— — фотолюминесценция

Для таких спектров определялась длина волны максимума полосы излучения λ_{max} по спектральной полуширине. Определенное таким образом положение максимума не совсем точно совпадает с истинным, но позволяет более точно фиксировать малые смещения сложной спектральной полосы [12].

Спектры ФЛ снимались при различных интенсивностях возбуждения. Наблюдается характерный для сине-зеленой полосы излучения ZnS сдвиг спектра в коротковолновую область при увеличении интенсивности возбуждения (рис. 2, кривая 1).

Для спектров ЭЛ положение максимума полосы излучения существенно зависит от частоты возбуждающего поля. Как было указано выше, с увеличением частоты происходит сдвиг спектра в сторону более коротких волн (рис. 2, кривые 2...7). В то же время, однако, положение максимума полосы излучения ЭЛ почти не зависит от величины приложенного напряжения (рис. 2, кривая 8).

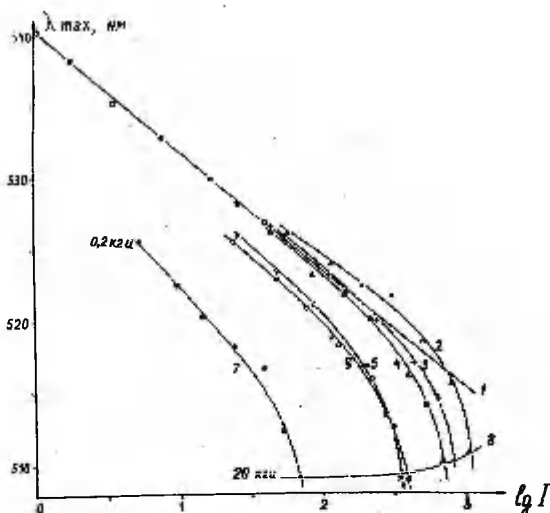


Рис. 2. Зависимость положения максимума полосы излучения от интенсивности излучения: 1 - фотолюминесценция, 2...7 - электролюминесценция при фиксированных напряжениях (2 - 100 В, 3 - 140 В, 4 - 160 В, 5 - 180 В, 6 - 200 В, 7 - 220 В), в зависимости от частоты (экспериментальные точки сняты при частотах 0,2 кГц, 0,5 кГц, 1 кГц, 2 кГц, 5 кГц, 10 кГц и 20 кГц), 8 - положение максимума при фиксированной частоте (20 кГц)

Только при больших напряжениях происходит незначительное смещение $\Delta E_3 = -0,0009$ эВ в сторону длинных волн при увеличении интенсивности излучения в 15 раз. Примечательно, что при увеличении интенсивности ФЛ во столько же раз максимум полосы излучения смещается в сторону коротких волн на $\Delta E_2 = 0,0459$ эВ.

Таким образом, оказывается, что в данном люминофоре имеет место коротковолновое смещение полосы излучения с увеличением плотности возбуждения, аналогичное j - сдвигу [13]. Оно отчетливо проявляется при фотовозбуждении, но никак не обнаруживается при изменении напряжения возбуждения ЭЛ на данной частоте. В таком случае трудно предположить, что перераспределение интенсивности в спектре данного люминофора определяется рекомбинационным воздействием

центров излучения, рассмотренным в [4], так как последнее не должно зависеть от плотности стационарного возбуждения. В то же время наблюдаемые особенности полностью объясняются на основе механизма рекомбинации при ЭЛ, рассмотренного в [14-16]. Согласно этому при возбуждении ЭЛ в области сильного поля заготавливаются не ионизованные центры свечения, а дырки, которые сохраняются на поверхности и при перемене направления поля возвращаются на уровни центров свечения и дают рекомбинационное излучение. В области рекомбинации сильного поля нет, т. е. пространственный заряд на центрах свечения не накапливается. Иными словами, концентрация ионизованных центров свечения остается невысокой даже при больших напряжениях возбуждения. Поэтому и не наблюдается спектрального сдвига от напряжения на данной частоте. С уменьшением частоты эта концентрация, естественно, еще убывает, что приводит к смещению спектральной полосы излучения аналогично t -сдвигу [13].

Согласно изложенному можно принять, что положение максимума полосы излучения определяется однозначно плотностью возбуждения (концентрацией ионизованных центров активатора) как при фотовозбуждении, так и при электровозбуждении данного люминофора. Тогда можно, по данным рис. 2, получить для каждого режима электровозбуждения некоторую эффективную плотность возбуждения, используя график ФЛ как калибровочный. Критерием для равенства плотностей возбуждения при ФЛ и ЭЛ является одинаковое положение максимума полосы. Последнее, как видно из рис. 1, одновременно обеспечивает хорошее совпадение контуров полосы в целом.

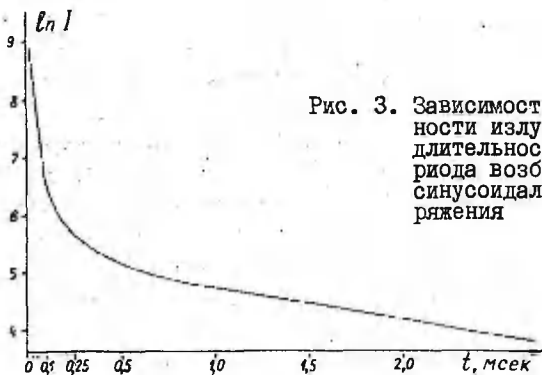


Рис. 3. Зависимость интенсивности излучения от длительности полупериода возбуждающего синусоидального напряжения

На рис. 3 приведена зависимость определенной таким образом эффективной плотности возбуждения ЭЛ от времени рекомбинации, принятого равным длительности полупериода возбуждающего напряжения. Видно, что эта зависимость представляется двумя экспоненциальными участками. Установлено, однако, что рекомбинация при ЭЛ имеет четко выраженный экспоненциальный характер с единой постоянной времени [17, 18]. Наличие же двух участков в данном случае можно связать с различием в сечениях захвата дырок при их возвращении на центры, дающие свечение в голубой и зеленой областях спектра ($\delta_{\text{гол.}}$ и $\delta_{\text{зел.}}$ соответственно).

При этом, очевидно,

$$\frac{\delta_{\text{гол.}}}{\delta_{\text{зел.}}} = \left(\frac{I_{\text{гол.}}}{I_{\text{зел.}}} \right) \quad t \rightarrow 0$$

По данным рис. 3 имеем $\delta_{\text{гол.}} = 45 \delta_{\text{зел.}}$

Литература

1. P. Zalm. - Phil. Res. Rept. 11, 1956, 353.
2. А. М. Бонч-Бруевич. - Изв. АН СССР, сер. физ. 26, 1962, 268.
3. А. В. Бурлаков. - Опт. и спектр., сб. Люминесценция, I, 1963, 308.
4. М. В. Фок. - Опт. и спектр., II, 1961, 98.
5. И. К. Верещагин. Электролюминесценция кристаллов. М., 1974.
6. В. Н. Фаворин, Л. П. Поскачеева. - Опт. и спектр., 7, 1959, 706.
7. О. Н. Казанкин и др. - В сб.: Химия и технология люминофоров (Труды ГИИХ), вып. 43, Л., 1960, 46.
8. В. П. Деркач, В. М. Корсунский. Электролюминесцентные устройства. Киев, 1968.
9. О. Н. Казанкин. Изучение процессов формирования и разработка эффективных методов синтеза цинксulfидных электролюминофоров. Канд. дисс., ГИИХ, 1964.
10. Г. Хениш. Электролюминесценция. М., 1964.
11. Н. Kukimoto, S. Oda, H. Katayama. - J. Luminescence, 12/13, 1976, 923.
12. Л. А. Лембра. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту, 1981, 53.

13. М. А. Ризаханов, М. М. Хамидов, И. Я. Абрамов. - ФТП, 12, 1978, 2186.
14. Е. Е. Букке, Л. А. Винокуров, М. В. Фок. - Опт. и спектр, 16, 1964, 491.
15. Е. Ю. Львова. - Труды ФИАН, 50, 1970, 3.
16. Прикладная электролюминесценция / Под ред. М. В. Фока, М., 1974.
17. И. Я. Лямичев. - В сб.: Вопросы физики электролюминесценции. Киев, 1975, 50.
18. И. Я. Лямичев, М. В. Фок. - В сб.: Шестая Всесоюзная конференция по электролюминесценции. Тезисы докладов. Днепропетровск, 1977, 42.

ON SOME FEATURES OF EMISSION SPECTRA
OF ZnS:Cu, Al ELECTROLUMINOPHORS

T. Kõlmoja

S u m m a r y

The shape of wide blue-green emission band of a powdered ZnS:Cu, Al electroluminophor excited by UV irradiation (365 nm line of Hg-lamp) and by AC electric field is generally the same (Fig. 1). A shift with the increase in UV excitation intensity as well as with the increasing frequency of AC field is established. On the contrary, almost no shift is detected with AC excitation voltage (Fig. 2). It is assumed that the interaction of "blue" and "green" luminescent centers by recombination (Ref. 4) is not the case. A more convenient explanation of these shifts is given on the basis of the recombination scheme by AC excitation proposed in Ref. 14-16. The main feature of this scheme is that the concentration of ionized luminescence centers is sufficiently low even at high field strengths of AC excitation.

К ТЕОРИИ ВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНОК НА ПОДЛОЖКУ ПРИ НАКЛОННОМ ПОЛОЖЕНИИ ИСТОЧНИКА

Ю. Я. Лембра, Х. В. Сиймон

Выведены формулы, позволяющие вычислить эффективную толщину пленки при вакуумном нанесении в случае наклонного положения кольцевого и дискового источников относительно подложки. Численный расчет показывает, что в обоих случаях можно получить однородные пленки на больших площадях при угле наклона источника от 40° до 60° .

В связи с развитием метода эпитаксии молекулярных пучков, при котором на одну подложку направляются пучки молекул различных веществ, становится актуальной задача исследования нанесения пленки на подложку при наклонном положении источника (см., например, [1, 2]).

Вывод основных формул

В данной статье мы исследуем упрощенный вариант установки, состоящей только из одного кольцевого или дискового источника. Подложку считаем плоской. Угол между нормалью к поверхности источника и нормалью к поверхности подложки обозначим через ε (рис. 1).

Введем декартовы прямоугольные координаты с началом в центре источника O . Ось Oz направим перпендикулярно к плоскости источника. Ось Ox выберем в плоскости, определяемой нормалью к поверхности источника и нормалью к поверхности подложки. Координаты произвольной точки источника E обозначим через (x_E, y_E, z_E) , причем, очевидно, $z_E = 0$. Координаты произвольной точки подложки R обозначим через (x_R, y_R, z_R) .

Прямолинейность траектории молекул в высоком вакууме позволяет установить аналогию между направленным молекулярным пучком и световым пучком. С учетом этого обстоятельства можно согласно [3, с. 47] для массы вещества dM'_z , осаж-

денного на элементе поверхности dA_n , окружающего точку подложки R , написать формулу:

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

Здесь dM_e - масса вещества, испаренного с элемента поверхности dA_e , окружающего точку источника E ; r - расстояние между точками источника E и подложки R ; φ - угол испарения; ϑ - угол падения (определения см. на рис. I или [3, с. 46-47]).

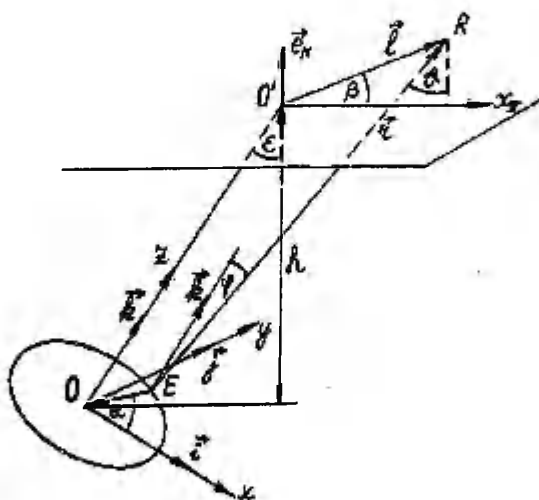


Рис. I. Схема установки с наклонным расположением источника

Удобно ввести вектор \vec{r} , направленный из точки E в точку R :

$$\vec{r} = (x_R - x_E) \vec{i} + (y_R - y_E) \vec{j} + z_R \vec{k}, \quad (2)$$

где \vec{i} , \vec{j} и \vec{k} - единичные векторы осей Ox , Oy и Oz

соответственно.

С учетом формулы (2) расстояние r выражается так:

$$r = \sqrt{(x_R - x_E)^2 + (y_R - y_E)^2 + z_R^2}. \quad (3)$$

Введем также единичный вектор \vec{e}_r согласно следующему определению:

$$\vec{e}_r = \frac{\vec{r}}{r}. \quad (4)$$

После этого можно углы испарения и падения легко найти методом скалярного произведения.

Угол испарения φ можно найти из условия

$$\cos \varphi = \vec{e}_r \vec{k}. \quad (5)$$

Пользуясь формулами (2) и (4) получим

$$\cos \varphi = \frac{z_R}{r}. \quad (6)$$

Угол падения ϑ можно найти из условия

$$\cos \vartheta = \vec{e}_r \vec{e}_N, \quad (7)$$

где \vec{e}_N — единичный вектор нормали к поверхности подложки.

