

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI
TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

553

ELEKTROLUMINESTSEERUVAD
STRUKTUURID

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ
СТРУКТУРЫ

ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED TÖÖD

IX

ТРУДЫ ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893.a. VIHK 553 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.г.

ELEKTROLUMINESTSEERUVAD
STRUKTUURID

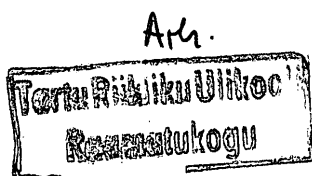
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ
СТРУКТУРЫ

ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED TÖÖD
IX
ТРУДЫ ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

ТАРТУ 1980

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

Ответственный редактор Ю.Пылдвере.



6053

К ДВАДЦАТИЛЕТИЮ ПРОБЛЕМНОЙ ЛАБОРАТОРИИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТГУ

К.-С.К. Ребане

В работе дается краткий обзор о развитии исследований по электролюминесценции в Проблемной лаборатории электролюминесценции и полупроводников за 1960-1980 гг.

Предыстория лаборатории

К концу 50-ых годов в Тарту под руководством ректора Тартуского университета академика АН ЭССР Ф.Д. Клемента образовалась интенсивно развивающаяся и позднее заслужившая в СССР и за границей признание школа люминесценции. В 1958 году группа исследователей люминесценции во главе с Ф.Д. Клементом была награждена премией Советской Эстонии (Я.Я. Кирс, Н.Е. Лушник, Ч.Б. Лушник, А.Ф. Малышева, К.-С.К. Ребане). В этих же 50-ых годах в мире начались интенсивно развиваться с точки зрения практики многообещающие работы в области электролюминесценции. Этими проблемами заинтересовался и Ф.Д. Клемент. По его инициативе в марте 1959 года в Тарту провели научно-техническую конференцию по применению люминесценции. На этой конференции И.Н. Орлов из Москвы прочитал доклад об электролюминесценции. Уже в том же году в Институте физики и астрономии синтезировали первые электролюминофоры на базе сульфида цинка и изготовили электролюминесцирующие конденсаторы. Этими вопросами начал заниматься К.-С.К. Ребане, а под его руководством приступил к своей дипломной работе студент Тартуского университета Э.К. Тальвисте, которую он успешно защитил весной 1960 г. В этой работе получило свое начало направление исследования действия инфракрасного света на электролюминесценцию, которое в дальнейшем было в Тарту развито во многих работах. Основные результаты этой работы опубликованы в Трудах института в 1961 году [1, 2].

В 1960 г. К.-С. Ребане избрали заведующим кафедрой экс-

периментальной физики университета. Вместе с ним на работу в университет пришел и Э.К. Тальвисте, который после окончания университета первоначально по распределению работал в Институте физики и астрономии. К этому времени заведующий кафедрой экспериментальной физики К.К. Ребане (ныне президент АН ЭССР) и преподаватели подготовили материалы по созданию Проблемной лаборатории электролюминесценции и полупроводников. 15 декабря 1960 г. приказом министра Высшего и среднего специального образования ЭССР лаборатория была учреждена. С самого начала в организации лаборатории и в ее научно-исследовательской работе принимал участие ст. лаборант кафедры А.А. Таммик.

Первое десятилетие

Первая тема, которой занялись в лаборатории, называлась "Исследование кинетики электролюминесценции и действия инфракрасного света на нее". Этой темой занимались Э.К. Тальвисте, преподаватели кафедры К.-С. Ребане, Л.Я. Уйбо, аспирант В.П. Васильченко и ряд студентов. По названной теме было опубликовано около двух десятков работ и защищена одна диссертация [3].

Большое развитие получили также работы, которые велись совместно с преподавателями кафедры и сотрудниками лаборатории по направлению "Исследование кинетики фотолюминесценции сульфида цинка и ее связи со спектром локальных центров захвата". В этой работе принимали участие К.-С.К. Ребане, доц. А.Я. Паз, мл. научн. сотр. К.Ю. Пийр, аспиранты В.И. Руттас и А.Э. Отс. В 1967 г. в этом направлении защитил кандидатскую диссертацию В.И. Руттас [4], а в 1971 г. - А.Э. Отс [5]. В результате этих исследований было опубликовано много статей.

В теснейшем контакте с работой лаборатории развивалось направление "Исследование фотоэлектрических и оптических свойств фосфоров типа ZnS ", разработанное группой преподавателей и аспирантов во главе с У.А. Ныммом. Он защитил свою диссертацию в 1964 году [6], а аспирант И.Х. Раммо - в 1970 году [7].

В этот же период в лаборатории стали вестись работы по теме "Исследование образования и стабильности тонкопленочных и электролюминесцентных покрытий и распределения поля в ге-

терогенных структурах". Для этих исследований сконструировали и изготовили ряд вакуумных установок, получили один из первых электронных микроскопов республики. В этой работе участвовали К.-С. Ребане, преподаватели А.А. Хаав и Л.М. Тувикене, аспиранты Э.К. Тальвисте, И.Ф. Тигане, мл. научн. сотр. К.Ю. Пийр и Х.Я. Калдер. За создание вакуумной техники взялся А.А. Таммик.

Активное участие в работе лаборатории принимали и студенты. За 1961-1968 гг. они выполнили 27 дипломных работ.

Коллектив лаборатории активно участвовал в научных конференциях по люминесценции и электролюминесценции, выступив на них с 15 докладами. Два совещания организовывалось в Тарту. С 1962 г. лаборатория начала выполнять хоздоговорные работы. Первым партнером являлся НИИАА Министерства радиопромышленности СССР, с которым творческая связь сохраняется до настоящего времени. Хорошие деловые связи установились с Институтом физики АН СССР и с Институтом физики и астрономии АН ЭССР.

Штатный состав сотрудников в лаборатории вырос к 1965 г. до 8, а к 1970 г. до 10 человек. Большинство из них составляло научно-вспомогательный персонал.

В период 1961-1970 гг. лаборатория работала в крайне трудных условиях. Основные рабочие помещения находились в подвалах главного здания университета, а после пожара в главном здании в 1965 г. лаборатория лишилась и этих помещений. Поэтому в 1968 г. по инициативе руководителя лаборатории А.А. Таммика спроектировали и в 1968-1970 гг. построили для лаборатории отдельное здание на Ленинградском шоссе 6.

Второе десятилетие

Начало 70-ых годов характеризуется завершением ранее начатых исследований и обобщением проведенных работ. Так, в 1972 г. научный руководитель лаборатории К.-С.К. Ребане защитил докторскую [8], Э.К. Тальвисте - кандидатскую диссертацию [9], а в 1973 г. И.Ф. Тигане - кандидатскую диссертацию [10].

Обе последние работы стали теоретическими основами двух основных направлений исследований в лаборатории, сложившихся к началу 70-ых годов и продолжающихся до настоящего времени.

Первым из них является разработка методов получения гетеропереходов на основе сульфида цинка и комплексное изуче-

ние их физических свойств. Это направление связано с тремя очень актуальными проблемами современной физики твердого тела - с физикой гетеропереходов, физикой тонких пленок и физикой поверхности. Для решения данной проблемы необходима первоклассная материальная база в виде вакуумной техники и измерительно-технологических установок. Такая материальная база создавалась по инициативе и под руководством заведующего лабораторией А.А. Таммика. Он организовал высококвалифицированную мастерскую, приобрел крупные приборы, такие как установка ионного легирования ИЛУ-4, новый электронный микроскоп, электронограф. При лаборатории стала работать станция жидкого азота, получили ряд вакуумных установок. На базе развитой мастерской И.Ф. Тигане, Х.Р. Типп и А.А. Таммик смогли построить уникальную сверхвысоковакуумную напылительную установку, позволяющую И.Ф. Тигане и Х.Р. Типп получать эпитаксиальные гетеропереходы $ZnS:Si$. Первый этап этой работы был в основном завершен к концу рассматриваемого периода.

Для получения разных тонких пленок и исследования их свойств в лаборатории спроектирован и построен ряд вакуумных установок, в том числе безмасляных, а также установок для вакуумного распыления. Эти работы ведутся под руководством и при непосредственном участии А.А. Таммика. Для проверки среды остаточных газов построен ряд масс-спектрометрических установок. Совместно с А.А. Таммиком и Т.О. Уустаре успешно идет построение и налаживание Оже-спектрометра для исследования поверхности полученных пленок.

Вторым направлением лаборатории является исследование электролюминесценции порошкообразных электролюминофоров, широко применяющихся в технике. Основным здесь является проблема стабильности фосфоров. Этим занимались Э.К. Тальвисте и В.П. Васильченко. Работавшая до 1979 г. в лаборатории И.М. Дубовицкая исследовала проблемы герметизации электролюминесцентных конденсаторов и защитила по этим вопросам в 1971 г. кандидатскую диссертацию [II].

Э.К. Тальвисте вместе с Л.Д. Матизен в течение рассматриваемого периода изучали влияние поверхностной обработки люминофорного порошка разными химическими реагентами на старение. Выяснен ряд полезных закономерностей, позволяющих уменьшить быстрое старение. В.П. Васильченко занимался старением электролюминофоров постоянного тока, предложив ряд практических рекомендаций для их формирования, а в последнее

время он работает над актуальной проблемой потемнения фосфоров.

Одновременно с указанными научно-техническими проблемами в лаборатории разрабатывались и теоретические проблемы. Установили ряд закономерностей температурного и инфракрасного тушения люминесценции цинксulfидных фосфоров и стимуляции их свечения инфракрасным светом. Выяснили также некоторые особенности поведения F^+ и других собственных центров в фосфорах ZnS и установили их роль в стабильности электролюминофоров. Эти работы связаны с докторской диссертацией К.-С.К. Ребане и кандидатской диссертацией А. Отса, будучи продолжением тематики их исследований.

В этот период намечается существенная концентрация усилий лаборатории на выполнение основной электролюминесцентной тематики. Преподаватели кафедры, которые раньше теснее сотрудничали с лабораторией, начали углубленно заниматься фундаментальными проблемами люминесценции и физики твердого тела. Эти работы, несомненно оказали существенное влияние на идейный уровень и научный фундамент исследовательских работ в лаборатории. Несколько более непосредственной являлась связь работ У.Х. Нымма с тематикой лаборатории. Он опубликовал за это время два больших обзора по свойствам поверхности и по центрам свечения в ZnS [12, 13].

Свои работы коллектив лаборатории публикует в основном в сборниках "Труды по электролюминесценции" в Ученых записках Тартуского государственного университета [14-21]. В этих сборниках охотно публикуют свои работы и другие специалисты по электролюминесценции из разных коллективов СССР.