Так как из простого геометрического построения следует, что

$$\vec{e}_N = -\sin \varepsilon \cdot \vec{i} + \cos \varepsilon \cdot \vec{k}, \quad (8)$$

то получим из формул (2), (4) и (7):

$$\cos \vartheta = \frac{x_E - x_R}{r} \sin \varepsilon + \frac{z_R}{r} \cos \varepsilon. \quad (9)$$

Чтобы сравнить теоретические результаты с экспериментом, удобно на поверхности подложки ввести полярные координаты (ϱ, β) с полюсом в центре подложки O' . Полярную ось выберем вдоль прямой, вдоль которой пересекаются плоскость подложки и плоскость, определяемая нормалью к плоскости подложки и нормалью к поверхности источника (см. рис. 1). Единичный вектор \vec{e}_{ϱ} вдоль полярной оси выражается так:

$$\vec{e}_{x_{\pi}} = \cos \varepsilon \cdot \vec{i} + \sin \varepsilon \cdot \vec{k}. \quad (I0)$$

Направим вектор \vec{l} из полюса O' в произвольную точку подложки R . Тогда можем написать:

$$\vec{l} = l \cos \rho \cdot \vec{e}_{x_{\pi}} + l \sin \rho \cdot \vec{j}. \quad (II)$$

С учетом формул (I0) и (II) получим

$$\vec{l} = l \cos \varepsilon \cos \rho \cdot \vec{i} + l \sin \rho \cdot \vec{j} + l \sin \varepsilon \cos \rho \cdot \vec{k}. \quad (I2)$$

Из рис. I видно, что имеет место векторное равенство

$$\vec{l} + \frac{h}{\cos \varepsilon} \vec{k} = \vec{r} + x_{\varepsilon} \vec{i} + y_{\varepsilon} \vec{k}. \quad (I3)$$

Теперь из (2) и (I2) вытекает

$$\left. \begin{aligned} x_R &= l \cos \varepsilon \cos \rho \\ y_R &= l \sin \rho \\ z_R &= \frac{h}{\cos \varepsilon} + l \sin \varepsilon \cos \rho \end{aligned} \right\} \quad (I4)$$

В целях дальнейших выкладок, когда возникает необходимость интегрирования по поверхности источника, удобно также на поверхности источника ввести полярные координаты (s, α) с полюсом в центре источника O . В качестве полярной оси выберем ось Ox . Таким образом можно написать:

$$\left. \begin{aligned} x_{\varepsilon} &= s \cos \alpha \\ y_{\varepsilon} &= s \sin \alpha \end{aligned} \right\} \quad (I5)$$

Аналогично [3, с. 38] введем скорость испарения массы Γ , т. е. массу, испаренную с единицы площади источника в единицу времени. Поэтому для величины dM_e , стоящей в формуле (I), можем написать выражение

$$dM_e = \Gamma s ds d\alpha dt, \quad (I6)$$

где dt - время испарения.

пленки в точке (ℓ, β) . Теперь можно согласно [3, с. 78] найти толщину пленки d из условия

$$d = \frac{1}{\rho} \frac{dM_2}{dA_2}, \quad (21)$$

где ρ — плотность материала пленки. Подставляя сюда dM_2 из формулы (20), получим

$$d = \frac{1}{\pi \rho} \int \Gamma \, ds \, d\alpha \, dt. \quad (22)$$

Однако с учетом [4, с. 21-22] надо отметить, что методика, предложенная в [3] для определения толщины пленки, носит приближенный характер, поскольку понятие толщины в применении к тонким пленкам нуждается в дополнительном определении. При этом исходят из электронно-микроскопических исследований, которые показали, что на ранних стадиях осаждения пленки не являются сплошными, а состоят из отдельных зерен, имеющих различные размеры. Поэтому понятие толщины должно быть связано со структурой пленки. В связи с этим величина d , определяемая формулой (22), называется также эффективной толщиной пленки [4, с. 22].

Кольцевой источник

Перейдем к применению общих результатов, полученных в предыдущем разделе, в случае кольцевого источника. Обозначим радиус и ширину кольца соответственно через s_0 и Δs . Рассмотрим узкое кольцо, т. е. допустим, что $\Delta s \ll s_0$. Допустим еще, что скорость испарения Γ является постоянной. В этих предположениях получим из формулы (22)

$$d = \frac{\Gamma \tau}{\pi \rho} \left(\int_0^{2\pi} f(s_0, \alpha, \ell, \beta) d\alpha \right) s_0 \Delta s, \quad (23)$$

где τ — время испарения.

Здесь и также в целях приложений следующего раздела целесообразно ввести функцию F по определению

$$F(s, \ell, \beta) = \int_0^{2\pi} f(s, \alpha, \ell, \beta) d\alpha. \quad (24)$$

Исходя из формулы (18) интеграл от функции ϕ по α вычисляется элементарно:

$$F(\alpha, \ell, \beta) = \frac{2\pi(a_n - b_n)}{(n^2 - r^2 - q^2)^{3/2}} \quad (25)$$

Подчеркиваем, что явная зависимость функции F от аргументов α , ℓ и β видна из формул (19).

Для узкого кольцевого источника можно положить $\alpha = \alpha_0$. Формула (25) принимает вид

$$F(\alpha_0, \ell, \beta) = \frac{2\pi(a_0 n_0 - b_0 q_0)}{(n_0^2 - r_0^2 - q_0^2)^{3/2}}, \quad (26)$$

где в правой части величины, отмеченные индексом нуль, надо по формулам (19) вычислить при $\alpha = \alpha_0$.

Величину Γ_{τ} в формуле (23) можно связать с полной массой M_e , испущенной с кольцевого источника

$$M_e = 2\pi \Gamma_{\tau} \alpha_0 \Delta \lambda. \quad (27)$$

С учетом формул (24) и (27) получим из (23) для толщины пленки в точке (ℓ, β) следующую формулу:

$$d = \frac{M_e F(\alpha_0, \ell, \beta)}{2\pi^2 \rho}. \quad (28)$$

Найдем также толщину пленки d_0 в центре подложки, где $\ell = 0$. Из формулы (28) вытекает

$$d_0 = \frac{M_e F(\alpha_0, 0, 0)}{2\pi^2 \rho}. \quad (29)$$

Здесь для определенности мы записали также $\beta = 0$. При $\ell = 0$, конечно, угол β является неопределенным. Однако, как видно из (19) и (25), величина F при $\ell=0$ от β не зависит. Поэтому d_0 можно представить в форме (29).

Как видно из выражения (28) при заданном расстоянии ℓ от центра подложки, толщина пленки зависит от азимута β , т. е. распределение испаренного вещества на подложке не яв-

ляется центрально-симметричным. Чтобы получить однородную по азимуту пленку, следует подложку вращать с постоянной угловой скоростью вокруг оси, которая проходит через центр подложки и является перпендикулярной к плоскости подложки. Если время испарения намного больше периода вращения подложки, то этому вращению соответствует усреднение формулы (28) по углу β . Поэтому введем среднюю толщину \bar{d} по формуле

$$\bar{d} = \frac{M_0}{4\pi^3 \rho} \int_0^{2\pi} F(s_0, l, \beta) d\beta. \quad (30)$$

Этот интеграл является более сложным. В конкретных приложениях мы использовали для его вычисления машинный способ.

Таким образом, для описания качества пленки можно предложить параметр \bar{d}/d_0 и исследовать, как этот параметр изменяется с расстоянием от центра подложки l . Так как согласно формулам (18), (19), (24), (29) и (30) величины \bar{d} и d_0 являются однородными функциями одинаковой степени относительно аргументов s_0 , l и h , то можно построить кривые, характеризующие зависимость относительной толщины пленки \bar{d}/d_0 от относительного расстояния l/h . При этом параметрами кривых являются относительный радиус источника s_0/h и угол наклона источника ε .

В качестве примера результатов машинного расчета рассмотрим сперва рис. 2а, характеризующий распределение плен-

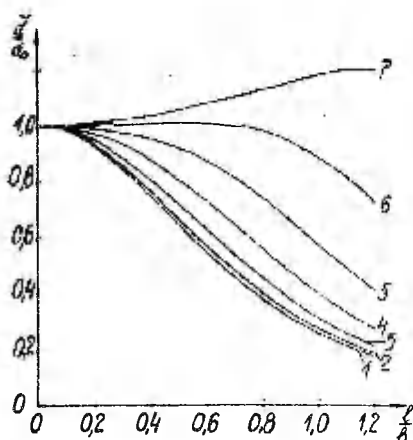


Рис. 2а. Распределение пленки по толщине для узкого кольцевого источника с $s_0/h = 0,05$; $\varepsilon = 0^\circ$;
 1- $\varepsilon = 10^\circ$;
 2- $\varepsilon = 20^\circ$;
 3- $\varepsilon = 30^\circ$;
 4- $\varepsilon = 40^\circ$;
 5- $\varepsilon = 50^\circ$;
 6- $\varepsilon = 50^\circ$;
 7- $\varepsilon = 60^\circ$.

ки по толщине для узкого кольцевого источника с малым относительным радиусом $s_0/h = 0,05$ при различных углах наклона ε . Как видно из рисунка, при малых углах наклона однородность пленки наблюдается только вблизи центра подложки. Для улучшения однородности пленки следует увеличить угол наклона. Как показывает кривая 6, при $\varepsilon = 50^\circ$ получается хорошая однородность на достаточно больших расстояниях от центра до расстояния $l \approx 0,8 h$ толщина пленки лишь на 2% отличается от толщины в центре. При увеличении относительного радиуса источника s_0/h результаты вычисления вначале мало отличаются от приведенных на рис. 2а. Поэтому обращаемся к рис. 2б, где изображено распределение пленки по толщине для источников $s_0/h = 0,4$ и $0,8$ для различных ε .

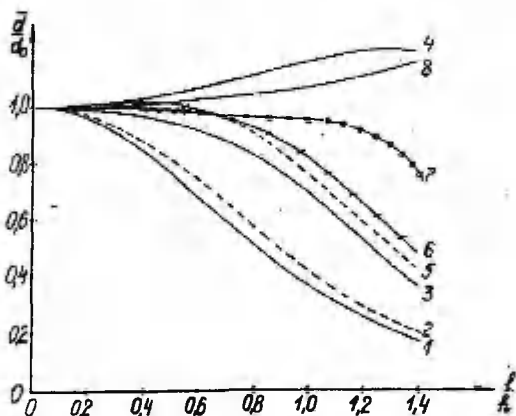


Рис. 2 б. Распределение пленки по толщине для узкого кольцевого источника:

- 1 - $s_0/h = 0,4$; $\varepsilon = 0^\circ$;
- 2 - $s_0/h = 0,4$; $\varepsilon = 20^\circ$;
- 3 - $s_0/h = 0,4$; $\varepsilon = 40^\circ$;
- 4 - $s_0/h = 0,4$; $\varepsilon = 60^\circ$;
- 5 - $s_0/h = 0,8$; $\varepsilon = 0^\circ$;
- 6 - $s_0/h = 0,8$; $\varepsilon = 20^\circ$;
- 7 - $s_0/h = 0,8$; $\varepsilon = 40^\circ$;
- 8 - $s_0/h = 0,8$; $\varepsilon = 60^\circ$

Как видно из кривой 7, качественную пленку можно получить из источника с $s_0/h = 0,8$ при $\varepsilon = 40^\circ$: до расстояния $l \approx 0,8 h$ толщина отличается лишь на 3% от толщины в центре. Даже при увеличении расстояния сперва не возникает сильного уменьшения толщины пленки: при $l \approx h$ толщина пленки отличается только на 5% от толщины в центре. Приведенные примеры свидетельствуют о том, что кольцевой источник позволяет при подходящем угле наклона получить качественные пленки.

Дисковый источник

Обозначим радиус диска через s_0 . Тогда можно исходя из общей формулы (22) получить с учетом формулы (24) для толщины пленки в точке (l, β) следующее выражение:

$$d = \frac{\Gamma\tau}{\pi\rho} \int_0^{s_0} F(s, l, \beta) s ds. \quad (31)$$

Величину $\Gamma\tau$ можно связать с полной массой M_e , испускаемой с дискового источника

$$M_e = \pi s_0^2 \Gamma\tau. \quad (32)$$

Таким образом получим из формулы (31):

$$d = \frac{M_e}{\pi^2 \rho s_0^2} \int_0^{s_0} F(s, l, \beta) s ds. \quad (33)$$

Аналогично предыдущему разделу введем толщину пленки в центре подложки

$$d_0 = \frac{M_e}{\pi^2 \rho s_0^2} \int_0^{s_0} F(s, 0, 0) s ds \quad (34)$$

и усредненную толщину на расстоянии l от центра подложки

$$\bar{d} = \frac{M_e}{2\pi^3 \rho s_0^2} \int_0^{s_0} \int_0^{2\pi} F(s, l, \beta) s ds d\beta. \quad (35)$$

В конкретных приложениях мы использовали машинный расчет интегралов, стоящих в формулах (34) и (35).

Также как и в предыдущем разделе используем для описания качества пленки параметр \bar{d}/d_0 . В силу выражений (18), (19), (24), (34) и (35) величины \bar{d} и d_0 можно рассматривать как однородные функции нулевой степени относительно аргументов s_0 , l и h . Это позволяет построить кривые, характеризующие зависимость величины \bar{d}/d_0 от относительного расстояния l/h при параметрах источника s_0/h и ε .

Что касается результатов машинного расчета в случае дискового источника, то можно отметить, что при малых относительных радиусах источника s_0/h результаты мало отличаются от приведенных на рис. 2а для кольцевого источника. Поэтому обращаемся к рис. 3, на котором параметры кривых соответствуют параметрам кривых рис. 2б.

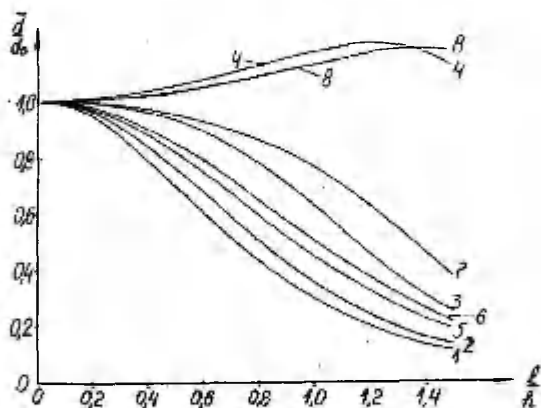


Рис. 3. Распределение пленки по толщине для дискового источника. Параметры кривых соответствуют рис. 2б

Здесь также лучшие результаты можно получить в случае кривых 4, 7 и 8, т. е. при углах наклона от 40° до 60° . Однако степень однородности меньше, чем в случае кольцевого испарителя. Это говорит о том, что в целях получения однородной пленки на больших площадях кольцевой источник, по-видимому, является более выгодным, чем дисковый испаритель. Для сравнения отметим, что в [3, с. 87] получен аналогич-

ный вывод в случае параллельного положения плоскостей источника и пленки.