Рассматриваемая десятилетка лаборатории характеризуется бурным ростом объема проводимых там хозяйственных работ. По сравнению с 1962-63 гг. объем возрос в десять раз. Именно хозяйственные работы позволили организовать при лаборатории хорошую мастерскую.

Следует отметить, что кроме выдачи своей продукции в виде диссертаций, публикаций, отчетов хозяйственных работ и изготовленных приборов, сотрудники лаборатории занимаются и изобретательской работой. За десять лет они получили четыре авторских свидетельства. Активное участие в изобретательской работе принимает заведующий лабораторией А.А. Таммик.

Лаборатория активно участвовала в учебной работе. За десять лет выполнено более полсотни курсовых и около сорока

дипломных работ. Лаборатория являлась и базой практики студентов. Члены лаборатории читали студентам ряд новых лекционных курсов.

За рассматриваемый период лаборатория проявила интенсивную научно-организаторскую деятельность. Вместе с другими институтами организовано три всесоюзных совещания (1972, 1974 и в 1977 г.), по которым изданы материалы [22-24], и несколько республиканских совещаний. Лаборатория проводит ежегодно в январе на спортивной базе университета в Кяэрику свои годовые семинары, а на семинарских заседаниях обсуждает теоретические и прикладные вопросы ежемесячно. Часто сотрудники лаборатории приглашаются в качестве официальных оппонентов при защитах, а лаборатория и кафедра неоднократно назначались ведущей организацией при защите диссертаций.

За рассматриваемый период существенно возрос штатный состав лаборатории, который к 1975 г. включал 17, а к 1980 г. 20 человек. В 1979 г. на должность старшего научного сотрудника была выбрана кандидат физико-математических наук Л.А. Лембра, специалист по люминесценции кристаллофосфоров. С 1977 г. в лаборатории организовали секторы. Сектором электролюминесценции руководит Э.К. Тальвисте, сектором гетеропереходов И.Ф. Тигане, сектором технологии пленок А.А. Таммик и сектором вакуумной техники Л.Е. Пярн. При лаборатории с этого времени работает также хозяйственная группа НИС университета по электролюминесценции и вакуумной технике, бригадами которой являются В.Г. Мюйрсепп и Э.А. Парв. В 1976 г. закончили строительство второй очереди лаборатории и в настоящее время лаборатория занимает площадь в 1100 квадратных метров.

Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что за 20 лет Проблемная лаборатория электролюминесценции и полупроводников стала работоспособным и достаточно крупным научным подразделением университета. "Проводимые исследования соответствуют утвержденному для лаборатории научному направлению. Все научные и учебно-производственные планы выполнены на достаточно высоком уровне" [25].

Литература

1. К.-С.К. Ребане, Э.К. Тальвисте. Влияние инфракрасного света на электролюминесценцию $ZnS-Cu$ -фосфоров. - Тр. ИФА АН ЭССР, № 15, 1961, 161-171.
2. К.-С.К. Ребане, Э.К. Тальвисте. Инфракрасное тушение волн яркости электролюминесценции $ZnS-Cu, Al$. - Труды ИФА АН ЭССР, № 15, 1961, 171-183.
3. В.П. Васильченко. Формирование волн яркости предпробойной электролюминесценции. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тарту, 1968.
4. В.И. Руттас. Исследование инфракрасной стимуляции цинк-сульфидных люминофоров, содержащих различные примеси. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тарту, 1968.
5. А.Э. Отс. Исследование F-центров в сульфиде цинка методом ЭПР. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тарту, 1971.
6. У.Х. Нымм. Комплексное исследование фотоэлектрических и люминесцентных явлений в кристаллофосфорах типа ZnS . Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тарту, 1964.
7. И.Х. Раммо. ИК эффекты и строение центров свечения в фосфорах типа сульфида цинка. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тарту, 1970.
8. К.-С.К. Ребане. Центры захвата и рекомбинационные процессы в ZnS . Дисс. докт. физ.-мат. наук. Тарту, 1972.
9. Э.К. Тальвисте. Влияние диэлектрической среды на электролюминесценцию ZnS -люминофоров. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тарту, 1972.
10. И.Ф. Тигане. Исследование образования эпитаксиальных пленок халькогенидов цинка на ионных кристаллах. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тарту, 1973.
11. И.Н. Дубовицкая. Влияние влагозащиты на стабильность порошковых ЭЛК. Дисс. канд. техн. наук. М., 1971.
12. У.Х. Нымм. Хемосорбция и поверхностные свойства соединений $AlIBVI (CdS)$. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 346, Тарту, 1975, 14-72.
13. У.Х. Нымм. Инфракрасная люминесценция в сульфидах цинка и кадмия и центр меди в регулярном узле. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 509, Тарту, 1979, 95-138.
14. Ученые записки Тартуского государственного университета. Вып. 271. Труды по электролюминесценции I, Тарту, 1971.

15. Ученые записки Тартуского государственного университета. Вып. 292. Труды по электролюминесценции II. Тарту, 1972.
16. Ученые записки Тартуского государственного университета. Вып. 315. Труды по электролюминесценции III. Тарту, 1973.
17. Ученые записки Тартуского государственного университета. Вып. 346. Труды по электролюминесценции IV. Тарту, 1975.
18. Ученые записки Тартуского государственного университета. Вып. 379. Труды по электролюминесценции V. Тарту, 1976.
19. Ученые записки Тартуского государственного университета. Вып. 412. Труды по электролюминесценции VI. Тарту, 1977.
20. Ученые записки Тартуского государственного университета. Вып. 466. Гетеропереходы. Труды по электролюминесценции VII. Тарту, 1978.
21. Ученые записки Тартуского государственного университета. Вып. 509. Пленочные структуры. Труды по электролюминесценции VIII. Тарту, 1979.
22. Электролюминесцирующие пленки. Конспект лекций осенней школы по электролюминесценции. Тарту, 18-22. сентября 1972. Тарту, 1972.
23. Тезисы I Всесоюзного симпозиума по активной поверхности твердых тел. Тарту, 1974. Люберцы, 1974.
24. Тезисы докладов II всесоюзного симпозиума по активной поверхности твердых тел. Тарту, июль, 1977, Тарту. 1977.
25. Решение коллегии Министерства высшего и среднего специального образования Эстонской ССР от 27 апреля 1978 г. "О проверке деятельности проблемной лаборатории электролюминесценции и полупроводников Тартуского государственного университета".

TWENTY YEARS OF LABORATORY OF ELECTROLUMINESCENCE AND
SEMICONDUCTORS OF TARTU STATE UNIVERSITY

K.-S. Rebane

S u m m a r y

This paper is a short review of the development of Laboratory of Electroluminescence and Semiconductors. During the first ten years the main scientific problem of the Laboratory was investigation of the influence of infrared light on electroluminescence. For the last ten years the staff of the laboratory has been working on two main problems: manufacturing heterojunctions on the basis on ZnS in ultrahigh vacuum and investigation of the nature of deterioration of powder electroluminescent materials. In this period design and manufacturing of high-vacuum equipment for electroluminescence investigations have also been remarkably developed.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ КОНДЕНСАТОРЕ

Т.Х. Кюльмоя, Э.К. Тальвисте

Предложена простая схема измерения электрических характеристик электролюминесцентных (ЭЛ) конденсаторов, где последовательно с ЭЛ конденсатором подключен образцовый конденсатор переменной емкости. Снята зависимость приложенного к схеме напряжения от обратной величины емкости образцового конденсатора в режиме постоянной яркости ЭЛ (т.н. равнояркостные линии) при различных уровнях возбуждения ЭЛ. Количественное сравнение результатов с вычисленными по слоистой модели характеристиками ЭЛ конденсатора указывает на существенную роль поляризационного заряда в предпробойной ЭЛ.

Вопрос о том, какая доля напряжения на обкладках электролюминесцентного (ЭЛ) конденсатора приложена непосредственно к локальным областям люминофора, где происходит возбуждение предпробойной ЭЛ, до сих пор окончательно не решен. В настоящей работе предпринята попытка применить для решения этой проблемы видоизмененный вариант т.н. метода равнояркостных линий. В первоначальном виде этот способ был применен Веревкиным [1] для оценки доли напряжения, приходящегося на люминофор. Далее в работах [2-4] аналогичными способами оценивалась эффективность воздействия адсорбции на электролюминесценцию порошковых люминофоров. Для этого потребовались определенные модельные представления ЭЛ слоя. Приведенный ниже анализ базируется на модели, являющейся в некоторой степени более общей, чем рассмотренные в [2-4].

Модель ЭЛ слоя

Принятая за основу одномерная (слоистая) модель ЭЛ слоя схематически изображена на рис. 1. Она состоит из слоя люми-

нофора толщиной d , заключенного между диэлектрическими прослойками 1 и 4 толщиной соответственно l_1 и l_2 . Материалы слоев имеют относительные диэлектрические проницаемости ϵ_2 (люминофор), ϵ_1 и ϵ_3 (диэлектрики). Предполагается, что львиная доля центров свечения ионизируется при некотором мгновенном значении U приложенного к конденсатору переменного напряжения. Это оправдано, если зависимость вероятности ионизации центров свечения от напряжения имеет резко нелинейный (пороговый) характер. В случае ударной ионизации дело обстоит именно так (см., например, [5]). Это наиболее отчетливо проявляется в экспериментах с пленочными ЭЛ конденсаторами [6].

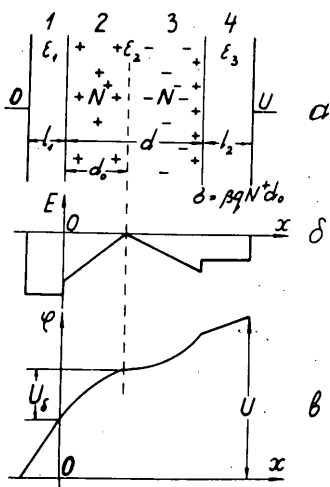


Рис. 1. Схематическое распределение а - заряда, б - напряженности поля, в - потенциала в слоистой модели ЭЛ конденсатора.