Литература

1. S. Nagata, T. Tanaka. - J. Appl. Phys., 48, 1977, 940.
2. N. Matsunaga, M. Naganuma, K. Takahashi. - Jap. J. Appl. Phys., 16, 1977, 443.
3. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майсселя и Р. Глэнга. Т. I. М., 1977.
4. Э. И. Точицкий. Кристаллизация и термообработка тонких пленок. Минск, 1976.

ON THE THEORY OF VACUUM DEPOSITION OF LAYERS IN THE CASE OF INCLINED POSITION OF THE SOURCE

J. Lembra, H. Siimon

S u m m a r y

The formulae for calculation of the effective thickness of layers obtained by vacuum deposition are derived in the cases of ring-shaped and disk-shaped sources inclined to the substrate. The calculations show that in both cases it is possible to get homogeneous layers on large surfaces if the inclination angle of the source extends from 40 to 60° and the substrate is rotated round its centre O' (Fig. 1, angle ε).

ДЕЙСТВИЕ ПРЕССОВКИ НА ЯРКОСТЬ,
СТАРЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

К.-С. К. Ребане

Показано, что яркость, старение и электрическая прочность электролюми-
несцентных индикаторов (ЭЛИ), изготов-
ленных из люминофора, предварительно
обработанного прессовкой, зависят от
давления прессовки. В оптимальном слу-
чае наблюдается примерно двухкратное
увеличение яркости и электрической
прочности.

Введение

Под действием прессовки в порошке электролюминофора происходит ряд изменений. В работе [1] нами было показано, что при давлениях прессовки 0,2... 1 ГПа в электролюминофорах образуется много парамагнитных центров, по-видимому, F^+ -центров. Была выдвинута мысль, что F^+ -центры играют существенную роль в деградации яркости электролюми-
несцирующих источников света (ЭЛИ).

С другой стороны известно, что в некоторых случаях под действием прессовки в электролюми-
несцирующих кристаллах сульфида цинка количество светящихся штрихов может увели-
читься [2] и тем самым могла бы увеличиться и общая яр-
кость электролюминесценции.

Целью данной работы было изучение влияния прессовки на яркость и стабильность ЭЛИ, изготовленных из люминофора, обработанного прессовкой. При этом исследовалась как электрическая прочность таких ЭЛИ, так и деградация яр-
кости со временем.

I. Объекты и методика исследования

Исследовались стандартные электролюминофоры ЭЛ-516 и ЭЛ-455. Исходный люминофор прессовали в металлической матрице при помощи гидравлического пресса. Время прессовки составляло примерно 50 сек. Результаты слегка зависят от времени прессовки (рис. 1).

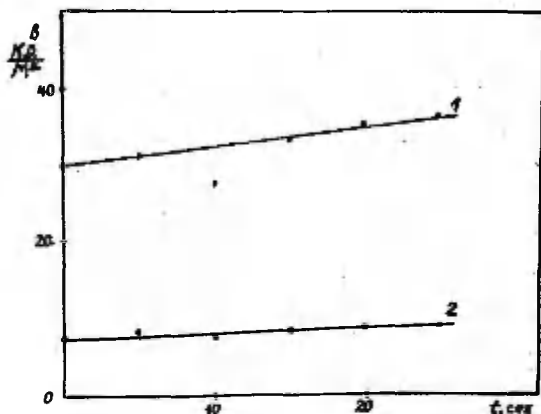


Рис. 1. Зависимость яркости свежих (1) и отработавших 100 часов (2) ЭЛИ от длительности прессовки давлением 100 МПа

Электролюминофорирующие конденсаторы изготавливались через 2-3 дня после прессовки люминофора. Способ изготовления ЭЛИ выбирался отличным от стандартного, так как размалывание порошка электролюминофора в шаровой мельнице в течение многих часов уничтожает весь эффект, вызванный прессовкой, что подтверждал соответствующий опыт. Поэтому наши ЭЛИ были изготовлены следующим образом. На проводящее стекло наносились три слоя лака ЭЛ-96. Каждый слой был высушен при 150°C в течение 1,5 часа. На третий слой лака до сушки наносили при помощи сита слой люминофора. Потом на слой люминофора нанесли еще три слоя лака. Затем испаряли слой алюминия и электрод из серебра. Из люминофора, обработанного при определенном давлении прессовки, изготавливалась серия из 6-10 ЭЛИ для каждой прессовки и результаты усреднялись. Отклонения измерений параметров отдельных ЭЛИ не отличались

более чем на 10% от среднего.

Толщину конденсаторов измеряли при помощи оптимера или же оценивали из данных измерения емкости ЭЛИ.

Электрическая прочность изучаемых ЭЛИ измерялась прибором, принцип которого описан в работе [3].

Старение конденсаторов измерялось стандартным образом.

2. Действие прессовки на яркость и старение электролюминофоров

ЭЛИ, изготовленные из порошков, обработанных прессовкой, подвергали старению в течение 200–300 часов при 5000 Гц, 115 В. Кривые старения ЭЛ-455 приведены на рис. 2, а результаты для люминофора ЭЛ-516 – в таблице I. В таблице средняя толщина I определена оптиметром, а толщина II получена из данных измерения емкостей конденсаторов. Толщина ЭЛИ неоднородна по поверхности. Толщина I дает максимальную, а II – усредненную в некотором смысле толщину конденсатора. Изучение кривых старения многих серий ЭЛИ дало следующее (рис. 2, табл. I).

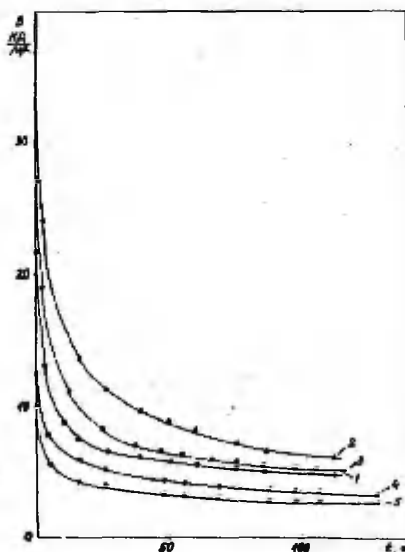


Рис. 2. Кривые старения ЭЛ-455, обработанного при разных давлениях прессовки: 1 – необработанные образцы, 2 – 50 МПа, 3 – 100 МПа, 4 – 200 МПа, 5 – 300 МПа

Таблица I.

Действие прессовки исходного порошка на яркость ЭЛИ на базе ЭЛ-516

Давление МПа	Средняя	Средняя	Начальная яркость отн. ед.	Яркость после ра- боты 274 ч. при 5000 Гц, 115 В, отн. ед.
	толщина I мкм	толщина II мкм		
0	29,9	30,0	22,3	7,3
10	29,9	27,3	29,1	9,5
20	30,7	26,1	28,9	8,6
30	30,7	25,6	28,2	8,7
40	27,5	25,2	25,5	7,6

1. Начальная яркость ЭЛИ при использовании люминофоров, прессованных при малых и умеренных давлениях, заметно превышает начальную яркость ЭЛИ, изготовленных из непрессованных фосфоров.

2. В ходе старения эта добавочная яркость сохраняется. При этом кривые старения прессованных образцов со временем в пределах асимптотически приближаются к кривым непрессованных образцов.

3. Существует оптимальное давление прессовки, при котором добавочная яркость максимальна. Этот максимум не изменяется с ходом старения. Для люминофоров ЭЛ-455 оптимальное давление прессовки около 30...40 МПа, для ЭЛ-516 несколько ниже, примерно 10...20 МПа.

4. При давлениях прессовки, существенно превышающих оптимальное, яркость ЭЛИ на всех этапах старения меньше яркости необработанных прессовкой образцов.

Как в случае голубых, так и зеленых ЭЛИ начальный спад яркости при старении прессованных образцов существенно более резкий, чем при необработанных фосфорах. Во всех случаях старение ЭЛИ происходило в закрытых боксах в присутствии CaCl_2 или P_2O_5 .

3. Влияние прессовки на электрическую прочность ЭЛИ

Электрическая прочность ЭЛК измерялась так, что напряжение на конденсаторе увеличивали равномерно до появления

первой искры пробоа.

Результаты измерений приведены в таблице 2. Электрическая прочность ЭЛИ, изготовленных из прессованных порошков, существенно растет. Наилучшие результаты получаются при 20...25 МПа, затем прочность медленно уменьшается. Разброс напряжения пробоа, наоборот, уменьшается и имеет наименьшее значение при оптимальном давлении прессовки люминофора.

Таблица 2.

Пробой конденсаторов, электролюминофор
которых обрабатывался при разных давлениях

Давление прессовки МПа	Среднее напряже- ние про- боа В	Разброс напряжений пробоа \pm В	Средняя толщина ЭЛИ мкм	Разброс толщины \pm мкм
0	126	35	41,2	4,9
10	140	20	40,4	3,4
15	176	11,5	39,4	4,2
20	222	4,6	37,6	3,9
25	226	8,5	37,0	3,2
30	190	11,0	36,4	3,6

Нами было также изучено влияние величины зерен люминофора на напряжение пробоа. Для этого фосфор, обработанный давлением 20 МПа, разделялся на две фракции осаждением порошка в спирте. Для крупной фракции напряжение пробоа было 120...140 В при толщине конденсатора 40...43 мкм. В то же время для мелкой фракции напряжение пробоа составляло 220...250 В при толщине конденсатора 30...32 мкм.

4. Обсуждение результатов. Выводы

Одной из причин увеличения яркости ЭЛИ при увеличении давления прессовки может быть некоторое уменьшение толщины конденсаторов, изготовленных из прессованного порошка. Такую тенденцию можно легко увидеть из таблицы 1, если следить за толщиной, вычисленной из емкости конденсатора. Уменьшение толщины вызывается образованием при прессовке более однородного состава частиц. Действительно, данные рис. 3 показывают, что в непрессованном порошке существуют

как крупные зерна величиной до 12...15 мкм, так и мелкие зерна, начиная от 1...2 мкм. Изготовленный из такого порошка конденсатор имеет большую неоднородность по толщине, и его средняя толщина будет также больше, чем в случае ЭЛИ, изготовленных из порошка, состоящего только из мелких зерен люминофора. Из данных рис. 3 видно, что при давлении прессовки 30 МПа в люминофоре практически отсутствуют крупные зерна, величина которых больше 4...6 мкм.

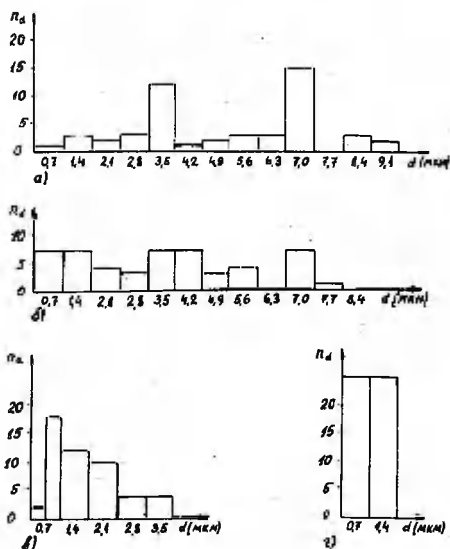


Рис. 3. Гистограммы распределения числа частиц n_d непрессованного (а) и прессованных давлением 10 (б), 20 (в) и 30, 40 (г) МПа люминофоров ЭЛ-516 по размерам d .

Более детальное изучение показало, что рост яркости при прессовке порошка нельзя объяснить только изменением толщины ЭЛИ. Если пересчитать яркость на равную напряженность, то все же остается 20...30-процентная добавочная яркость для оптимального давления прессовки. Это показывает, что при прессовке в области оптимальных давлений еще не происходит существенного разрушения отдельных зерен, а наблюдается только разрушение коагулированных или спеченных конгломератных образований на составляющие. Такое разруше-

ние конгломератов не происходит моментально при приложении давления, а требует некоторого времени. Это отражается в росте яркости при увеличении времени прессовки, показанной на рис. 1.

Если давление прессовки существенно превышает оптимальную, начинается уже разрушение мелких кристалликов, удельная поверхность зерен существенно увеличивается, увеличивается и число дислокаций и других дефектов в электролюминофорах, которые или являются центрами безызлучательной рекомбинации или центрами, рассеивающими энергию электронов. Вследствие этого яркость ЭЛИ уменьшается.

Действие прессовки на величину пробивного напряжения можно также объяснить образованием более однородной по величине зерен фракции электролюминофора. Используя такой однородный порошок при изготовлении ЭЛИ, последние также получаются более однородными, что и является основной причиной увеличения электрической прочности ЭЛИ под действием прессовки, а также причиной уменьшения разброса величин пробивного напряжения, что видно отчетливо по данным таблицы 2.

Результаты данной работы позволяют сделать следующий вывод. Если в технологии изготовления ЭЛИ предварительное перемешивание в шаровой мельнице не нужно, то электрическая прочность и яркость ЭЛИ могут быть увеличены предварительной обработкой исходного электролюминофора прессовкой.

В заключение выражаю благодарность М.Цушинг, Н. Лапистой и В. Невлянинову, которые принимали участие при получении основных экспериментальных материалов данной работы, а также А. Таммику за всестороннюю помощь при проведении этого исследования.

Литература

1. А. Ото, К.-С. Ребане. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 412. Тарту, 1977, 8.
2. В. Л. Работкин, В. Д. Брунбендер. - В сб.: Электролюми- несценция твердых тел. Киев, 1971, 75.
3. В. П. Васильченко. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту, 1980, 63.

THE EFFECT OF PRESSING ON BRIGHTNESS,
AGING AND ELECTRICAL BREAKDOWN OF
ELECTROLUMINESCENT PANELS

K.-S. Rebane

S u m m a r y

It is shown that pressure treatment of standard electroluminescent powders at 10...20 MPa (ЭЛ - 516) or 30...40 MPa (ЭЛ - 455) increases the brightness of electroluminescent panels (Table 1). The electrical breakdown voltage of these panels also increases (Table 2). These effects are induced mainly by crushing big lumino-phor powder conglomerates into small grains (Fig. 3).

РЕГЕНЕРАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОСТАРЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ

Б. А. Ковалев

Исследовано влияние технологических и эксплуатационных условий на процесс частичного восстановления яркости свечения медносодержащих порошковых электролюминофоров при возбуждении их переменным напряжением в электролиминасцентных конденсаторах.

Известно, что выдержка состаренных образцов электролюминофоров в условиях повышенных температур приводит к частичному восстановлению яркости свечения [1] и других характеристик [2], которые претерпевают изменения в процессе эксплуатации.

В предлагаемой работе исследовано влияние технологических (тип люминофора, концентрация и природа примесей и т. д.) и эксплуатационных (частота, напряжение, температура и степень старения) факторов на процесс восстановления яркости свечения.

Подготовка образцов и методика эксперимента описаны ранее [2]. Для определения скорости восстановления яркости в электролюминесценции (ЭЛ) использовали метод графического дифференцирования соответствующих кривых.

Восстановление яркости ЭЛ в зависимости от степени старения исследовано для зеленого и голубого люминофоров при 375, 450 и 510 К. На рис. 1 опытные данные показаны для крайних температур. Анализ этих зависимостей показывает, что при 375 К процесс восстановления яркости электролюминесценции очень слаб и не зависит от степени старения люминофоров (рис. 1, кривые 1, 2).

Иная картина наблюдается при высокой температуре. Здесь проявляется ярко выраженная зависимость как скорости, так и уровня восстановленной яркости от степени старения (рис. 1, кривые 3-5). Чем сильнее состарен образец, тем больше скорость восстановления яркости ЭЛ (рис. 2). Характерным признаком люминофоров зеленого цвета свечения яв-

ляется то, что скорость и степень восстановления яркости ЭЛ у них больше, чем у люминофоров голубого свечения.

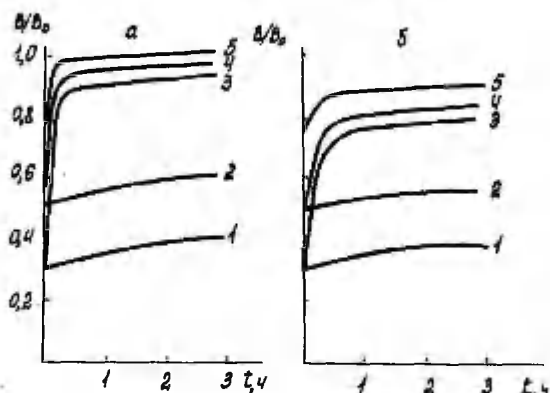


Рис. 1. Восстановление яркости электролюми-
несценции люминофоров зеленого (а)
и голубого (б) цветов свечения
в зависимости от степени старения:
1 - состарен до 0,35 V_0 , 2 - до 0,5 V_0 ,
5 - до 0,75 V_0 ; температура регенера-
ции 375 К для кривых 1, 2 и 510 К
для кривых 3 - 5

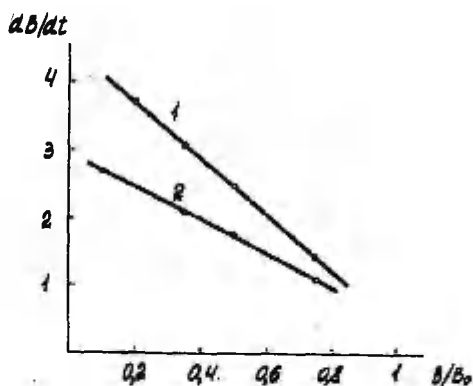


Рис. 2. Изменение скорости восстановления
яркости свечения со степенью ста-
рения: 1 - люминофор ЭЛС-510,
2 - ЭЛС-455; температура регене-
рации 450 К

Аналогичная закономерность замечена у лиминофоров, в спектре излучения которых четко выражены полосы свечения - голубая и зеленая. Голубой компонент свечения восстанавливается значительно медленнее зеленого.

Сравнивая регенерационную способность лиминофоров, состаренных при различных частотах (1, 10 и 80 кГц) до 50% от величины первоначальной яркости, обнаружили, что скорость восстановления β не зависит от частоты старения. Однако уровень восстановленной яркости ЭЛ выше на 12...18% для лиминофоров, работавших при высоких частотах.

Величина возбуждающего напряжения и температура, при которых старятся лиминофоры, не оказывают существенного влияния на скорость восстановления. Однако у лиминофоров, работавших при низких напряжениях и высоких температурах, уровень восстановленной яркости выше при прочих равных условиях.

С ростом концентрации меди в лиминофоре и увеличением ионного радиуса соактиваторов скорость восстановления яркости ЭЛ существенно растет (рис. 3).

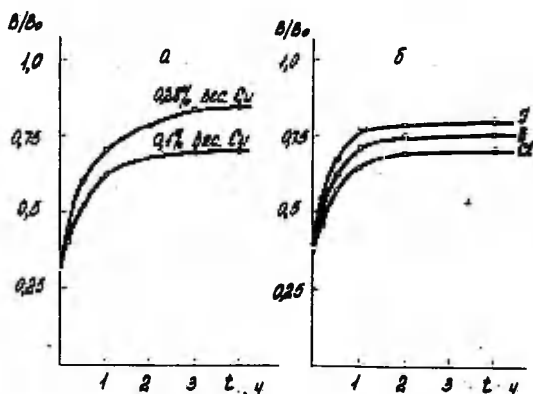


Рис. 3. Кривые восстановления яркости свечения лиминофора ЭЛ-510 в зависимости от концентрации меди (а) и вида соактивирующей примеси (б). Температура регенерации 450 К

Так как с изменением содержания меди изменяется спектральный состав излучения люминофоров, регистрация свечения проводится отдельно в голубой и зеленой полосе. На рис. 3 показаны данные только для зеленого компонента свечения. Качественно сходная картина наблюдается в другой полосе.

Было обнаружено увеличение скорости и уровня восстановленной яркости ЭЛ тогда, когда в процессе регенерации к электролюминесцентному конденсатору прикладывали небольшое по величине (100 В) постоянное или переменное (50 Гц) электрическое поле.

Проведено многократное повторение цикла старение - восстановление для определения возможности увеличения времени работы промышленных электролюминофоров. Регенерации проводили при температуре 475 К до тех пор, пока кривая роста яркости ЭЛ не достигала насыщения.

Из результатов опыта видно (рис. 4), что срок службы электролюминофоров в изделиях можно увеличить в несколько раз. При этом надо иметь в виду, чтобы конструктивные и технологические материалы, используемые для изготовления электролюминесцентных устройств, могли выдерживать многократные температурные нагрузки без изменения механических, оптических и электрических свойств. Наиболее подходящими материалами могут быть металлические основания и диэлектрики на основе стекла и керамики.

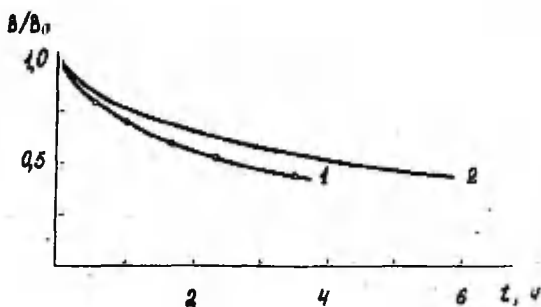


Рис. 4. Изменение яркости свечения от времени работы: 1 - свежего образца, 2 - после шести циклов регенерации. Люминофор ЭЛС-510, напряжение 150 В, частота 10 кГц, температура восстановления 475 К

Если после первого цикла старение - восстановление оптические и электрические характеристики частично или полностью восстанавливаются, то после многократного повторения указанных циклов регенерируется только яркость ЭЛ и увеличивается время полуспада в 1,2...1,7 раза (рис. 4). Другие характеристики люминофоров претерпевают изменения. Например, в спектральных характеристиках электро- и фотолюминесценции с ростом числа циклов замечено перераспределение энергии излучения в пользу зеленой полосы и смещение максимумов спектров в длинноволновую область (рис. 5). После нескольких циклов старение - восстановление наблюдается уменьшение интенсивности фотолюминесценции до 70...75% от первоначальной величины.

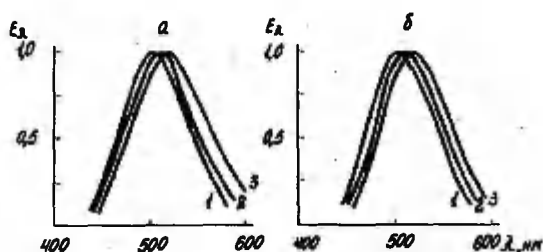


Рис. 5. Спектры излучения электро- (а) и фотолюминесценции (б) свежего (1), после второго (2) и шестого (3) цикла регенерации. Люминофор ЭЛС-510 В, спектры измерены при 150 В, 10 кГц и УФ-возбуждении линией ртути 365 нм.

Анализ полученных зависимостей показывает, что степень старения, содержание меди в люминофоре и природа соактивирующей примеси существенно влияют на скорость восстановления яркости ЭЛ, а напряжение, частота и температура старения - на ее величину.

При старении электролюминофоров наблюдается электродиффузия примесей, в частности, ионов междоузельной меди, из барьерных областей кристаллов [3, 4], изменение профиля распределения меди в зернах люминофоров [5] и поверхностных свойств [6, 7].

Прогрев состаренных образцов приводит к тому, что медь

из приповерхностного слоя и объема зерен, в которых концентрация ее стала выше по сравнению с локальными областями, диффундирует в состаренные области. В результате этого изменяются параметры энергетических барьеров и растет яркость ЭЛ.

Поскольку при фотовозбуждении зондируются объемные характеристики люминофоров, то изменение интенсивности и спектров фотолюминесценции, полученных на образцах, несколько раз состаренных и восстановленных (рис. 5), свидетельствует об уменьшении концентрации меди в объеме зерен люминофоров. Было обнаружено, что спектры ЭЛ и фотолюминесценции, начиная со второго цикла старение - восстановление, состаренных и восстановленных образцов не совпадают: в спектре восстановленных люминофоров возрастает интенсивность свечения в зеленой полосе.

При прогреве состаренных образцов увеличивается интенсивность поверхностной люминесценции [8], что может быть следствием диффузии меди из приповерхностного слоя (в котором ее концентрация возросла при старении) в области, где содержание меди уменьшается в процессе эксплуатации.

В этой связи становятся понятными факты увеличения скорости восстановления яркости свечения от степени старения, концентрации меди в люминофоре, природы соактивирующей примеси и при приложении небольшого электрического поля и ее независимость от величины напряжения, частоты и температуры старения.

Медленное восстановление голубого компонента по сравнению с зеленым результат того, что часть ионов междоузельной меди, которая входит в состав центров голубого свечения [9], теряется при старении [6] и в дальнейшем не участвует в процессах регенерации. Дополнительным подтверждением этого является эволюция спектров фотолюминесценции с увеличением циклов регенерации.

Увеличение уровня восстановленной яркости при эксплуатации люминофоров при повышенных температурах и частотах (с ростом частоты возрастает температура люминесцентного слоя [3]) можно объяснить тем, что в этом случае состаренные люминофоры приходят в большее неравновесное состояние, чем при работе при соответствующих низких параметрах. Видимо, здесь еще надо учитывать изменение спектров излучения с ростом частоты и температуры, процессы температурного тушения и т. п.

Влияние напряжения старения на уровень восстановленной яркости наблюдается потому, что при малых напряжениях размер состаренных областей меньше, чем при высоких, и составляющие, вносящие вклад в спад яркости ЭЛ со временем [8], по-разному зависят от напряжения старения [10, 11] и, следовательно, могут обладать различной различной регенерационной способностью.

Увеличение стабильности электролюминофоров после регенерации, по-видимому, обусловлено уменьшением концентрации междоузельной меди, участвующей в процессах ЭЛ, и стабилизацией геометрических и электрических параметров энергетических барьеров в результате существенного диффузионно-дрейфового перераспределения подвижных примесей и дефектов при старении и восстановлении люминофоров.

Литература

1. E. Frisch. - *Wiss. Z. Techn. Hochschule Ilmenau*. **15**, 1969, 107.
2. Б. А. Ковалев, В. И. Голодко, Н. П. Белоцерковская, Б. А. Колесниченко. - В сб.: *Тр. ВНИИ люминофоров*, вып. 8, Ставрополь, 1973, 59.
3. Ю. Н. Веревкин. - *Учен. зап. Тартуск. ун-та*, вып. 379, Тарту, 1975, 53.
4. И. К. Верещагин, Б. А. Ковалев, В. А. Селезнев. - *ЖПС*, **27**, 1977, 739.
5. Б. А. Ковалев, В.В. Меркулова. - В сб.: *Тр. ВНИИ люминофоров*, вып. 17, Ставрополь, 1978, 35.
6. Б. А. Ковалев, Б.П. Дмитриев. - *ЖПС*, **29**, 1978, 705.
7. Л. Д. Матизен, Э. К. Тальвисте, А.-А. А. Таммик. - В кн.: *Вопросы физики электролюминесценции*. Днепропетровск, 1979, 144.
8. Б. А. Ковалев, Б. П. Дмитриев. - Сб.: *Материалы совещания "Технология, процессы, аппараты и качество промышленных люминофоров"*. Ставрополь, 1978, 73.
9. S. Shionoya. - *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1968, 1827.
10. И. К. Верещагин, В. А. Селезнев. - *ЖПС.*, **28**, 1978, 1024.
11. И. К. Верещагин, Б. А. Ковалев, В. А. Селезнев. - В кн.: *Вопросы физики электролюминесценции*. Днепропетровск, 1979, 19.

REGENERATION ABILITY OF AGED
ELECTROLUMINOPHORS

B. Kovalev

S u m m a r y

The effects of technological and operational factors on brightness recovery of aged electroluminophors has been discussed. The recovery rate depends strongly on the extent of aging, copper concentration and the nature of coactivator. whereas temperature, excitation voltage and frequency affect the scope of recovery. The lifetime of electroluminophors can be increased several times by regeneration. Regeneration is caused by electrodiffusion of copper from near-surface areas to regions, where the concentration of Cu has decreased during aging.