В таком случае можно ограничиться анализом системы, если к ней приложено напряжение U , соответствующее моменту максимальной ионизации. Тогда переходные процессы исключаются из рассмотрения. Мгновенное распределение зарядов в момент максимальной ионизации центров свечения предполагается следующим: а) область положительного пространственного заряда

толщиной d_0 (подслой 2 на рис. 1) - область барьера, где образуются ионизованные центры свечения; б) область отрицательного пространственного заряда в глубине кристалла люминофора (подслой 3), куда сместились оторванные от центров свечения электроны; в) поверхностный заряд δ на границе раздела люминофор-диэлектрик. Концентрации центров N^+ и N^- , несущие пространственный заряд, предполагают в дальнейшем постоянными. Ниже подробнее рассматривается случай, когда поверхностный заряд является положительным и составляет долю β от суммарного заряда в подслое 2 ($0 < \beta < 1$), так что условие электрической нейтральности системы принимает вид

$$N^-(d - d_0) = N^+ d_0 (1 + \beta). \quad (1)$$

По существу δ - заряд, оставшийся от предыдущего полу-периода переменного стационарного возбуждающего напряжения, когда область барьера была образована у противоположной обкладки. Иными словами, в модели учитывается наличие некоторого остаточного поляризационного заряда в ЭЛ слое. На то, что положительный заряд должен сосредоточиться на поверхности, указано в [7, 8].

Отметим, что данная модель включает модели ранних работ как частные случаи. Так, например, при $N^- = 0, \beta = -1$ мы приходим к модели [4], а принимая дополнительно $\epsilon_1 = \epsilon_3$, имеем модель из работ [2, 3]. При $\beta = -1, l_1, l_2 \rightarrow 0$ получается простейшая модель барьера Мотта-Шоттки [9].

Стационарное распределение напряженности поля E и потенциала ϕ в системе рис. 1 можно получить решением одномерного уравнения Пуассона.

$$\left. \begin{aligned} \frac{dE}{dx} &= \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon} \\ E &= - \frac{d\phi}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

для каждого подслоя в отдельности. Здесь ρ - плотность заряда, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ - относительная диэлектрическая проницаемость.

Общий вид решений для E и ϕ очевиден:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= A_1, & E_3 &= -lx + A_3, \\ E_2 &= ax + A_2, & E_4 &= A_4. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где индексы относятся к соответствующим подслоям (рис. 1), A_i - постоянные интегрирования, и введены обозначения

$$\alpha = \frac{q N^+}{\varepsilon_0 \varepsilon_2} \quad \text{и} \quad \beta = \frac{q N^-}{\varepsilon_0 \varepsilon_2} \quad (q - \text{элементарный заряд}).$$

Для потенциалов φ_i в подслоях имеем:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= -A_1 x + B_1, \\ \varphi_2 &= -\frac{\alpha x^2}{2} - A_2 x + B_2, \\ \varphi_3 &= \frac{\beta x^2}{2} - A_3 x + B_3, \\ \varphi_4 &= -A_4 x + B_4. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Постоянные A_i и B_i находят из граничных условий непрерывности электрической индукции:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 E_1 &= \varepsilon_2 E_2 \quad \text{при } x = 0, \\ E_2 &= E_3 = 0 \quad \text{при } x = d_0, \\ \varepsilon_3 E_4 - \varepsilon_2 E_3 &= \beta \varepsilon_2 \alpha d_0 \quad \text{при } x = d \end{aligned} \quad (5)$$

и из условия непрерывности потенциала:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= 0 \quad \text{при } x = -l_1, \\ \varphi_1 &= \varphi_2 \quad \text{при } x = 0, \\ \varphi_2 &= \varphi_3 \quad \text{при } x = d_0, \\ \varphi_3 &= \varphi_4 \quad \text{при } x = d, \\ \varphi_4 &= U \quad \text{при } x = d + l_2. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Для потенциала в области барьера имеем, таким образом:

$$\varphi_2 = -\frac{\alpha x^2}{2} + \alpha d_0 x + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \alpha d_0 l_1. \quad (7)$$

Падение напряжения на барьере U_δ составляет

$$U_\delta = \varphi_2(x = d_0) - \varphi_2(x = 0) = \frac{\alpha d_0^2}{2}. \quad (8)$$

Для толщины области барьера d_0 получим

$$d_0 = -L + \sqrt{L^2 + \frac{2U - \beta d^2}{\alpha + \beta}}, \quad (9a)$$

где введено обозначение

$$L = \frac{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} a l_1 + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} a l_2 - b d}{a + b} \quad (96)$$

Далее предполагается, что средняя яркость свечения ЭЛ при данных условиях возбуждения (частота, температура) определяется однозначно напряжением на барьере U_δ . По нашей модели это означает постоянство d_0 (см. (8)). Следовательно, уравнение (9) при условии $d_0 = \text{const}$ является уравнением равнояркостной линии. Итак, мы определяем равнояркостную линию как зависимость приложенного к системе напряжения U от толщины диэлектрической прослойки l_2 при постоянной яркости и при фиксированных прочих условиях возбуждения. Это определение совпадает с принятым ранее в работах [1-4].

Если сравнивать две близко лежащие равнояркостные линии при яркостях B и $B + \Delta B$ (чему соответствуют d_0 и $d_0 + \Delta d_0$, $\Delta d_0 \ll d_0$, то легко убедиться, что они пересекаются в точке, где выполняется условие

$$d_0 = -L. \quad (10)$$

Далее целесообразно ввести геометрические емкости отдельных слоев, определяемые как

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{\epsilon_0 \epsilon_1 S}{l_1}, \\ C_\delta &= \frac{\epsilon_0 \epsilon_2 S}{d_0}, \\ C_A &= \frac{\epsilon_0 \epsilon_2 S}{d}, \\ C_2 &= \frac{\epsilon_0 \epsilon_2 S}{l_2}, \end{aligned} \quad (11)$$

где S - площадь ЭЛ конденсатора.

В принятых обозначениях для точки пересечения равнояркостной линии с осью U ($l_2 = 0$, $\frac{1}{c_2} = 0$) (рис. 2) на основе (9) имеем:

$$U_k = U_\delta \left[\frac{2C_\delta}{C_1} + \frac{\beta(C_\delta - C_A) + C_\delta}{C_A} \right]. \quad (12)$$

Для точки пересечения с осью l_2 ($\frac{1}{c_2}$), т.е. для $U = 0$ получим

$$\frac{1}{c_k} = -\frac{1}{c_1} - \frac{1}{2C_A} - \frac{\beta(C_\delta - C_A)}{2C_\delta C_A}. \quad (13)$$

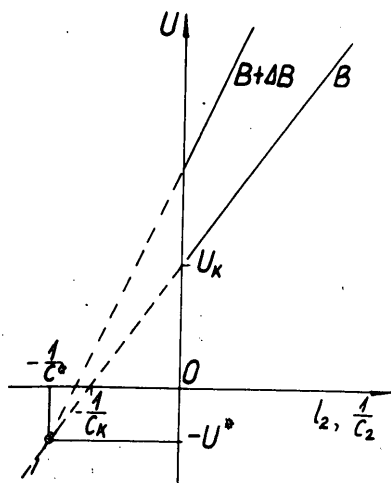


Рис. 2. Схематическое расположение равнояркостных линий. Сплошные линии - область их экспериментального определения, пунктир - область экстраполяции.

Для координат точки пересечения двух близко расположенных равнояркостных линий на основе (I0) имеем

$$U^* = U_{\delta} \frac{\beta(C_{\delta} + C_{\lambda}) + C_{\delta}}{C_{\lambda}}, \quad (I4a)$$

$$\frac{1}{C^*} = -\frac{1}{C_1} + \frac{\beta}{C_{\delta}} \quad (I4b)$$

С целью раскрытия физического смысла соотношений (I2)-(I4) вводим действительные емкости барьера $C_{\delta q}$ и люминофора $C_{\lambda q}$. Их значения вычисляют по формуле

$$d\left(\frac{1}{C}\right) = \frac{d\varphi_i(x)}{Q(x)} \quad (i = 2, 3) \quad (I5)$$

с учетом распределения заряда $Q(x)$, принятого в модели. Получим следующие соотношения:

$$C_{\delta q} = 2C_{\delta} \quad (I6a)$$

$$\frac{1}{C_{\Delta g}} = \frac{\beta (C_{\delta} - C_{\Delta}) + C_{\delta}}{2 C_{\delta} C_{\Delta}}. \quad (I66)$$

Подставляя эти значения в (II) и (I2), имеем

$$\frac{U_k}{U_{\delta}} = \frac{\frac{1}{C_{\Delta}} + \frac{1}{C_{\Delta g}}}{\frac{1}{C_{\delta g}}}, \quad (I7)$$

$$\frac{1}{C_k} = -\frac{1}{C_{\Delta}} - \frac{1}{C_{\Delta g}}. \quad (I8)$$

Из (I4 а, б) получим соотношение, связывающее U^* и C^* :

$$U_{\delta} C_{\Delta g} = \frac{U^*}{\frac{1}{C^*} - \frac{1}{C_k}}. \quad (I9a)$$

Физический смысл формул (I7) и (I8) очевиден. Экстраполяция равнояркостной линии до U -оси дает значение напряжения U_k , приложенного к остальной части системы ($U_a, \frac{1}{C_2} = 0$). Притом напряжение делится между ЭЛ конденсатором (U_k) и барьером (U_{δ}) обратно пропорционально их действительным емкостям, как показывает формула (I7). Экстраполяция же равнояркостной линии до пересечения с $\frac{1}{C_2}$ -осью ($U = 0$) определяет действительную емкость части ЭЛ конденсатора, состоящей из подслоев 1-3 (рис. 1), что и показывает соотношение (I8).

Информацию, не доступную другим методам измерения, несет точка пересечения двух близко расположенных равнояркостных линий. Как следует из (I9a), координаты этой точки U^* и $\frac{1}{C^*}$ определяют суммарный положительный заряд, содержащийся в барьере в момент возбуждения:

$$Q_{\delta}^+ = C_{\delta g} U_{\delta}. \quad (I96)$$

Экспериментальная методика

До сих пор метод равнояркостных линий применялся к ЭЛ конденсаторам специальных конструкций, позволяющих плавно менять толщину твердого [1], жидкого [2, 3] или газообразного [4] диэлектрика, выступающего в качестве подслоя 4 (рис. 1).

Точность определения эффективной толщины дополнительного диэлектрика при этом ограничена. Вышеприведенным анализом диктуется возможность исключения указанных затруднений. Для этого следует емкость дополнительного диэлектрика (подслой 4) заменить образцовым конденсатором регулируемой емкости. Кроме прочего, это обеспечивает гораздо более совершенное исключение сквозных токов через систему. Соответствующая принципиальная схема снятия равнояркостных линий ЭЛ конденсатора приведена на рис. 3.