РОЛЬ ПРОВОДИМОСТИ СВЯЗУЮЩЕГО В ПРОЦЕССЕ ПОТЕМНЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

В. П. Васильченко, А. К. Каск

Показано, что процесс потемнения электролюминесцентных конденсаторов в огромной степени зависит от электропроводности связующего, которая может меняться на три порядка при изменении относительной влажности окружающего воздуха от 100% до 0%.

Изучены количественные и качественные характеристики многих процессов, связанных с потемнением электролюминесцентных конденсаторов.

Основной причиной, тормозящей более широкое внедрение электролюминесцентных (ЭЛ) устройств в практику отображения информации, является несоответствие их надежности современным требованиям. Долговечность ЭЛ-приборов определяется большой совокупностью физико-химических и технологических факторов. В последнее время основной проблемой является старение — постепенный спад яркости в процессе работы, особенно интенсивный в первоначальный этап эксплуатации. Кроме того, наблюдается образование темного осадка в участках ЭЛ-слоя, подвергнутых возбуждению электрическим полем, приводящее к градации контраста отдельных участков слоя — так называемое потемнение ЭЛ-слоя.

Доказана доминирующая роль влаги в процессе потемнения ЭЛ слоев. Однако детально механизм потемнения не ясен. Не установлены и основные количественные соотношения, описывающие связь степени потемнения ЭЛ слоя с режимом возбуждения электролюминесценции; до сих пор мало исследована кинетика потемнения ЭЛ-слоев. Нами исследовались последние две проблемы.

Потемнение ЭЛ слоев удобнее всего выражать в относительном изменении коэффициента диффузного отражения поверхности $\delta = \frac{\Delta \rho}{\rho_0}$, где $\Delta \rho$ — изменение коэффициента диффузного

отражения поверхности ЭЛК в процессе потемнения, τ_0 — тот же коэффициент до потемнения.

Для помещения образцов в атмосферу с различной влажностью использовались эксикаторы, на дне которых находились насыщенные растворы соответствующих солей. Для получения относительной влажности $\approx 100\%$ применялась вода, а для сухого воздуха ($\approx 0\%$) — P_2O_5 .

Замечен факт, что длительно хранившиеся ЭЛК (как герметизированные, так и негерметизированные) подвержены более быстрому потемнению. Кроме того, замечено, что ЭЛК, изготовленные на базе лака ВС-530, темнеют быстрее, чем образцы, изготовленные на базе ЭП-096. В нашей работе применялись конденсаторы, изготовленные 8 лет назад, как защищенные корпусной заливочной герметизацией органическими компаундами толщиной 4...8 мм, так и негерметизированные. Все ЭЛК были изготовлены на базе лака ВС-530 и хранились при комнатных условиях.

Для ускорения процессов старения и потемнения ЭЛК возбуждение производилось при напряжении 180...200 В и частотой 5 кГц.

Основные закономерности процесса потемнения ЭЛК

Поскольку потемнение ЭЛ слоев связано с наличием влаги и электрического поля, необходимо было изучить зависимость интенсивности потемнения от вышеуказанных параметров.

Для изучения зависимости потемнения от величины возбуждающего напряжения использовался ЭЛК большой площади с 9-ю рядами отдельных электродов, на которые подавалось напряжение через делитель напряжения. Названная конструкция помещалась в атмосферу с относительной влажностью 52%, где выдерживалась в течение 2-х суток. Ниже будет показано, что этот срок вполне достаточен для установления равновесной концентрации влаги в ЭЛК. После этого на вход делителя подавалось напряжение 200 В, при этом каждый ряд электродов имел свой фиксированный потенциал относительно проводящего стекла.

Относительное потемнение отдельных участков ЭЛК, находившихся под разным напряжением в отдельные моменты времени t представлено на рис. 1.

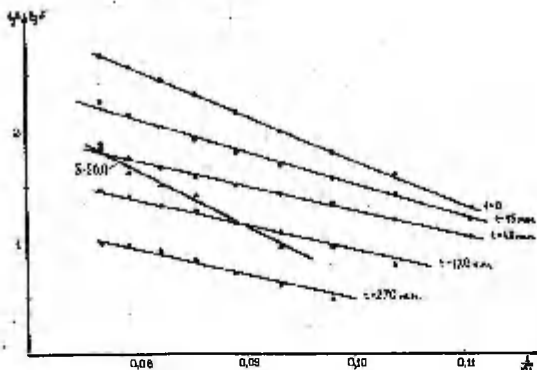


Рис. 1. Зависимость потемнения и яркости свечения ЭЛК от напряжения

Потемнение ЭЛК зависит от напряжения подобно зависимости яркости свечения от напряжения:

$$\delta = \delta_0 e^{-\frac{k}{U}}$$

При этом параметр k близок к соответствующему параметру в формуле, описывающей зависимость яркости свечения от напряжения для несостарившегося ЭЛК. Как известно, и это следует из рис. 1, этот параметр уменьшается по мере старения ЭЛК. Близость значения k в формуле к соответствующему параметру в формуле, описывающей зависимость яркости свечения от напряжения именно для несостарившегося ЭЛК объясняется тем, что основное потемнение происходит за первые 10–15 мин. (см. ниже).

Параллельность зависимостей яркости свечения и интенсивности потемнения от напряжения говорит либо о том, что потемнение стимулировано свечением, либо о том, что оба процесса обусловлены одной общей причиной. Такой причиной может быть активный ток через ЭЛК.

Для проверки первого предположения мы засвечивали ЭЛК в ходе старения (и потемнения) УФ светом ртутной лампы, т. к. именно УФ свет, по предположению Кыласова и др. [1], способен стимулировать потемнение. Однако это не дало какого-либо заметного результата. В то же время яркость свечения ЭЛК действительно пропорциональна активной составляющей тока

через ЭЛК.

Большой интерес представляет кинетика процесса потемнения в зависимости от влажности окружающей среды. Для ее исследования использовались также негерметизированные ЭЛК, высушенные при температуре $\sim 120^{\circ}\text{C}$ в течение суток, а затем помещенные в эксикаторы с относительной влажностью 0%, 35%, 52% и 79,3%, где они хранились также в течение 24 часов, прежде чем на них было подано возбуждающее напряжение (200В, 5 кГц).

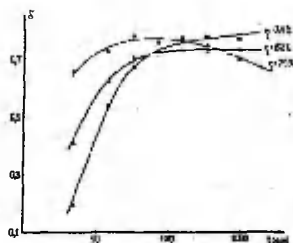


Рис. 2. Потемнение ЭЛК, работающих в атмосферах с различной относительной влажностью

Временной ход потемнения для образцов, работавших в атмосфере с относительной влажностью 35%, 52% и 79,3%, представлен на рис. 2. Образец, работавший в сухом воздухе вообще не потемнел. На рис. 2 видно, что действительно, основное потемнение имеет место в течение первых 10–15 минут. В это время существенную роль играет относительная влажность среды. В дальнейшем процесс потемнения замедляется; для образца, работающего в атмосфере с относительной влажностью 52%, потемнение стабилизируется, а для ЭЛК, работающего во влажной атмосфере ($\approx 80\%$), даже уменьшается. Причин этому может быть несколько.

С одной стороны, во влажной атмосфере потемневшие ЭЛК светлеют. Этот эффект, хорошо известный экспериментаторам, может быть объяснен либо образованием гидроокиси цинка [2], либо окислением цинка [3].

С другой стороны, скорость потемнения будет уменьшаться в связи со старением ЭЛК и уменьшением активного тока через него.

Для выяснения роли предварительной сушки ЭЛК при температуре $\sim 120^{\circ}\text{C}$ в течение 24 часов вышеописанный опыт

был повторен, но без указанной просушки образцов. Качественно результат этого опыта полностью идентичен предыдущему. Самым неожиданным явилось то обстоятельство, что непросушенный образец, помещенный только в сухой воздух, не темнеет. Для проверки этого факта негерметизированные ЭЛК помещались в среду с относительной влажностью $\approx 100\%$ на срок от 24 до 48 часов. После этого они выдерживались в сухом воздухе в течение 10–15 часов, затем на них подавалось возбуждающее напряжение. Результат был всегда одинаков: образцы не темнели. Этот результат неожиданный, если учесть, что только пребывание ЭЛК в сухом воздухе не способно удалить влагу, адсорбированную на поверхности ZnS . По-видимому, существенной является влага, пропитывающая связующее – лак ВС-530.

Интересно было выяснить роль цикла "увлажнение–сушка" на ход старения ЭЛК. Для этого негерметизированный ЭЛК, предварительно высушенный сухим воздухом при комнатной температуре в течение 24 часов, возбуждался напряжением 180 В, 5 кГц. Процесс старения (рис. 3) регистрировался на ленте самопишущего вольтметра. Через 23 часа ЭЛК был помещен в атмосферу с относительной влажностью 52%, где выдерживался 10 часов, после чего на него подавалось то же возбуждающее напряжение. В момент включения напряжения яркость свечения имела более высокое значение, чем до увлажнения – это объясняется увеличением диэлектрической проницаемости связующего за счет адсорбции влаги – однако за этим последовал быстрый спад яркости, по-видимому, как за счет старения, так и за счет потемнения ЭЛК. Спустя приблизительно 4 часа, ЭЛК подвергался сушке сухим воздухом при комнатной температуре в течение 10 часов, после чего был снова подвергнут старению.

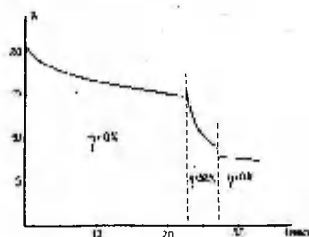


Рис. 3. Старение ЭЛК в условиях различной влажности

Интересным является тот факт, что после этой сушки процесс старения был столь же медленным, как до увлажнения ЭЛК, при этом начальная яркость оказалась ниже за счет уменьшения диэлектрической проницаемости связующего.

Таким образом, цикл "увлажнение-сушка" практически не повлиял на ход старения ЭЛК. Следовательно, основной проблемой должно стать выяснение механизма влияния влаги на потемнение. От решения вопроса зависят проблемы герметизации, хранения, технологии изготовления и, наконец, прогнозирования пригодности ЭЛК к длительной работе.

Можно отметить следующее:

1. Процесс потемнения, как и возбуждения свечения, индуцируется активным током через ЭЛК. Поскольку за величину активного тока ответственны активные области ЭЛ зерен (области концентрации поля), то естественно предположить, что потемнение имеет место в этих областях. Как известно, эти области занимают не более 10% объема зерна [4]. Следовательно, в процессе электрохимических превращений должна была бы принимать участие лишь влага, адсорбированная на этих областях.

2. Работа десорбции влаги с поверхности ZnS составляет около 0,66 эВ [5]. При работе ЭЛК не возникает достаточных температур, чтобы оторвать молекулы воды с поверхности ZnS и перевести их в активную область.

3. Можно предположить, что подвод влаги к активным областям ZnS осуществляется через лак за счет диффузии, т. е. молекулы воды электрически нейтральны и поле не может способствовать этому процессу.

4. Всякий электролитический процесс, каковым является выделение цинка, должен сопровождаться протеканием электрического тока. Для этого необходима замкнутая электрическая цепь. В работе [6] указывается на наличие местных замыкающих цепочек — это возможно при наличии электропроводящей среды, т. е. должна иметь место слабая электропроводность связующего.

5. Проводимость по поверхности зерна ZnS за счет адсорбции влаги и его возможного гидролиза не является существенной для процесса потемнения, т. к. сушка сухим воздухом при комнатной температуре не удаляет влагу с поверхности ZnS , однако, прекращает процесс потемнения ЭЛК.

6. Независимость хода старения ЭЛК от промежуточного цикла "увлажнение-сушка" (рис. 3) подтверждает малую роль

влаги, адсорбированной на поверхности ZnS .

Резюмируя вышесказанное можно сделать следующий вывод: независимо от конкретного механизма разложения ZnS и соответственно, роли влаги в этом процессе для более или менее существенного потемнения ЭЛК необходимо наличие проводимости связующего. Известно, что общая скорость последовательности химических реакций определяется наиболее медленным из участвующих процессов. Устранив проводимость связующего, мы тем самым можем затормозить процесс потемнения на стадии выделения цинка.

Электропроводность лака ВС-530

Изучение электропроводности лака ВС-530 проводилось нами как с использованием ЭЛК на его основе, так и на специально изготовленных образцах, не содержащих электролюминофор. Толщина лаковой пленки ≈ 20 мкм. Эти образцы были изготовлены в 1971 г. и хранились при комнатных условиях без герметизации. Изучались сопротивления ЭЛК и указанных образцов постоянному току при различных относительных влажностях, а также кинетика изменения сопротивления при переносе образцов из атмосферы с высокой относительной влажностью в сухой воздух.

При измерении сопротивления ЭЛК постоянному току непрерывным условием являлось низкое измерительное напряжение (до 6 В) с тем, чтобы уменьшить влияние зерен ZnS . Для этого использовался электрометр с чувствительностью к току 10^{-14} А и напряжению 10^{-1} В. При изучении образцов без электролюминофора это требование отпадает, и можно было использовать тераомметр Е6-3.

При помещении исследуемых образцов в атмосферу с определенной относительной влажностью его электропроводность изменяется в течение некоторого времени, требуемого для установления равновесия между концентрацией влаги в лаке и в окружающей атмосфере, поэтому отсчет значения сопротивления производился после его стабилизации (обычно через 4-5 часов).

Как видно из рис. 4, сопротивление R образцов постоянному току экспоненциально зависит от относительной влажности η :

$$R = R_0 e^{-\frac{\eta}{\eta_0}}$$

где R_0 , η - постоянные.

Кривая 2 имеет несколько больший наклон, что может быть объяснено влиянием зерен ZnS . Кроме того, на этом графике наблюдается и больший разброс экспериментальных точек; причина тому - поляризационные явления в сульфиде цинка.