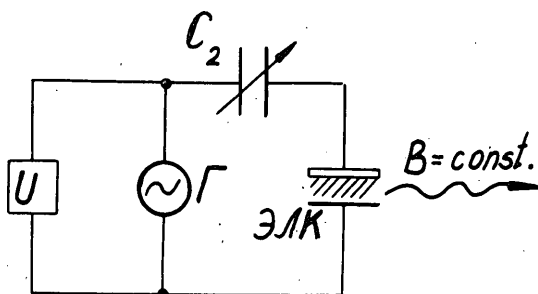


Рис. 3. Принципиальная схема эксперимента для снятия равнояркостных линий. C_2 - образцовый конденсатор, Г - генератор напряжения, U - цифровой вольтметр, ЭЛК - электролюминесцентный конденсатор.

В качестве образцового конденсатора C_2 нами применен конденсатор переменной емкости типа Р512. Напряжение от генератора Г (генератор ГЗ-33 с усилителем напряжения до 1 кВ) измеряется цифровым вольтметром ВК7-10А/1. Эти блоки обеспечивают фиксацию значений C_2 и U с точностью до 0,1%. Отдельную проблему представляет поддержание уровня яркости ЭЛК с такой же точностью. Эта проблема решалась нами применением специального фотоэлектрического фотометра типа, описанного в [10]. Пример равнояркостных линий для герметизированного ЭЛ конденсатора с электролюминофором ЭЛ-510 обычной конструкции (с лаком ВС-530 в качестве диэлектрика), снятых на частоте 2 кГц при комнатной температуре, приведен на рис. 4. На вставке указан типичный разброс экспериментальных точек относительно прямой наилучшей аппроксимации (линия 3).

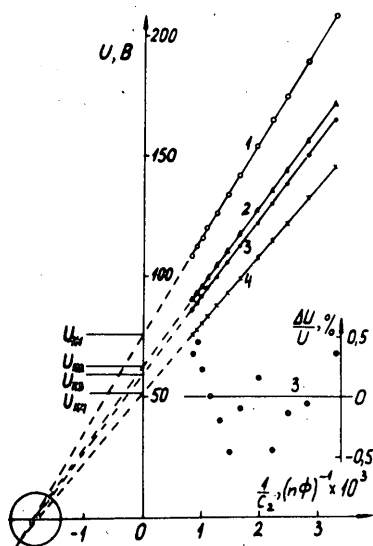


Рис. 4. Пример семейства равнояркостных линий. Точки - эксперимент, пунктирные линии - экстраполяция прямых наилучшей аппроксимации до области их пересечения (обозначенной кружком). На вставке - типичный разброс экспериментальных точек около линии наилучшей аппроксимации (для линии 3).

Параметры индивидуальных прямых наилучшей аппроксимации вычислялись методом наименьших квадратов [11]. Относительная среднеквадратичная ошибка при этом оказалась в пределах $\pm 0,1\%$. По вычисленным параметрам равнояркостных линий были найдены координаты точек пересечения пар близко расположенных линий U^* и $\frac{1}{C^*}$. По этим данным, согласно формуле (19), был вычислен суммарный положительный заряд, содержащийся в барьере в момент возбуждения Q_5^+ . Зависимость Q_5^+ от приложенного к конденсатору напряжения U_k приведена на рис. 5 (линия 2). Видно, что для типичного ЭЛ конденсатора ($S = 1,2 \text{ см}^2$) имеет место линейный рост заряда в барьере с увеличением приложенного напряжения U_k . На том же рисунке представлена зависимость действительной емкости конденсатора C_k от

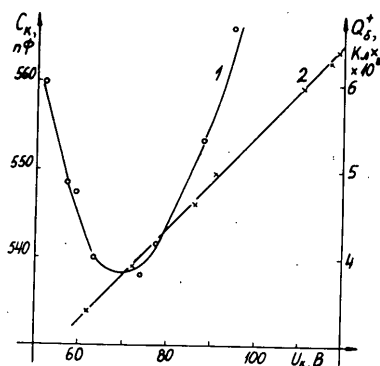


Рис. 5. Зависимость емкости ЭЛ конденсатора C_K (кривая 1) и заряда в барьере Q_{δ}^+ (линия 2) от напряжения на конденсаторе U_K .

напряжения U_K . Оказывается, что ход C_K имеет довольно четко выраженный минимум. Это обстоятельство является весьма существенным. По схеме рис. 2 легко уяснить, что минимум в ходе C_K имеет место, если величина U^* принимает с увеличением U_K как отрицательные (при низких U_K), так и положительные значения (при более высоких U_K). Но при этом, согласно (I4a), простейшая модель барьера Мотта-Шоттки исключается, так как при $\beta = -1$ $U^* = -U_{\delta}$, т.е. всегда $U^* < 0$. При $\beta = 0$ C_K является постоянной величиной (см. формулу (I3)). Следовательно, модель, содержащая только объемные заряды N^+ и N^- , также исключается. Таким образом, мы приходим к заключению, что наиболее полно соответствует действительности модель, где имеет место формирование остаточного положительного поляризационного заряда ($\beta > 0$).

К сожалению, метод равнояркостных линий в рассмотренном здесь виде не позволяет однозначно определить численное значение поляризационного заряда, т.к. величина β выступает в комбинации с другими неизвестными величинами (C_{δ} или U_{δ} , см. формулы (I2) - (I4)). Для этого потребуются дополнительные данные об изменении C_K и Q_{δ}^+ при более широких вариациях условий возбуждения предпробойной ЭЛ.

Авторы выражают благодарность В.В. Гаврилову за участие в выполнении измерений.

Литература

- I. Ю.Н. Веревкин и др. - Тезисы докладов на III совещании по электролюминесценции. Тарту, 1969, 48.
2. К.В. Реало и др. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 271. Тарту, 1971, 15.
3. К.В. Реало и др. - В сб.: Электролюминесценция твердых тел и ее применение. Киев, 1972, 159.
4. Б.М. Синельников и др. - В сб.: Тр. ВНИИ люминофоров. вып. 13, Ставрополь, 1975, 94.
5. И.К. Верещагин. Электролюминесценция кристаллов. М., 1974, 52.
6. Н.А. Власенко. - Учен. зап. Тартуск. ун-та. вып. 315. Тарту, 1973, 3.
7. Е.Е. Букке, Л.А. Винокуров, М.В. Фок. - Опт. и спектр., 16, 1964, 461.
8. Е.Ю. Львова. - Тр. ФИАН, 50, 1970, 3.
9. W.W.Piper, P.E.Williams. - Brit. J. Appl. Phys., 54, 1955, 539.
10. Л.А. Тумерман. - ДАН СССР, 58, 1947, 1945.
- II. О.Н. Кассандрова, В.В. Лебедев. Обработка результатов наблюдений. М., 1970.

A METHOD FOR DETERMINING THE ELECTRIC FIELD DISTRIBUTION IN AN ELECTROLUMINESCENT LAYER

T. Külmoja, E. Talviste

S u m m a r y

A simple circuit for measuring the electrical parameters of electroluminescent (EL) layers is developed. It consists of a tunable precision capacitor C_2 in series with the EL capacitor (Fig. 3). The dependence of the voltage U applied to the circuit on the value of $1/C_2$ at constant brightness of EL capacitor (isoluminant line) is determined for various excitation levels (Fig. 4) with the accuracy of ± 0.1 per cent. The parameters of isoluminant lines are interpreted in terms of a one-dimensional model of EL capacitor (Fig. 1) including a barrier region 2 consisting a total positive charge Q_s^+ , a negative space charge in the bulk of the luminophor 3 and a polarization charge δ . The effective capacitance of EL condenser C_k is determined by the extrapolation of an isoluminant line as shown schematically in Fig. 2, and Q_s^+ is calculated according to formula (19). A minimum occurs on the measured curve of $C_k(U_k)$ (U_k - the voltage applied to the EL condenser) (curve 1 in Fig 5). According to the model it gives a proof for the existence of a positive polarization charge stored up in EL capacitor during it's excitation.

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТУШЕНИЕ ЭЛЕКТРО-, ФОТО- И РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СОСТАРЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ

Б.А. Ковалев

Приведены результаты исследований зависимости интенсивности электро-, фото- и рентгенолюминесценции от температуры свежих и состаренных образцов электролюминофора зеленого цвета свечения. Определены величины энергии активации процесса температурного тушения электролюминофоров при фото- и рентгеновозбуждении и показано изменение этих величин при старении люминофоров.

В процессе работы цинксulfидных электролюминофоров яркость свечения (B) их постепенно уменьшается [1]. Некоторые причины уменьшения интенсивности электролюминесценции (ЭЛ) при старении рассмотрены в работах [2-4]. С целью однозначной интерпретации процессов, происходящих в электролюминофорах со временем, необходимы разносторонние исследования люминофоров.

В работе исследована зависимость интенсивности люминесценции от температуры T при электро-, фото- и рентгеновозбуждении свежих и состаренных образцов электролюминофора зеленого цвета свечения типа ЭЛС-510В. Условия возбуждения зеленого цвета свечения типа ЭЛС-510В. Условия возбуждения были выбраны такими, чтобы максимум спектра излучения ЭЛ, фото- (ФЛ) и рентгенолюминесценции (РЛ) приходился на длину волны 510 нм. Из свечения люминофора с помощью монохроматора в максимуме спектра излучения выделялась полоса с полушириной 20 нм.

При электровозбуждении свечение исходит из очень малых областей (светящихся точек, штрихов, комет и т.п.) кристалликов люминофора, из мест концентрации электрического поля [5]. Для увеличения вероятности регистрации изменений (при фото- и рентгеновозбуждении), происходящих в люминофорах при их эксплуатации, необходимо увеличить объем состаренных областей в зернах люминофора. Это достигалось многократным старением порошков люминофоров по методике, описанной в статье [6].

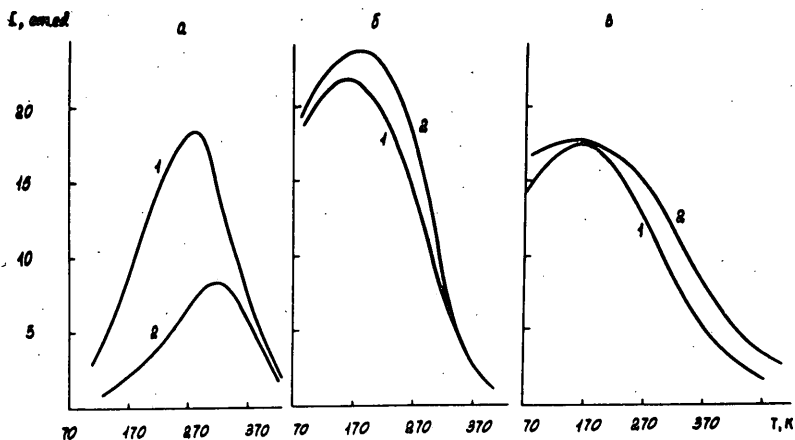


Рис. 1. Зависимость интенсивности электро- (а), фото- (б) и рентгенолюминесценции (в) от температуры до (1) и после (2) старения. Люминофор состарен до $0,5V_0$. Условия измерения электролюминесценции: напряжение 150 В, частота 50 Гц.

Интенсивность люминесценции при всех видах возбуждения с увеличением температуры, начиная от азотной, возрастает, достигает максимума, затем убывает. В процессе старения форма зависимости $I(T)$ не претерпевает существенных изменений. Однако интенсивность ЭЛ уменьшается и ее максимум смещается в сторону более высоких температур (рис. 1а); наблюдается увеличение интенсивности ФЛ (возбуждение линией ртути 365 нм) и РЛ (условия возбуждения: напряжение 50 кВ, ток 10 мА), максимум ФЛ смещается в сторону более высоких температур на 25-30 К (рис. 1 б, в). Температурная зависимость интенсивности ЭЛ определяется выражением [7]

$$I_{ЭЛ}(T) = Q(T) \cdot P(T),$$

где Q - скорость ионизаций в барьере, P - величина квантового выхода излучательных рекомбинаций. Как следует из этого выражения, положение максимума температурной зависимости интенсивности ЭЛ зависит как от параметров определяющих Q (первоначального тока электронов, входящих в область сильного

поля, коэффициента умножения носителей и квантового выхода ионизаций), так и величины P .

При старении уменьшается скорость ионизаций в барьерных областях кристаллов и увеличивается квантовый выход излучательных рекомбинаций [3]. Известно, что при возбуждении электролюминофоров переменным электрическим полем основное свечение появляется после возврата электронов в область ионизаций, т.е. в моменты спада внешнего напряжения. В этом отношении условия рекомбинации при электро- и фотовозбуждении сближаются [7] и этим можно воспользоваться для определения изменения $P(T)$ при старении по изменению $I_{\Phi\lambda}(T)$ этих же образцов. Рассмотрение зависимости $I_{\Phi\lambda}(T)$ показывает, что при старении наблюдается как рост, так и смещение максимума P в сторону высоких температур.

Смещение положения максимума $I_{Э\lambda}(T)$ при старении есть следствие конкурирующих процессов: 1) уменьшение скорости ионизации, 2) увеличение величины P и смещение ее максимума в сторону высоких температур.

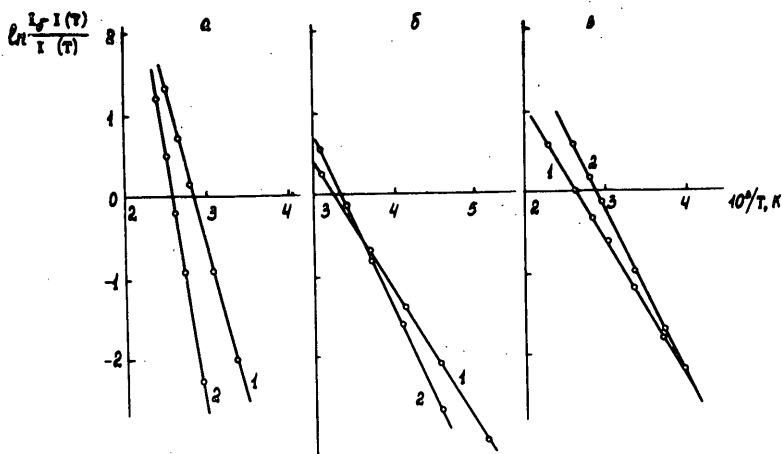


Рис. 2. Кривые температурного тушения электро- (а), фото- (б) и рентгенолюминесценции (в) до (1) и после (2) старения.

Кривые температурного тушения приведены на рис. 2. Видно,

что процессы температурного тушения для свежих и состаренных люминофоров не совпадают. Подсчет энергии активации процесса температурного тушения (E) показал, что в процессе эксплуатации величина E увеличивается: при электровозбуждении от 0,34 для свежего до 0,54 эВ для состаренного электролюминофора; при фото- и рентгеновозбуждении - от 0,15 до 0,2 эВ соответственно.

В случае ЭЛ тушение обусловлено как температурой, так и электрическим полем. В процессе эксплуатации уменьшается напряженность электрического поля в барьерных областях кристаллов [3]. Со снижением поля в барьере уменьшается вероятность полевого тушения, что вытекает из результатов данной работы и исследований авторов [7], которые установили, что величина тушения ФЛ полем в процессе работы уменьшается.

При старении полевое тушение уменьшается значительно быстрее, чем тепловое. Оценка уменьшения полевого тушения показывает, что оно снижается так же, как и интенсивность электролюминесценции. В общем случае на рост энергии активации E при старении могут оказывать влияние дополнительные факторы: изменения концентрации примесей, характер их взаимодействия и другие.

Из рис. 2 (кривые б, в) видно, что при старении в электролюминофорах уменьшается степень температурного тушения.

Следовательно, при работе происходит одновременное уменьшение полевого и теплового тушения. Хотя полевое и термическое тушение существуют одновременно, в некоторых случаях одно из них может преобладать. Например, в сильно состаренных электролюминофорах преобладает тепловое тушение.

Электролюминофоры содержат медь и другие примеси в таких концентрациях, что они находятся в области концентрационного тушения при других видах возбуждения. Сказанное подтверждается зависимостью интенсивности электро-, фото- и рентгенолюминесценции от концентрации меди (рис. 3). Видно, что максимум ЭЛ (кривая 1) наблюдается при концентрациях 0,23-0,25% вес. меди. Максимумы ФЛ и РЛ (кривые 2, 3) приходятся на значительно меньшие концентрации, и, следовательно, изучаемые характеристики люминофоров при фото- и рентгеновозбуждении находятся в области концентрационного тушения.

Изменение энергии активации температурного тушения фото- и рентгенолюминесценции при старении можно объяснить снижением концентрации меди в тех областях, где разыгрываются про-

I, от.ед.

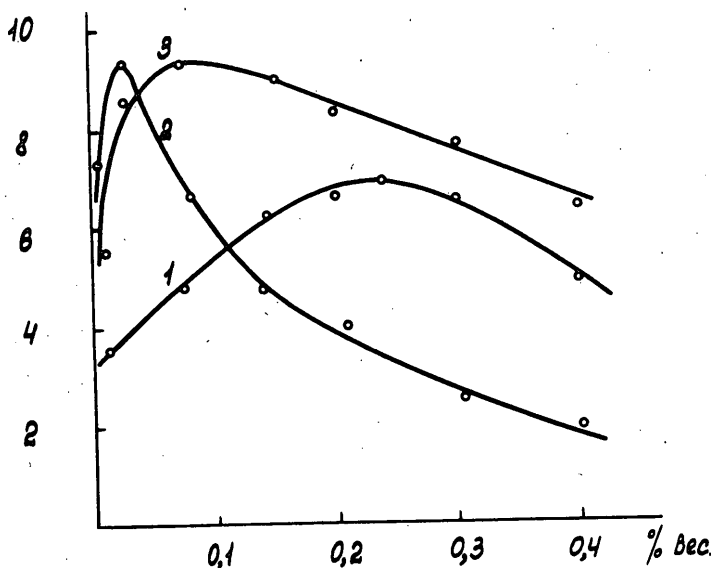


Рис. 3. Зависимость интенсивности электро- (1), фото- (2) и рентгенолюминесценции (3) от концентрации меди в шихте люминофора.

цессы ЭЛ и величина E возрастает благодаря снижению степени концентрационного тушения в них. Например, в серии образцов с постепенно уменьшающейся концентрацией меди (от 0,4 до 0,1% вес.) наблюдался рост величины E при этих видах возбуждения.

Следующие наблюдения указывают на то, что при старении электролюминофоров происходит диффузия меди. Фотоэлектроколориметрические измерения распределения меди показывают, что содержание меди максимально в приповерхностном слое зерен люминофора. По мере продвижения в глубь кристаллов концентрация меди уменьшается. В процессе старения количество меди в приповерхностном слое зерен возрастает, а в объеме уменьшается [6].

Снижение количества меди при старении в местах концентрации электрического поля приводит к ослаблению концентра-

ционного тушения и, как следствие, к уменьшению вероятности теплового тушения.

Значения E получены для конкретных люминофоров. Очевидно, для других люминофоров они иные и характер их изменения со временем будет определяться препаративными условиями, режимом эксплуатации и т.д.

Необходимо отметить, что E является усредненной величиной. Видимо, изменения, происходящие в локальных областях кристаллов люминофора, более значительны, чем удается обнаружить экспериментально, потому что состаренные области распространяются не на весь объем зерна, а только на его часть.

Таким образом, раздельное изучение температурных зависимостей интенсивности люминесценции при электро-, фото- и рентгеновозбуждении показывает, что при старении в электролюминофорах уменьшается вероятность полевого и теплового тушений.

Литература

1. S. Roberts. - J. Appl. Phys., 28, 1957, 262.
2. Ю.Н. Веревкин. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 379. Тарту, 1976, 53.
3. И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев, В.А. Селезнев. - ЖПС, 27, 1977, 739.
4. Б.А. Ковалев, Б.П. Дмитриев. - ЖПС, 29, 1978, 705.
5. Г. Хениш. Электролюминесценция. М., 1964.
6. Б.А. Ковалев, В.В. Меркулова. - В сб.: Тр. ВНИИ люминофоров. Вып. 17. Ставрополь, 1978, 35.
7. И.К. Верещагин. Электролюминесценция кристаллов. М., 1974.
8. И.К. Верещагин, В.Г. Хавруняк, Н.В. Хомяк - В кн.: Электролюминесценция твердых тел. Киев, 1971, 148.

TEMPERATURE QUENCHING OF ELECTRO-, PHOTO- AND
X-RAY LUMINESCENCE IN AGED PHOSPHORS

B. Kovalev

S u m m a r y

The temperature dependence of luminescence intensity of green electroluminescent phosphors (type ZnS) was investigated before and after aging.

It was found that in the process of operation the activation energy of the temperature quenching process rose. Separate investigations of temperature dependences of electro-, photo-, and X-ray luminescence allowed to suppose a decrease in the probability of both field and temperature quenching while aging. The decrease in quenching probability may be explained by a decrease in electric field strength as well as copper concentration within barrier regions of phosphor crystals.

ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА СТАРЕНИЕ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ

Б.А. Ковалев, В.И. Голодко

Установлено, что уменьшение яркости электролюминесценции при старении в условиях повышенной влажности происходит как в результате потемнения зерен люминофора, так и ускорения процессов старения. Потемнение обусловлено цинком, выделяющимся на поверхности зерен люминофора.