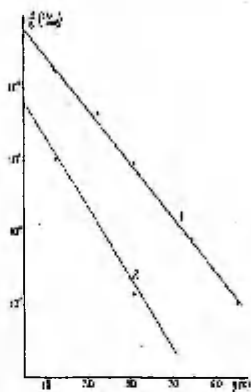


Рис. 4. Зависимость сопротивления на единицу площади от влажности: 1 - лак ВС-530; 2 - ЭЛК на базе лака ВС-530

Тем не менее малая разница в наклонах этих двух графиков указывает на малую роль сульфида цинка в стимуляции электропроводности связующего.

R_0 - сопротивление образца постоянному току при сухой атмосфере. Для конденсатора без электролиминофора оно составляет $\sim 6,5 \cdot 10^{10}$ Ом.

Физический смысл η установить значительно сложнее.

Причиной уменьшения электропроводности лака под действием влаги может быть образование в нем микротрещин и капилляров при длительном хранении. Это явление своеобразной "усталости" свойственно многим органическим диэлектрикам. Влага, конденсируясь в этих капиллярах, образует проводящую пленку.

В физической химии широко известно явление капиллярной конденсации, заключающееся в том, что в тонких капиллярах конденсация паров наступает при значительно более низких давлениях, чем на плоской поверхности (это справедливо для

смачивающей жидкости) [7].

Согласно формуле Кельвина

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{2 \delta v}{r RT}$$

где p_0 - давление насыщенного пара над плоской поверхностью,
 p - то же над вогнутой поверхностью с радиусом кривизны r ,
 δ - поверхностное натяжение,
 v - объем моля конденсата,
 R - универсальная газовая постоянная,
 T - температура.

Капиллярная конденсация может играть существенную роль лишь при порах, более узких, чем 10^{-8} м.

Если учесть, что все измерения проводились при одной и той же температуре (~ 300 К), можно считать, что давление паров воды пропорционально относительной влажности, а проводимость лака - количеству сконденсированной воды. При наличии капилляров одного радиуса в ЭЛК (в лаке) зависимость сопротивления последнего постоянному току имела бы резко выраженный пороговый характер. Учитывая неоднородность капилляров по размерам, можно ожидать размытость "порога" и приближение к экспоненциальной зависимости, что наблюдается на опыте. Разумеется, это предположение нуждается в тщательной проверке.

Отсюда вытекает физический смысл постоянной η_0 - это граничная влажность, при которой начинается адсорбция влаги. Для конденсатора, не содержащего электродлиминофор, η_0 оказалось равным 13%. Отсюда, предполагая, что $r \sim \eta$, найден граничный диаметр капилляров: $\eta_0 \approx 1,1 \cdot 10^{-9}$ м. Диаметр молекулы воды составляет $\approx 1,4 \cdot 10^{-10}$ м.

Значения η_0 и, соответственно, r_0 зависят, по-видимому, от типа лака, срока хранения, технологии его полимеризации и т. д.

Пороговый характер потемнения от времени хранения герметизированных ЭЛК наблюдался и В.П. Кыласовым [8], однако, этому давалось другое объяснение.

Кинетика процесса изменения сопротивления при переносе образца из влажного воздуха ($\eta \approx 100\%$) в сухой ($\eta \approx 0\%$) представлена на рис. 5. В первые 300 мин. идет довольно интенсивный рост сопротивления, затем процесс стабилизируется. Относительно малое время сушки при низкой

температуре говорит в пользу физической адсорбции влаги.

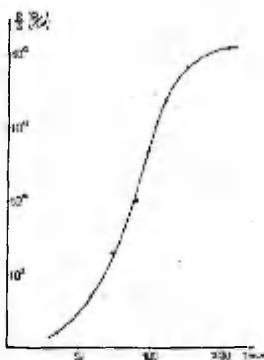


Рис. 5. Кинетика изменения сопротивления лака ВС-530 при переносе образца из влажного воздуха ($\eta \approx 100\%$) в сухой ($\eta \approx 0\%$)

Влажность диэлектрика влияет и на величину емкости ЭЛК. Это отмечалось и в работе [1]. В нашем случае емкость образца изменилась от 1500 пФ/см^2 до 950 пФ/см^2 при изменении относительной влажности окружающей атмосферы от 100% до 0%.

Резюмируя можно утверждать, что адсорбция влаги диэлектриком резко повышает его электропроводность, что и создает предпосылки для потемнения ЭЛК.

Основные выводы

1. Независимо от химического механизма разложения сульфида цинка процесс выделения металлического цинка должен сопровождаться постоянным электрическим током через ЭЛК.

2. При адсорбции влаги связующим электропроводность последнего резко возрастает, что способствует интенсивному потемнению ЭЛК.

3. В качестве возможной причины электропроводности лака можно предложить т. н. капиллярную конденсацию влаги.

4. Процессы адсорбции и десорбции влаги лаком имеют очень низкую энергию активации – свободно протекают при комнатных температурах, следовательно, имеет место физичес-

кая адсорбция.

5. Влага, адсорбированная на поверхности ZnS и не удаляющаяся при комнатных температурах, не влияет на процесс старения и потемнения ЭЛК.

6. Выдерживание негерметизированного ЭЛК в сухом воздухе ($\eta \rightarrow 0\%$) в течение 5-6 часов независимо от его предистории полностью гарантирует отсутствие потемнения при условии работы его в атмосфере с относительной влажностью менее 10...12%.

7. В качестве экспресс-контроля степени защищенности ЭЛК от потемнения следует измерять его сопротивление постоянному току. Сопротивление сухих образцов лежит в пределах $10^{10} \dots 10^{13}$ Ом/см². Этот параметр, замеренный на свежеприготовленных образцах, должен входить в паспортные данные ЭЛК, равно как параметры эквивалентной схемы.

8. Необходимо пересмотреть технологию герметизации ЭЛК с целью создания условий для удаления влаги из связующего. Для больших конструкций лучше всего предусмотреть возможность включения сменного влагопоглотителя.

9. Полностью решить проблему потемнения можно заменой органического диэлектрика на стеклообразный, который не был бы способен менять свои электрические свойства от условий окружающей среды.

10. Процессы старения и потемнения ЭЛК в настоящее время являются основными моментами, препятствующими внедрению этих приборов. Несмотря на огромное количество работ, посвященных рассматриваемой проблеме, физика этих явлений остается невыясненной. В частности, не ясно, являются ли эти два процесса взаимосвязанными (а может быть это один процесс), или протекают независимо один от другого.

Решению этой задачи должна быть посвящена дальнейшая работа.

Литература

1. В. А. Кыласов, М. Т. Серобабин, Р. В. Корнева. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 509. Тарту, 1979, 58.
2. Б. А. Ковалев, В.И. Голодко. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 533. Тарту, 1980, 31.
3. Г. Реми. Курс неорганической химии. М., 1966.
4. W. W. Piper, P. E. Williams. - Brit. J. Appl. Phys., Suppl. 4, 1965, 39.

5. В. П. Васильченко, А. К. Каск. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 509. Тарту, 1979, 44.
6. Н.П. Сошин. Дисс. канд. Тарту, 1971.
7. Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова. Т. I. М., 1969.
8. В. А. Куласов, М. Т. Серобабин, И. М. Иванова. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 533. Тарту, 1980, 42.

THE ROLE OF BINDER CONDUCTIVITY
IN THE DARKENING OF ELECTROLUMINESCENT CELLS

V. Vasilchenko, A. Kask

S u m m a r y

The results of examining qualitative and quantitative characteristics of processes related to darkening of electroluminescent cells are presented. The darkening process is largely affected by the electric conductivity of the binder. The conductivity may change three orders of magnitude with the relative humidity of ambient air changing from 100% to 0%. Several suggestions on shielding electroluminescent cells from darkening are made.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОТЖИГА НА СТАБИЛЬНОСТЬ ZnS - ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ

Л. Д. Матизен, А.-А. А. Таммик

Исследовалось влияние температуры и атмосферы при дополнительном отжиге на начальную яркость и стабильность ЭЛК. Найдена оптимальная температура отжига, позволяющая сохранить начальную яркость и увеличить стабильность свечения ZnS-Cu электролюминофоров.

Наиболее стабильные порошковые ZnS-электролюминофоры (ЭЛ) получают, как правило, путем отжига (перепрокаливания) при температурах, значительно ниже температуры их синтеза. В литературе сообщается о различных режимах отжига, приводящих к улучшению стабильности [1]. В патенте [2] сообщается о существенном улучшении стабильности цинксulfидного электролюминофора с синим свечением, синтезированного при температуре 1000...1300°C, перепрокаленного в инертной среде или под слоем сульфида цинка, смешанного с серой при температуре 350...750°C. До перепрокаливания производилась дополнительная активация люминофора медью (концентрация $5 \cdot 10^{-4}\%$). Аналогичная технология предложена для приготовления стабилизированного ЭЛ ZnS:Cu, Mn [3]. Улучшения стабильности электролюминофоров можно также достичь путем перепрокаливания готовых образцов на воздухе [4] или же в атмосфере паров серы [5]. Результаты работ [6, 7] подтверждают, что отжиг люминофоров в строго регламентированных условиях температурного режима и состава атмосферы улучшает их стабильность.

До настоящего времени не установилось единого мнения о природе процессов, приводящих к стабилизации электролюминофоров в результате их отжига. Преобладающими являются предположения о диффузии точечных дефектов в приповерхностной области электролюминофора. Так, например, в [5] выдвигается гипотеза, что при отжиге на воздухе вакансии серы за-

полняются кислородом, что приводит к повышению стабильности. В работе [8], наоборот, указывается, что диффузия кислорода в ZnS приводит к образованию глубоких ловушек, гасящих электролюминесценцию. В ряде работ [9, 10] развивается иная система взглядов, где основной процесс связывают с миграцией меди в области сильного поля в кристалле.

С целью получения дополнительных данных о характере процессов, приводящих к стабилизации свечения ZnS - электролюминофоров при их отжиге, нами было проведено исследование яркости и стабильности электролюминофора в зависимости от температуры и атмосферы отжига. Исходный для данных опытов люминофор был синтезирован безгазовым способом, который заключался в следующем. Готовилась концентрированная шихта активатора и коактиватора, состоящая из хлорной меди $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и хлористого алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Затем в предварительно высушенный (24 часа при $150^\circ C$) сульфид цинка вводили в соответствующих пропорциях концентрированную шихту, сульфид кадмия ($1,1 \cdot 10^{-2}$ г/г), серу, йодистый и бромистый аммоний, тщательно перемешивали и прокачивали. Прокалку проводили в кварцевом стакане с ограниченным доступом воздуха при температуре $970^\circ C$ в течение 80 минут. Полученный люминофор отмывали от поверхностного сульфида меди "аммиачным способом" [11] и сушили при $120 \dots 130^\circ C$.

В дальнейшем проводили отжиг люминофора при разных температурах и в различной атмосфере.

Из приготовленных люминофоров методом сухого напыления изготовили электролюминесцентные конденсаторы на основе связующего ЭП-96. Их подвергали длительной работе при приложенном напряжении 115 В, частоте 5000 Гц и относительной влажности среды $\sim 33\%$. Яркость ЭЛК измерялась периодически фотометром ВФМ-57 и селеновым фотоэлементом. Полученные кривые старения имеют типичный вид с первоначальным, сравнительно быстрым спадом и с дальнейшим стремлением к установлению уровня яркости.

На рисунке представлены результаты исследования люминофоров, отожженных при различных температурах в течение 40 минут. Кривая I изображает начальную яркость исследованных модификаций люминофора. Начальная яркость E_0 проходит через максимум в области $t_{отж} = 440 \dots 490^\circ C$ и для электролюминофора $ZnS:Cu$ типа ЭЛ-520 можно принять оптимальной температуру отжига $490^\circ C$. Отжиг при данной температуре позволяет сохранить начальную яркость не ниже, чем у исходного

люминофора и обеспечивает увеличение медленно спадающей доли яркости почти в 2 раза. На основе этого в дальнейшем для отжига была выбрана температура 490°C.

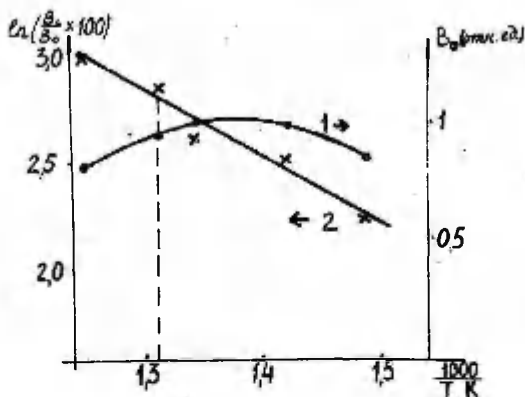


Рис. Зависимость начальной яркости (1) и скорости старения (2) от температуры отжига

Линия 2 описывает стабильность тех самых люминофоров. Мерой стабильности служит отношение остаточной яркости B_c после 270 часов старения (когда уровень яркости уже стабилизировался) к начальной яркости B_0 . В координатах $\ln \frac{B_c}{B_0}$, $\frac{1000}{T}$ эта зависимость представляется прямой линией, наклон которой согласно соотношению $\frac{B_c}{B_0} = A e^{-\frac{E_{akt}}{kT}}$ соответствует энергии активации $E_{akt} = 0,26$ эВ.

Далее рассмотрим влияние атмосферы перепрокаливания на свойства получаемого люминофора. Прокаливание проводилось в атмосфере азота и на воздухе в парах серы и без них. Сера добавлялась при отжиге в количестве 0,02 г/г.

В таблице I приведены примеры отжига электролюминофора, позволяющие выбрать оптимальный режим для получения максимальной стабильности с сохранением его первоначальной яркости.

Для данного люминофора оптимальным оказался отжиг в условиях с ограниченным доступом воздуха при добавлении перед отжигом серы.

Таблица I.