Обнаружен эффект просветления, описаны условия и химические реакции, происходящие при просветлении люминофоров.

Влага оказывает заметное влияние на скорость старения электролюминофоров [1, 2]. Уменьшение яркости (В) электролюминесценции (ЭЛ) в присутствии влаги сопровождается потемнением зерен люминофора [3]. Герметизация люминесцентных слоев заливочными компаундами значительно увеличивает срок службы изделий. Но даже и в этом случае влага через поры, капилляры, микротрещины герметиков проникает к слоям, снижая стабильность электролюминофоров [4, 5].

Имеющиеся в литературе сведения не дают однозначного ответа на вопрос: с чем связан интенсивный спад яркости ЭЛ - с потемнением зерен люминофора, или дополнительным влиянием влаги на скорость изменения величин, определяющих яркость электролюминесценции [6, 7].

В работе рассмотрено влияние влаги на характеристики электролюминофоров зеленого и голубого цветов свечения и изделий из них при хранении и работе в условиях повышенной влажности.

В эксикаторы с различной относительной влажностью на длительное хранение помещали электролюминофоры. Влажность создавали с помощью воды (100%), калия углекислого (44%) и магния хлористого (0%). Через определенные промежутки времени люминофоры извлекали из эксикаторов и по термогравиметри-

ческим кривым, снятым на термоанализаторе "Шимадзу", определяли процент влаги в них.

В люминофорах, находившихся при нулевой влажности (контрольных образцах), содержание влаги в течение опыта не изменялось. Наоборот, у люминофоров, хранившихся в условиях повышенной влажности, замечен рост поглощения влаги до 1%. Через 3-4 месяца хранения наблюдается стабилизация количества влаги в них (рис. 1).

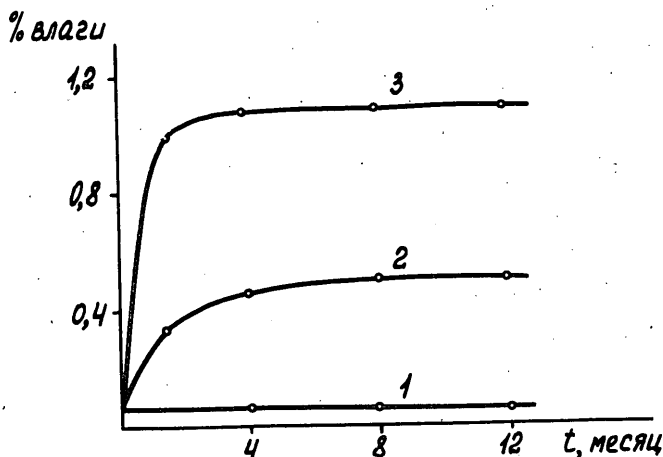


Рис. 1. Зависимость количества влаги в электролюминофоре от времени хранения в различных условиях: 1 - 0, 2 - 44, 3 - 100% влажности. Люминофор ЭЛС-510В

Люминофоры в разборной ячейке (диэлектрик - касторовое масло) показали разную стабильность: самая высокая у люминофора, который хранился при нулевой влажности, в 1,5 раза ниже при 44% и в 6 раз - при 100%-ной влажности.

Данные люминофоры были разделены на две партии. Одну подвергали сушке в течение 2,5 ч при $130 \pm 5^\circ\text{C}$, другую не сушили. После этого из обеих партий на лаке ЭП-096 были изготовлены электролюминесцентные конденсаторы (ЭЛК). Результаты ис-

питаний показали отсутствие аномалий в величинах их яркости свечения, пробивного напряжения и стабильности (табл. 1).

Таблица 1
Влияние условий хранения электролюминофора
зеленого цвета свечения на характеристики ЭЛК

Предыстория эксперимента		Яркость свечения, отн. ед.	Пробивное напряжение, В	Остаточная яркость через 20 ч работы в режиме 150В, 8 кГц, %
Влажность, %	Сушка			
0	да	34	450	48
	нет	31	460	49
44	да	30	465	50
	нет	34	455	51
100	да	32	440	50
	нет	34	450	49

Кроме того, негерметизированные ЭЛК, изготовленные из люминофора, хранившегося при отсутствии влаги, были помещены на три месяца в эксикатор со 100%-ной влажностью. Затем их подвергли сушке при различных условиях и испытали на срок службы вместе с контрольными образцами. Слабо подсушенные ЭЛК в процессе работы сильно потемнели и имели самую низкую стабильность. После сушки в течение 2,5 ч ЭЛК обладали такой же стабильностью, как и контрольные образцы (табл. 2).

Таблица 2
Влияние влаги на срок службы ЭЛК зеленого цвета свечения

Условия хранения и сушки			Время спада яркости до 35% при 100 В; 1,2 кГц, ч	Характеристика светящегося поля после испытаний
Влажность, %	Температура, °С	Время, ч		
100	25	24	300	Темное
100	130	0,5	850	Темно-серое
100	130	2,5	1150	Светлое
0	130	2,5	1120	Светлое

Очевидно, при хранении ЭЛК в условиях повышенной влажности из-за несовершенства люминесцентных и отражающих слоев влага по микротрещинам, капиллярам и т.п. попадает к зернам люминофора, адсорбируется ими и в процессе работы оказывает влияние на зависимость яркости ЭЛ от времени.

Таким образом, при длительном хранении люминофоры могут адсорбировать влагу, однако, она не ухудшает их люминесцентные свойства; поскольку удаляется в процессе технологической сушки и во время полимеризации связующего при изготовлении ЭЛК. Если в дальнейшем влага имеет доступ к зернам люминофора (или уже находится в них), она значительно ухудшает стабильность изделий при их работе.

С целью выяснения причин быстрого спада яркости ЭЛ в присутствии влаги проводили исследования электро- и фотолюминесценции (ФЛ), активного тока и коэффициента диффузного отражения состаренных образцов ЭЛК. Для этого в герметичные контейнеры с контрольными ЭЛК помещали влагопоглотитель (ангидрон), а с исследуемыми - сильно увлажненный тампон. Таким способом в закрытом объеме создавались условия с постоянной влажностью. Активный ток измеряли по методике, описанной в работе [8]. Чтобы исключить влияние поверхностного тока утечки на параметры ЭЛК, испытываемых в условиях повышенной влажности, измерения в каждой временной точке проводили на нескольких образцах, отбираемых от общего массива и предварительно подсушенных при 80°C в течение 5 ч.

На рис. 2 видно, что ФЛ контрольных образцов практически не изменяется, а кривые спада яркости и тока ЭЛ идут близко друг от друга. Потемнения светящегося поля не наблюдалось, фотолюминесценция исследуемых образцов за четыре часа работы уменьшилась до 55%. Характер изменения коэффициента диффузного отражения совпадает со спадом ФЛ. Следует отметить быстрый спад активного тока и яркости ЭЛ, особенно в начальный период работы. В дальнейшем скорости изменения указанных величин замедляются.

При старении изменяется спектральный состав излучения люминофоров. В спектрах ФЛ состаренных в присутствии влаги образцов уменьшается доля зеленой, увеличивается интенсивность голубой составляющих и максимум излучения смещается в сторону коротких длин волн (рис. 3а). При электровозбуждении в спектрах излучения наблюдается уменьшение интенсивности зеленой составляющей (рис. 3б).

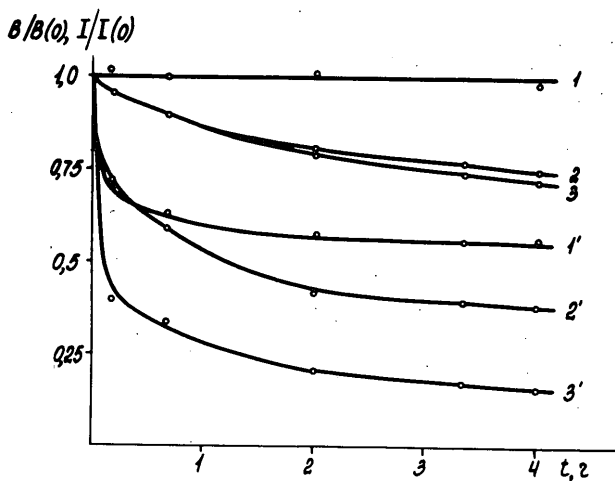


Рис. 2. Изменение фотолуминесценции (I , I'), активного тока (2 , $2'$) и электролюминесценции (3 , $3'$) при старении зеленого цвета свечения: 1 , 2 , 3 - контрольные образцы, влажность 0% ; $1'$, $2'$, $3'$ - исследуемые образцы, влажность 100% .

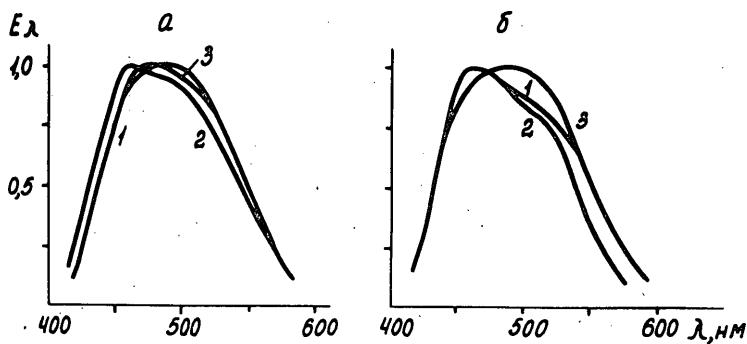


Рис. 3. Спектры излучения при фото- (а) и электровозбуждении (б) свежего (1), состаренного (2) и просветленного (3) ЭЛК голубого цвета свечения.

Отобранные в процессе старения исследуемые ЭЛК помещали в эксикатор со 100%-ной влажностью. В этих условиях наблюдалось просветление светящегося поля.

В процессе просветления спектры излучения ФЛ приближаются к спектрам свежих люминофоров (рис. 3а, кривая 3). При электровозбуждении излучение просветленных образцов повторяет спектр состаренных при отсутствии влаги ЭЛК, у которых после старения возрастает интенсивность излучения в зеленой полосе и максимум спектра смещается в длинноволновую область (рис. 3б, кривая 3).

Фотолюминесценция таких образцов в течение нескольких суток почти полностью восстанавливается. За это же время, но в значительно меньшей степени, восстанавливается (достигая насыщения) яркость электролюминесценции и остается без изменения величина активного тока (рис. 4, кривые 1', 2').