Влияние условий отжига на начальную яркость
и стабильность электролюминофора

Условия отжига ЭЛ-520 при 490°C в течение 40 мин.	Начальная яркость отн. ед.	Остаточная яркость после старения на 5 кГц в течение 150 ч	
		% от началь- ного	% от исход- ного
Без отжига	100	22	22
В воздухе, без серы	93	37	34
В воздухе, с серой	95	44	42
В потоке азота, без серы	78	44	34
В потоке азота, с серой	85	31	26

В настоящее время имеется довольно большое количество работ, связывающих старение электролюминофоров с различными происходящими в них процессами. В верхней части таблицы 2 даны разными авторами экспериментально найденные энергии активации спада яркости при старении. Видно, что они довольно сильно различаются у каждого вида люминофора, начиная от 0,1 эВ и до 0,75 эВ. Это свидетельствует о том, что в старении участвуют различные элементарные процессы.

В нижней части той же таблицы приведены экспериментальные значения энергии активации для некоторых процессов, участвующих в старении ZnS - электролюминофоров.

Среднее значение энергии активации увеличения стабильности $ZnS:Cu$ электролюминофора при его отжиге, полученное в настоящей работе (0,26 эВ), хорошо согласуется с энергией активации ионной проводимости сульфидов меди, определяемой диффузией вакансий меди (0,24 эВ), приведенной в работе [16]. Поэтому можно предполагать, что стабилизация свечения $ZnS:Cu$ электролюминофоров в результате их отжига связана с миграцией ионов в поверхностном слое люминофора, обогащенном медью. В результате такой миграции вполне возможно образование более прочной системы связей $Cu-S$ из большой совокупности, свойственной данной системе [16, 17].

Таблица 2.

Значения энергии активации процессов,
связываемых со стабильностью
электролюминофоров

Процесс	Значение энергии активации эВ	Литературный источник
I. Спад яркости (в зависимости от температуры)		
а) для порошковых электролюминофоров:	0,1	[12]
на начальной стадии	0,1-0,15	
на далеких стадиях	0,5-0,6	[13]
для ЭЛ-455	0,6	
для ЭЛ-510	0,75	[10]
б) для электролюминоспирующих пленок $ZnS:Cu, Sr$	$0,26 \pm 0,01$	[14]

II Диффузия меди в сульфид цинка	0,61 - 0,79	[10]
Диффузия элементарного цинка	0,3	[12]
Десорбция влаги	0,66	[15]
Ионная проводимость сульфидов меди (диффузия вакансий меди)	0,24	[16]
Проводимость медносульфидной фазы в системе $Cu_xS - ZnS: Mn$	0,3-0,4	[15]

Примечательно, что энергия активации, найденная нами, в точности совпадает с энергией активации спада яркости, аналогичной по составу пленочного электролюминофора [14], где сложное по природе влияние связующего диэлектрика исключено.

Таким образом подтверждается, что отжиг медносодержащих электролюминофоров приводит к значительному увеличению их стабильности. Стабилизация свечения при отжиге, вероятнее всего, связана с миграцией ионов в поверхностном слое люминофора. Для получения оптимального результата необходим тщательный подбор условий (температурный режим, атмосфера) проведения отжига.

Литература

- I. Ф. М. Пекерман, А. Л. Линин. - В сб.: Неорганические люминофоры прикладного назначения, вып. II (электролюминофоры). Л., 1972, 3.
2. B. Hagemeister, H. Morwinsky. Патент ГДР, № 42889, кл. 22, 15 (C09K).
3. B. Hagemeister, H. Berger, H. Löber. Патент ГДР № 71591, кл. 22, 15 (C09K).
4. W. A. Thornton, N. Granford. Патент США № 3082344.
5. W. Lehmann. - J. Electrochem. Soc. 113, 1966, 40.
6. Ф. М. Пекерман и др. - В сб.: Сборник рефератов по химии и технологии люминофоров за 1967 г. Л., 1969, 22.
7. Л. Н. Петошина и др. - Тезисы докладов III совещания по электролюминесценции. Тарту, 1969, 32.
8. W. A. Thornton. - Solid State Phys. Electronics and Telecommun., 4, 1960, 658.
9. Б. А. Ковалев, А. Ф. Ведехин. - В сб.: Труды ВНИИЛюминофоров, вып. 3, 1970, 126.
10. Ю. М. Веревкин. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 379, Тарту, 1976, 73.
- II. И. А. Миронов. Авт. свид. СССР, № 138299.
12. D. Hahn, J. Mimkes. - J. Phys. Chem. Solids, 29, 1968, 1287.
13. Н. П. Сошин. - В сб.: Физико-технол. вопросы кибернетики, изд. ИК АН УССР №2, 1969.
14. Н. А. Власенко. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 379, Тарту, 1976, 30.
15. В. П. Васильченко, А. К. Каск. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 509, Тарту, 1979, 44.
16. K. Okamoto, S. Kawai. - Jap. J. Appl. Phys. 12, 1973, 1130.
17. N. Nakayama. - J. Phys. Soc. Japan. 25, 1968, 290.

INFLUENCE OF ANNEALING CONDITIONS ON THE
STABILITY OF ZnS - ELECTROLUMINOPHORS

L. Matisen, A.-A. Tammik

S u m m a r y

An ZnS:Cu, Al powdered electroluminophor synthesized by a well-known non-gaseous method (Ref. 1, 6) at 970°C was annealed at various temperatures in air and in a nitrogen flux. The initial brightness B_0 goes through a maximum in temperature interval 440-490°C (Fig. 1, curve 1). The stability measured as B_c/B_0 (B_c - the brightness after 270 hours of operation at 5 kHz) increases with the annealing temperature up to 530°C (Fig. 1, line 2). The solid line 2 on Fig. 2 corresponds to the activation energy of 0.26 eV. This value is compared with the activation energies of some processes associated with the degradation of ZnS - electroluminophors by different authors (Table 2). Migration of copper ions in the surface layer of the luminophor is supposed to be the determinant process in this case.

О КЛАССИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПАНЕЛЕЙ
ПО ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ПРИЗНАКАМ

О. Б. Панин, Н. И. Крылов

Предложен способ классификации электролюминесцентных панелей (ЭЛП) на основе метода морфологического анализа. В общем виде представлена морфологическая матрица ЭЛП.

В связи с развитием исследований и разработок в области прикладной электролюминесценции создано большое количество типов электролюминесцентных панелей (ЭЛП), отличающихся разнообразными конструктивно-технологическими и материальными признаками.

Одним из видов классификации ЭЛП служит Международная классификация изобретений (МКИ). Согласно МКИ схема основных типов построения электролюминесцентных источников света выглядит следующим образом (класс H05B):

- 33/00 - электролюминесцентные источники света
- 33/02 - . конструктивные элементы
- 33/04 - .. устройства для уплотнения
- 33/06 - .. зажимы для электродов
- 33/08 - .. схемы, не предназначенные для какого-либо конкретного применения
- 33/10 - . способы и устройства для изготовления
- 33/12 - . источники света, имеющие в основном двумерные излучательные поверхности
- 33/14 - .. отличающиеся по химическому составу, физической структуре или расположению электролюминесцентных материалов
- 33/18 - .. отличающиеся природой вещества активатора или его концентрацией
- 33/20 - .. отличающиеся по химическому составу, или физической структуре, или расположением материалов, в которых заключен электролюминесцентный материал
- 33/22 - .. отличающиеся по химическому составу, или физической структуре, или расположением

- вспомогательных диэлектрических и (или) отражающих слоев
- 33/24 ---... металлических отражающих слоев
- 33/26 ---... отличающиеся по составу или расположению токопроводящих материалов, используемых в качестве электродов
- 33/28 ---... полупрозрачных электродов

Схематическое изображение этой классификации представлено на рис. 1.

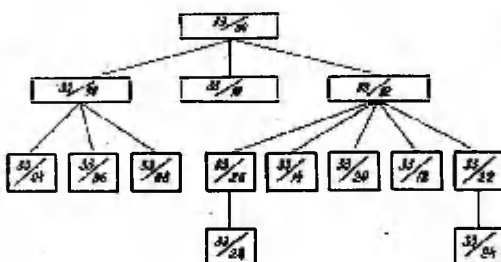


Рис. 1. Классификация ЭЛ источников света по МКИ

Другая классификация [1] объединяет группы электролюминесцентных приборов по таким параметрам, как режимы работы (непрерывное возбуждение всех электролюминесцентных конденсаторов ЭЛП в течение всего периода работы, поочередное возбуждение электролюминесцентных конденсаторов ЭЛП), конструктивно-технологические признаки (приборы с органическим связующим, ЭЛП на неорганической основе), размеры (малые - до 30x30 мм, средние - до 150 x 150, большие - свыше 150x150), принцип действия и назначение (рис. 2).

По степени отражения природы объекта указанные классификации занимают промежуточное положение между естественными, раскрывающими природу функционирования ЭЛП, и эмпирическими, позволяющими привести накопленную информацию к удобному виду. Эти классификации позволяют систематизировать различные варианты исполнения ЭЛП, но не в полной мере обеспечивают единый подход ко всему многообразию разработок. Кроме того, при применении таких классификаций для поиска но-

ных технических решений в ряде случаев "вуализуется" сущность различных практических интерпретаций элементов (узлов) ЭЛП, выполняющих определенные функции, что затрудняет выбор оптимальных конструкций при поиске новых технических решений с учетом предъявляемых к ним требований.

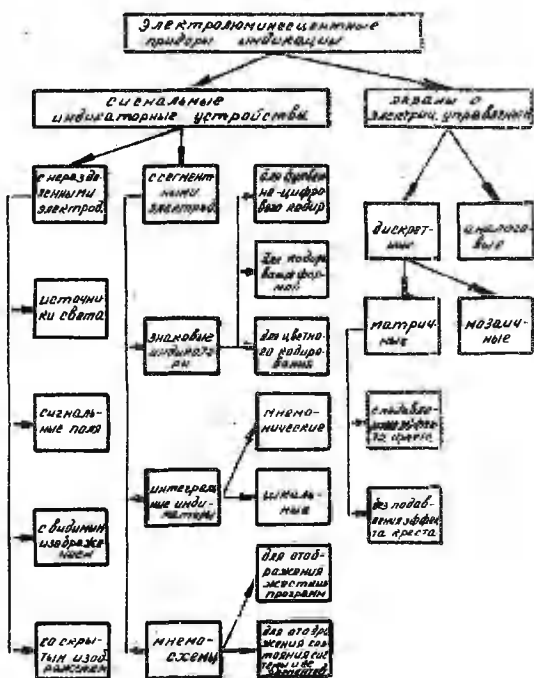


Рис. 2. Классификация ЭЛ-приборов по принципу действия и назначению

Поэтому представляется актуальным вопрос создания единой системы классификации ЭЛП по узлам, раскрывающим природу функционирования различных элементов их конструкции (функциональным узлам). Настоящая работа посвящена изучению возможности создания такой классификации ЭЛП на основе метода морфологического анализа, получившего развитие в работах [2 - 4].

Существует несколько способов построения классификаций на основе этого метода. Одним из самых распространенных является способ, получивший название способа морфологического ящика или морфологической матрицы [4]. Сущность этого способа заключается в выделении элементов различных конструктивных исполнений объекта, выполняющих одни и те же функции (F_i), формирование на их основе абстрактной функциональной модели ($F_1, F_2, \dots, F_i, \dots, F_m$) и представление их значений в виде матрицы:

$$\begin{pmatrix} P_1^1 & P_1^2 & \dots & P_1^{K_1} & \dots & P_1^{n_1} \\ P_2^1 & P_2^2 & \dots & P_2^{K_2} & \dots & P_2^{n_2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ P_i^1 & P_i^2 & \dots & P_i^{K_i} & \dots & P_i^{n_i} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ P_m^1 & P_m^2 & \dots & P_m^{K_m} & \dots & P_m^{n_m} \end{pmatrix} \quad (I)$$

Набор значений различных функций (по одному из каждой строки) представляет собой группу возможных вариантов (таксонов), связанных той или иной степенью общности функциональных признаков (например, $P_1^1, P_2^2, \dots, P_i^{K_i}, \dots, P_m^{n_m}$). Общее число таксонов, содержащихся в морфологическом ящике, равно $N = n_1 \cdot n_2 \cdot \dots \cdot n_i \cdot \dots \cdot n_m$.

В задачу данной работы не входило рассмотрение ЭЛП, основанных на инжекционной электролюминесценции, поэтому здесь будет рассмотрена лишь морфологическая матрица ЭЛП, основанных на предпробойной электролюминесценции.

Функциональная модель ЭЛП может быть представлена в виде совокупности следующих узлов:

- F_1 - узел типа преобразователя электрической энергии в световую;
- F_2 - узел элементности;
- F_3 - узел цветности;
- F_4 - узел контрастности;
- F_5 - узел защиты от факторов, неблагоприятно влияющих на работу ЭЛП;
- F_6 - узел подвода электроэнергии.

Узел типа преобразователя электрической энергии в световую (F_1) представляет собой различные электролюминесцентные излучатели:

- P_1^1 - порошковые постоянного поля;
- P_1^2 - порошковые переменного поля;
- P_1^3 - пленочные постоянного поля;
- P_1^4 - пленочные переменного поля.

Узел элементности (F_2) представляет собой варианты цветового и знакового исполнения электролюминесцентных панелей:

- P_2^1 - одноэлементный;
- P_2^2 - многоэлементный одноцветный;
- P_2^3 - многоэлементный многоцветный,

Узел цветности (F_3) представляет собой совокупность технических решений, направленных на обеспечение заданных спектров излучения элементов:

- P_3^1 - с использованием электролюминофоров, излучающих свет определенного спектрального состава;
- P_3^2 - с использованием электролюминофоров, излучающих свет определенного спектрального состава и конструктивных элементов, позволяющих изменить спектр излучения ЭЛП;
- P_3^3 - с использованием электролюминофоров, изменяющих спектр излучения при различных режимах возбуждения.

Узел контрастности (F_4) представляет собой комплекс технических решений, направленных на обеспечение видимости светящихся знаков:

- P_4^1 - без контрастирующих элементов;
- P_4^2 - с использованием элементов, позволяющих увеличить контраст изображения.