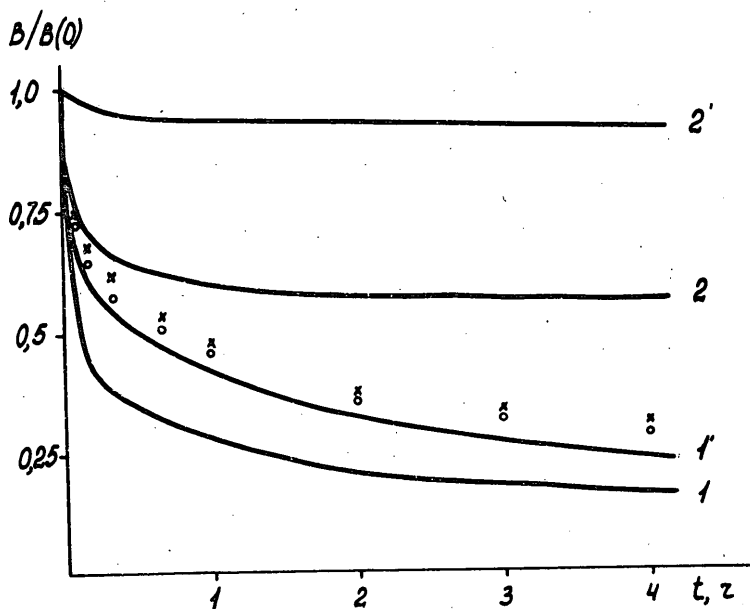


Рис. 4. Зависимость яркости электро- (1, 1') и фотолюминесценции (2, 2') от времени старения в условиях повышенной влажности: 1, 2 - до просветления; 1', 2' - после просветления; -о-о-о- - значения $B(t)/B(0)$, рассчитанные по соотношению (1); -х-х-х- - значения $B(t)/B(0)$, рассчитанные с помощью уравнения (2).

Предположим, что потемнение светящегося поля влияет на временную зависимость спада яркости ЭЛ ($B(t)$) так же, как изменяется со временем ФЛ ($B_{\text{фл}}(t)$). С помощью простого соотношения

$$B(t) = k \cdot B_I(t), \quad (1)$$

где $B_I(t)$ - регистрируемая яркость ЭЛ, $k = B_{\text{фл}}(0)/B_{\text{фл}}(t)$, можно построить, за вычетом влияния потемнения, кривую старения ЭЛ в присутствии влаги (точки на рис. 4).

Учитывая факт, что величина активного тока, ответственного за уровень возбуждения ЭЛ, в процессе просветления остается неизменной, можно рассчитывать точки этой же кривой другим путем, например, через ток возбуждения. Для этого были измерены кривые спада яркости и активного тока ЭЛ контрольных ЭЛК и по ним построена зависимость величины относительной яркости от уровня возбуждения, не являющаяся явной функцией времени (рис. 5). Эту зависимость, за исключением небольшого участка, можно аппроксимировать уравнением прямой

$$\frac{B}{B(0)} \left[\frac{I}{I(0)} \right] = \frac{I}{I(0)} \cdot \alpha + \beta, \quad (2)$$

где α и β - постоянные. Подставляя в уравнение (2) конкретные значения $I/I(0)$ (рис. 2, кривая 2), можно рассчитать спад яркости ЭЛ, обусловленный ускорением процессов старения в присутствии влаги (крестики на рис. 4).

Если учитывать тот факт, что в результате просветления ФЛ состаренных и потемневших исследуемых ЭЛК полностью все же не восстанавливается (рис. 4, кривая 2'), можно констатировать хорошее совпадение зависимости $B(t)/B(0)$, наблюдаемой экспериментально (рис. 4, кривая 1'), с расчетными полученными двумя независимыми друг от друга способами.

Следовательно, в присутствии влаги наряду с потемнением люминесцентного слоя и уменьшением интенсивности ФЛ наблюдается ускорение процесса спада тока и яркости ЭЛ. Соотношение между величинами, характеризующими степень потемнения люминесцентного слоя и ускорение процесса старения ЭЛК в присутствии влаги должно зависеть от типа люминофора, способа его получения и условий эксперимента.

Потемнение может быть обусловлено накоплением металлического цинка на поверхности микрокристаллов [9] как в результате электрохимического разложения основы люминофора [10], так и по причине его вытеснения из узлов основной решетки

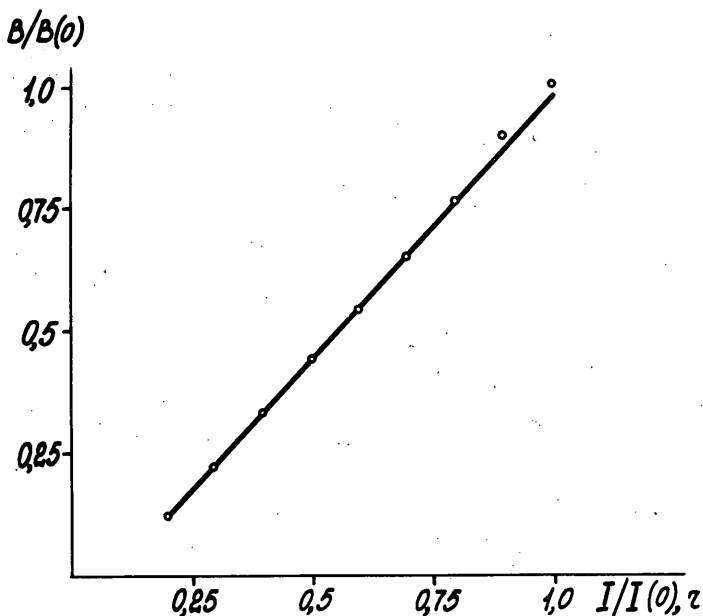
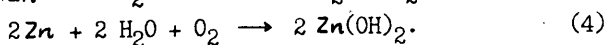
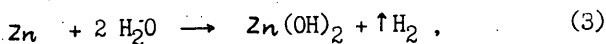


Рис. 5. Зависимость уровня остаточной яркости от тока возбуждения для ЭЛК зеленого цвета свечения

ионами меди, которые в процессе старения накапливаются в приповерхностном слое кристаллов, выходя из областей концентрации электрического поля [11].

При наличии влаги в потемневших ЭЛК на поверхности зерен люминофора могут протекать следующие реакции (отдельно, либо вместе)



Состаренный и потемневший ЭЛК становится светлым в результате образования гидроокиси цинка белого цвета. Это приводит к частичному восстановлению интенсивности ЭЛ и ФЛ.

Известно, что старение электролюминофоров в обычных условиях эксплуатации приводит к росту зеленой составляющей в спектре излучения. Объясняется это тем, что при старении под

действием сильного электрического поля междоузельная медь, входящая в состав центров свечения [12], уходит из барьерных областей, поэтому интенсивность голубой полосы со временем уменьшается быстрее зеленой.

Старение электролюминофоров в условиях повышенной влажности приводит к увеличению доли голубого свечения в спектрах излучения ЭЛ и ФЛ.

Подобные изменения в спектральном распределении электро- и фотолюминесценции объясняются частичным поглощением зеленого излучения цинком, выделяющимся на поверхности зерен люминофора. В результате просветления явление избирательного поглощения исчезает, и спектральный состав излучения становится характерным для электролюминофоров, состаренных в обычных условиях.

Для подтверждения сделанного выше вывода смоделированы эффекты потемнения и просветления ЭЛК путем осаждения на поверхности люминофора цинка и гидроокиси цинка. Интенсивность фотолюминесценции и спектры излучения обработанных таким образом люминофоров показали хорошее совпадение с реально наблюдаемыми опытными данными.

Итак, в результате исследований установлено следующее:

- длительное хранение электролюминофоров в различных условиях влажности не изменяет их люминесцентных свойств, если перед употреблением люминофоры подвергать сушке;

- влага оказывает существенное влияние на скорость спада яркости электролюминесценции в случае ее контакта с люминофором во время работы;

- старение в присутствии влаги приводит к изменению оптических и электрических характеристик люминофоров (фотолюминесценции, коэффициента диффузного отражения, условий возбуждения и т.д.);

- уменьшение яркости электролюминесценции происходит в результате ускорения процессов старения (ухудшения условий возбуждения) и потемнения зерен люминофора;

- причиной потемнения люминесцентного слоя является металлический цинк, выделяющийся на поверхности зерен при старении;

- в условиях повышенной влажности наблюдается просветление люминесцентного слоя за счет образования гидроокиси цинка.

Литература

- I. W.A. Thornton. - J. Electrochem. Soc., 107, 1960, 895.
2. В.М. Пилипенко, Э.В. Стауэр. - В кн.: Электролюминесценция твердых тел. Киев, 1971, 290.
3. О.Н. Казанкин, Ф.М. Пекерман, Л.Н. Петошина. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1961, 72.
4. И.М. Дубовицкая, В.Б. Рабинович. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 292. Тарту, 1972, 26.
5. А.В. Ворушин, В.А. Бублик, Б.А. Ковалев. - В сб.: Тр. ВНИИ люминофоров. Вып. 13. Ставрополь, 1975, 100.
6. И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев. - В сб.: Вопросы физики электролюминесценции. Киев, 1975, 85.
7. И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев, В.А. Селезнев. - ЖТС, 27, 1977, 739.
8. Б.А. Ковалев, В.И. Голодко. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 466. Тарту, 1978, 18.
9. О.Н. Казанкин, Ф.М. Пекерман, Л.Н. Петошина. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1961, 72.
10. Н.П. Сошин, И.Н. Орлов. - В кн.: Электролюминесценция твердых тел. Киев, 1971, 279.
11. Б.А. Ковалев, В.В. Меркулова. - В сб.: Тр. ВНИИ люминофоров. Вып. 17. Ставрополь, 1978, 35.
12. S. Shionoya. - J. Phys. Chem. Solids., 29, 1968, 1827.

INFLUENCE OF HUMIDITY ON THE AGING OF ZINC SULPHIDE ELECTROLUMINESCENT PHOSPHORS

B. Kovalev, V. Golodko

S u m m a r y

The paper deals with the changes of electro- and photoluminescence efficiencies, emission spectra, active current and other characteristics of electroluminescent phosphors and devices including the same when they are being stored and exploited under high humidity conditions.

Over a long period of storing high humidity causes the adsorption of moisture on phosphors and unsealed condensers without deteriorating their luminescent characteristics provided the above are dried before usage.

The brightness decrease under increased humidity was found to be dependent on the darkening of phosphor grains as well as intensification of aging process. The aging of phosphors under high humidity conditions leads to relative increase of the blue emission intensity in electro- and photoluminescent spectra.

An effect of brightening in the darkened and aged phosphors is discovered. It is explained in terms of transformation of the zinc evolving on the grain surface into zinc hydroxide.