Узел защиты от факторов, неблагоприятно влияющих на работу ЭЛП (F_5), представляет собой различные принципы защиты ЭЛП от факторов, сокращающих их срок службы:

- P_5^1 - с использованием элементов, обеспечивающих защиту электролюминесцентных слоев от факторов, воздействующих извне (атмосфера, механические воздействия, перепады температур и др.);
- P_5^2 - с использованием элементов, обеспечивающих защиту электролюминесцентных слоев от факторов, воздействующих извне, и от воздействия внутренних факторов (связанная влага, активные группы ди-

электрика и др.)

Узел подвода электроэнергии (F_6) представляет собой элементы, с помощью которых осуществляется питание электролюминесцентных конденсаторов:

P_6^1 - омические токоподводы;

P_6^2 - омические токоподводы с дополнительными функциональными элементами.

Морфологическая матрица электролюминесцентных панелей может быть представлена следующим образом:

P_1^1	P_1^2	P_1^3	P_1^4	(2)
P_2^1	P_2^2	P_2^3		
P_3^1	P_3^2	P_3^3		
P_4^1	P_4^2			
P_5^1	P_5^2			
P_6^1	P_6^2			

На рис. 3 представлено схематическое изображение морфологической матрицы.

Следует отметить, что:

1. Число строк и элементов каждой строки отражает тот уровень техники, который достигнут в настоящее время. При появлении технических решений, основанных на использовании новых принципов или выполняющих новые функции, количество элементов или строк, соответственно, может увеличиваться.

2. Каждый параметр $P_i^{k,l}$ представляет собой функцию и может быть разложен на элементы, раскрывающие варианты конструктивно-технологического исполнения параметра $P_i^{k,l}$ и образующие "вставную" матрицу.

В качестве примера рассмотрим узел контрастности.

Параметр P_4^2 можно представить в виде:

f_4^{21} - антибликовый узел;

f_4^{22} - узел увеличения разности между яркостью знака и яркостью фона.

Значениями функций f_4^{21} и f_4^{22} являются:

В заключение необходимо отметить, что полученная морфологическая матрица может быть использована как способ классификации ЭЛП по функциональным признакам, т. к. содержащиеся в ней параметры, на наш взгляд, раскрывают в достаточной мере природу функционирования различных элементов ЭЛП. Отличие предложенного способа от известных классификаций заключается в самом подходе к объединению ЭЛП по степени общности. Ввиду того, что рассматриваются именно функциональные признаки, другие признаки (конструктивно-технологические, материальные и др.) выявляются в процессе разложения параметров матрицы на "вставные" до конкретных конструктивных исполнений ЭЛП. Основное преимущество предложенного способа классификации ЭЛП заключается в том, что он отражает природу функционирования различных элементов конструкции, что обеспечивает единый подход ко всему многообразию разработок ЭЛП и упрощает выбор оптимальных технических решений.

Литература

1. М. В. Фок и др. Прикладная электролюминесценция. М., 1974.
2. Л. Жерарден. Морфологический анализ - метод творчества. - В кн.: Руководство по научно-техническому прогнозированию. М., 1977.
3. В. М. Капустин, Ю. А. Махотенко. Морфологический анализ. Депонированная рукопись Д7-2374 ЦНИИ "Электроника". 1977.
4. В. М. Одрин, С. С. Картавов. Морфологические методы в изобретательском творчестве. - В кн.: Методы решения конструкторско-изобретательских задач. Тезисы докл. Рига, 1977.

ON CLASSIFYING ELECTROLUMINESCENT PANELS BY FUNCTIONAL PROPERTIES

O. B. Panin, N. I. Krylov

S u m m a r y

A classification method of electroluminescent panels by functional properties is proposed.

Содержание

Васильченко В.П., Битова Т.В., Матизен Л.Л. О механизме освобождения электронов электрическим полем с уровней захвата в ZnS:Mn пленках.....	3
Vasilchenko V., Bitova T., Matisen L. On the mechanism of liberating electrons from traps by electric field in ZnS:Mn thin films. Summary	8
Кильможа Т.Х., Тальвисте Э.К. Туннельное возбуждение электролюминесценции изолированных широкозонных кристаллов	9
Kilmoja T., Talviste E. Excitation of electroluminescence in insulated wide-gap crystals by tunneling. Summary.....	15
Васильченко В.П., Матизен Л.Л. Влияние глубоких уровней на свойства электролюминесцентных пленочных конденсаторов	16
Vasilchenko V., Matisen L. The influence of deep levels on the properties of electroluminescent cells. Summary.....	22
Лембра Л.А., Селлиов Л.И. О разложении спектров свечения ZnS - электролюминофоров при различных частотах возбуждающего поля	23
Lembra L., Selliov L. On resolving emission spectra of ZnS electroluminophors at different excitation frequencies. Summary.....	28
Кильможа Т.Х. Об особенностях спектров свечения ZnS-Cu, Al электролюминофора.....	29
Kilmoja T. On some features of emission spectra of ZnS-Cu, Al electroluminophors. Summary.....	34
Лембра Ю.Я., Сиймон Х.В. К теории вакуумного нанесения пленок на подложку при наклонном положении источника.....	35
Lembra J., Siimon H. On the theory of vacuum deposition of layers in the case of inclined position of the source. Summary.....	46

Ребане К.-С.К. Действие прессовки на яркость, старение и электрическую прочность электролюминесцентных конденсаторов	47
Rebane K.-S. The effect of pressing on brightness, aging and electrical breakdown of electroluminescent panels. Summary.....	54
Ковалев Б.А. Регенерационная способность состаренных электролюминофоров.....	55
Kovalev B. Regeneration ability of aged electrolumino-phors. Summary.....	62
Васильченко В.П., Каск А.К. Роль проводимости связующего в процессе потемнения электролюминесцентных конденсаторов.....	63
Vasilchenko V., Kask A. The role of conductivity of the binder on the darkening of electroluminescent cells. Summary.....	74
Матисен Л.Д., Таммик А.-А.А. Влияние условий отжига на стабильность ZnS - электролюминофоров.....	75
Matisen, L., Tamnik A.-A. Influence of annealing conditions on the stability of ZnS - electrolumino-phors. Summary.....	81
Панин О.Б., Крылов Н.И. О классификации электролюминесцентных панелей по функциональным признакам.....	82
Panin O., Krylov N. On classifying electroluminescent panels by functional properties. Summary.....	89

УДК 535.376.2

О МЕХАНИЗМЕ ОСВОБОЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ С УРОВНЕЙ ЗАХВАТА В $ZnS:Mn$ ПЛЕНКАХ.

В. П. Васильченко, Т. В. Битова, Л. Л. Матизен.
Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 592 . Тарту, 1981, с. 3 - 8.

В работе изучаются устройства, состоящие из тонкой пленки ZnS , легированной марганцем и заключенной между двумя диэлектрическими слоями $\frac{1}{2}O_3$. Установлено наличие глубоких уровней захвата в этих пленках. Предложен возможный механизм освобождения электронов с этих уровней в электрическом поле путем их ударной ионизации. Возникновение уровней захвата связывается с наличием марганца в пленках ZnS .

Илл. - 2. Библ.-4 назв.

УДК 535.376.2

ТУННЕЛЬНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИЗОЛИРОВАННЫХ ШИРОКОЗОННЫХ КРИСТАЛЛОВ. Т. Х. Кольмоя, Э. К. Тальвисте. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 592 . Тарту, 1981, с. 9 - 15.

Предложена модель электролюминесцирующей системы, включающая широкозонный кристалл (ZnS) с высокой плотности акцепторных поверхностных уровней. При возбуждении переменным напряжением в такой системе образуются неравновесные дырки на прикатодной поверхности кристалла. Возбуждение центров свечения происходит туннельной эмиссией этих дырок на уровне активатора. Выведена формула для вероятности туннелирования. Получена зависимость критической напряженности поля от температуры, которая согласуется с экспериментальными результатами А. Н. Георгобяни и М. В. Фока (Опт. и спектр., 9, 1960, 775).

Илл. - 3. Библ.-10 назв.

УДК 535.376.2

ВЛИЯНИЕ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ. В. П. Васильченко, Л. Д. Матизен. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 592 . Тарту, 1981, с. 16 - 21.

В работе обсуждается роль глубоких электронных уровней в механизме возбуждения свечения пленочных электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК) на основе ZnS .

Показано, что наличие этих уровней снижает напряжение начала свечения, влияет на температурную зависимость свечения, отражается на форме активного тока через ЭЛК, способствует затягиванию процесса разгерметизации электролюминесценции. Наличие глубокого электронного уровня связывается с марганцем.

Илл. - 7. Библ. - 4 назв.

УДК 535.376

О РАЗЛОЖЕНИИ СПЕКТРОВ СВЕЧЕНИЯ ZnS -ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТОТАХ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ПОЛЯ. Л. А. Лембра, Л. И. Селликов. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 592 . Тарту, 1981, с. 23-27.

Проведено разложение спектров излучения электролюминофоров $ZnS-Cu$, Al , NaI методом Аленцева-Фока при различных частотах возбуждающего поля. Получено три доминирующие подполосы с максимумами при 2,37; 2,49 и 2,75 эВ и полушириной в пределах 0,28...0,31 эВ, причем с повышением возбуждающей частоты в суммарном спектре увеличивается вклад более коротковолновых подполос.

Илл. - 1. Библ. - 12 назв.

УДК 535.376.2

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СПЕКТРОВ СВЕЧЕНИЯ $ZnS-Cu, Al$
ЭЛЕКТРОЛМИНОФОРА. Т. Х. Кильмоя. Учен. зап.
Тартуск. ун-та, вып. 592 . Тарту, 1981, с. 29-
34.

Исследовано смещение спектральной полосы излучения $ZnS-Cu, Al$ электролюминофора в зависимости от интенсивности возбуждения фотолюминесценции, а также от напряжения и частоты возбуждения электролюминесценции. Показано, что незначительный сдвиг полосы излучения в зависимости от напряжения электровозбуждения в данном случае свидетельствует о низком уровне концентрации ионизованных центров при рекомбинации в процессе электролюминесценции.

Илл. - 3. Библ. - 17 назв.

УДК 621.315

К ТЕОРИИ ВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНОК НА ПОДЛОЖКУ ПРИ НАКЛОННОМ ПОЛОЖЕНИИ ИСТОЧНИКА. Ю. Я. Лембра, Х. В. Сиймон. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 592 . Тарту, 1981, с. 35 - 46.

Выведены формулы, позволяющие вычислить эффективную толщину пленки при вакуумном нанесении в случае наклонного положения кольцевого и дискового источников относительно подложки. Численный расчет показывает, что в обоих случаях можно получить однородные пленки на больших площадях при угле наклона источника от 40 до 60° .

Илл. - 3. Библ. - 4 назв.

ДЕЙСТВИЕ ПРЕССОВКИ НА ЯРКОСТЬ, СТАРЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ. К.-С. К. Ребане. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 592. Тарту, 1981, с. 47 - 53.

Показано, что предварительная прессовка порошков электролюминофоров ЭЛ-455 и ЭЛ-516 при давлениях 20...30 МПа увеличивает яркость изготовленных из них электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК) до 30% если прессованный люминофор далее не обрабатывать в шаровой мельнице. Кривые старения таких ЭЛК асимптотически приближаются к кривым старения ЭЛК, изготовленных из непрессованных люминофоров. Электрическая прочность таких ЭЛК примерно вдвое больше по сравнению с исходными. Наблюдаемые эффекты в основном обусловлены разрушением больших конгломератных зерен, образованием более однородного слоя люминофора в ЭЛК, а также некоторым уменьшением реальной толщины ЭЛК.
Илл. - 3. Табл. - 3. Библ. - 3 назв.

РЕГЕНЕРАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОСТАРЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ. Б. А. Ковалев. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 592. Тарту, 1981, с. 55 - 61.

Рассмотрено влияние технологических и эксплуатационных факторов на скорость восстановления яркости свечения состаренных электролюминофоров. Показано, что скорость восстановления яркости зависит от степени старения, концентрации меди и природы соактивирующей примеси. Установлена зависимость уровня восстановленной яркости от величины напряжения, частоты и температуры старения. Срок службы электролюминофоров с помощью регенерации можно увеличить в несколько раз. Обсуждаются возможные процессы, происходящие при регенерации состаренных люминофоров.
Илл. - 5. Библ. - II назв.

УДК 535.376.2

РОЛЬ ПРОВОДИМОСТИ СВЯЗУЮЩЕГО В ПРОЦЕССЕ ПОТЕМНЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ. В. П. Васильченко, А.К.Каск. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 592 . Тарту, 1981, с. 63 - 74.

Приведены результаты исследования количественных и качественных характеристик процессов, связанных с потемнением электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК). Показано, что процесс потемнения в огромной степени зависит от электропроводности связующего, которая может меняться на три порядка при изменении относительной влажности окружающего воздуха от 100% до 0%. Даются рекомендации по защите ЭЛК от потемнения.

Илл. - 5. Библ. - 8 назв.

УДК 661.667.637.4

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОТЖИГА НА СТАБИЛЬНОСТЬ ZnS -ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ. Л. Д. Матизен, А.-А. А. Таммик. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 592, Тарту, 1981, с. 75 - 80.

Синтезированный безгазовым способом порошковый электролюминофор $ZnS-Cu, Al$ отжигался при различных температурах $t_{отж}$ в воздухе и в потоке азота. Начальная яркость B_0 проходит через максимум в области $t_{отж}^0 = 440 - 490^{\circ}C$, а стабильность, мерой которой принято (B_c - яркость после 270 часов работы при 5 кГц), увеличивается с повышением $t_{отж}$ с энергией активации 0,26 эВ. Предполагается, что стабилизация яркости свечения при отжиге связана с миграцией ионов меди в поверхностном слое люминофора.

Илл. - 1. Библ. - 17 назв.

О КЛАССИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПАНЕЛЕЙ
ПО ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ПРИЗНАКАМ. О. Б. Панин, Н. И.
Крылов. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 592 .
Тарту, 1981, с. 82 - 89.

Предложен способ классификации электролюминесцентных
панелей (ЭЛП) по функциональным признакам.

Произведен морфологический анализ и представлена в об-
щем виде морфологическая матрица ЭЛП.

Илл. - 3. Библ. - 4 назв.