МЕХАНИЗМ ПОТЕМНЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СЛОЯ

В.А. Кыласов, М.Т. Серобабин, И.М. Иванова

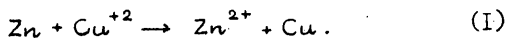
Исследуется физико-химическая природа эффекта потемнения ЭЛ-слоя. Приводятся результаты анализа продуктов реакций, приводящих к окрашиванию слоя. На основе данных эксперимента и расчета оптических характеристик по "оптической" модели предлагается механизм потемнения ЭЛ-слоя.

Чтобы с определенной степенью достоверности определить характер физико-химических реакций, изменяющих окраску ЭЛ-слоя, необходимо в первую очередь установить природу продуктов этих реакций. В литературе на этот счет нет единого мнения. Так, в работе [1] предполагается, что это может быть и свободный цинк, и сульфид меди. В работе [2] на основании результатов рентгеноспектрального анализа утверждается, что потемнение зерен электролюминофора сопровождается переходом Cu_2S в CuS . В работе [3] высказывается мнение, что окраска может изменяться также в результате образования гидроокиси цинка.

В настоящей работе предполагалось, что наблюдаемое столь значительное изменение оптических характеристик слоя можно объяснить лишь разложением основы электролюминофора (ZnS), а не второй фазы (Cu_2S), локализованной в микродефектах поверхности микрокристаллов. Предполагалось также, что основным материалом, из которого состоит светопоглощающий налет на зернах люминофора, является цинк, диспергированный в золи.

Идентификация продуктов реакций

Исходя из вышеприведенного предположения, экспериментально определялось количество металлического цинка в потемневшем ЭЛ-слое. Для этого использовалась обменная реакция



Металлическая медь осаждается на поверхности ZnS , а число ионов Cu^{2+} в растворе уменьшается. Методом люминесцентного анализа на флуориметре КФЛ-21 определяли уменьшение количества ионов Cu^{2+} и по градуировочной кривой находили количество атомов металлического цинка.

В анализируемой навеске не все количество $ZnS \cdot Cu$ претерпело изменение окраски. Определяли отношение всего количества порошка сульфида цинка к тому количеству, окраска которого действительно изменилась в процессе приготовления образца для анализа. Для этого 0,5 г порошка ZnS разравнивали на плоскости и облучали УФ-светом в присутствии паров H_2O . Площадь образца составила 3 см^2 , а высота его примерно 0,5 мм (рис. 1).

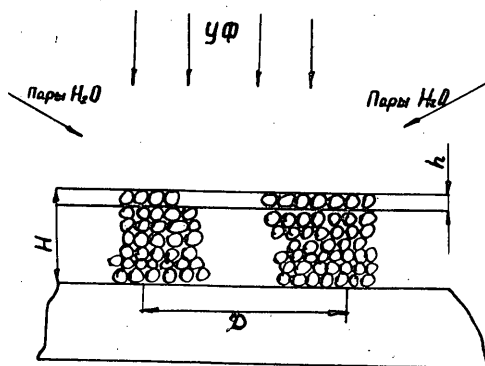


Рис. 1. Схема анализа на содержание металлического

цинка: D - диаметр цилиндрика ($D = 20 \text{ мм}$);
 H - высота цилиндрика ($H = 5 \cdot 10^{-2} \text{ см}$);
 h - глубина проникновения УФ-излучения
 ($h = 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}$).

УФ-излучение поглотится без остатка примерно на глубине $h = 2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ [4]. Отношение массы Zn^0 к массе ZnS во всем объеме цилиндрика из эксперимента (см. выше) равно $5 \cdot 10^{-6}$, а отношение массы ZnS в облученном объеме к массе образца равно отношению толщины h облученного объема к высоте цилиндрика. Следовательно, в облученном объеме масса выделившегося Zn^0 составляет примерно 10% от основного вещества - сульфида цинка.

Этот результат интересно сопоставить с данными расчета характеристик светопоглощающей пленки на поверхности зерен люминофора, основанного на "оптической" модели ЭЛ-слоя [5] и с количеством молекул сорбируемой слоем влаги, оцененным по изменению емкости ЭЛ-слоя.

Оптические характеристики покрытия на зерне люминофора

Цель данного расчета - нахождение той части поверхности ЭЛ-частицы, которая покрывается светопоглощающей пленкой в процессе потемнения ЭЛ-слоя.

В работе [5] показано, что у частиц стандартных электролюминофоров зеленого цвета свечения коэффициент диффузного отражения K_d в среднем составляет 0,2, коэффициент поглощения $P = 0,04$ и коэффициент диффузного пропускания $\tau = 0,76$. Там же определена связь оптических характеристик слоя в целом с оптическими характеристиками отдельных частиц. Эта связь получена на основе так называемой "оптической" модели ЭЛ-слоя, согласно которой он представляется состоящим из элементарных слоев (ЭС), толщина каждого из которых равна среднему размеру частицы d_{cp} .

Основываясь на рекуррентных соотношениях, вытекающих из оптической модели [5], получим зависимости оптического пропускания η слоя от количества ЭС, которое пропорционально толщине слоя. Эти зависимости для различных значений p и τ (K_d полагаем постоянными, равными 0,2) приведены на рис. 2.

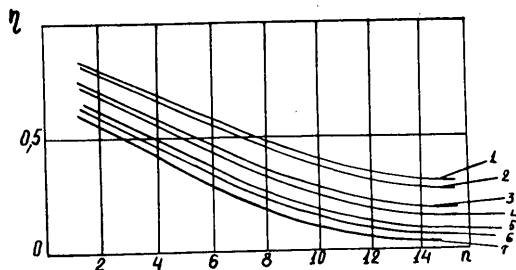


Рис. 2. Расчетные зависимости оптического пропускания ЭЛ-слоя от количества элементарных слоев при $K_d = 0,2$: 1 - $p = 0,04$; $\tau = 0,76$; 2 - 0,06; 0,74; 3 - 0,08; 0,72; 4 - 0,12; 0,68; 5 - 0,16; 0,64; 6 - 0,20; 0,60; 7 - 0,24; 0,56.

Для 30-микронного слоя с электролюминофором ЭЛ-5И6 ($d_{op} = 3,6$ мкм) имеем $n \approx 8$. Используя набор зависимостей $\eta = f(n)$ (рис. 2) и полагая $n = 8$, получим зависимость η от r (и соответственно от τ) (рис. 3). Определенная эксперименталь-

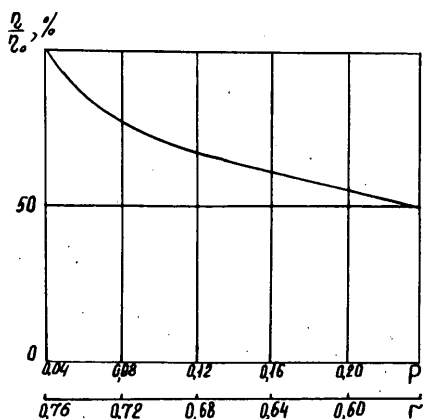


Рис. 3. Расчетная зависимость оптического пропускания ЭЛ-слоя η от коэффициента поглощения r или коэффициента пропускания τ частицы (значение η при $r = 0,04$, $\tau = 0,76$ принято за 100%)

но зависимость η от времени эксплуатации показана на рис. 4 (кривая 1). На этом же рисунке приведена зависимость яркости от времени эксплуатации, полученная параллельно зависимости $\eta = f(t)$ (кривая 2). Указанные характеристики определялись на образцах ЭЛК с двумя прозрачными электродами - стеклянными пластинами с пленкой SrO_2 . Люминофор (ЭЛ-5И6) и толщина слоя (30 мкм) были выбраны таким образом, чтобы можно было сопоставить экспериментальные и расчетные данные. Быстрый спад яркости и значительное потемнение ЭЛК объясняются тем, что продукты полимеризации ЭЛ-слоя не полностью удалены из рабочего объема, будучи закапсулированы там стеклами - подложками с токопроводящей пленкой. Сопоставляя зависимости $\eta = f(t)$ (рис. 4) и $\eta = f(r)$ (рис. 3), найдем зависимость τ от t (рис. 5).

Основываясь на "оптической" модели слоя, можно оценить потерю яркости ЭЛК, обусловленную уменьшением светопрозрач-

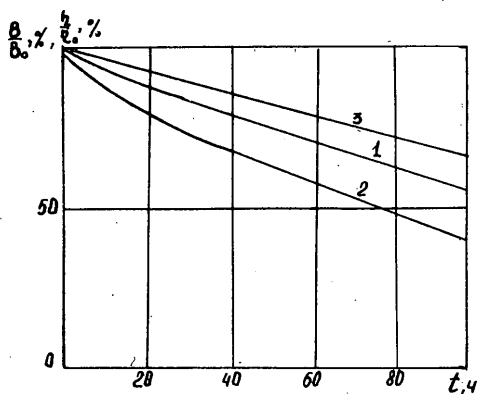


Рис. 4. Экспериментальные зависимости оптического пропускания (1) и яркости (2) ЭЛК с двумя прозрачными электродами (стеклами с пленкой SnO_2); 3 - расчетная зависимость яркости, полученная в основе предположения, что изменение яркости обусловлено только изменением оптических характеристик ЭЛ-частиц.

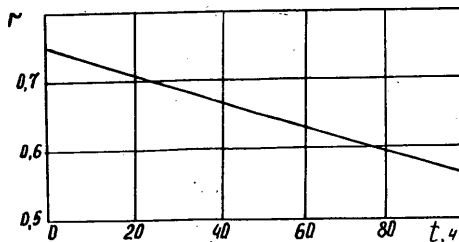


Рис. 5. Полуэкспериментальная зависимость оптического диффузного пропускания ЭЛ-частиц от времени эксплуатации ЭЛК.

ности ЭЛ-частиц и слоя в целом. Согласно этой модели, $B \sim \eta^{1/2}$, где $\eta_{1/2}$ - светопропускание половины системы ЭС, из которых состоит ЭЛ-слой.

Расчетная кривая $B = f(t)$, построенная на основе зависимости $\eta = f(t)$, приведена на рис. 4 (кривая 3) в сравнении с экспериментальной зависимостью $B(t)$ (кривая 2). Сопоставление этих кривых дает основание заключить, что 75% спада яркости в данном случае обусловлено изменением оптических характеристик ЭЛ-частиц и только 25% яркости теряется по другим причинам (физическое старение).

Рассматривая зависимость $\tau = f(t)$ (рис. 5), замечаем, что оптическое пропускание зерна за время старения уменьшилось с 0,76 до 0,56. Предполагается, что снижение прозрачности ЭЛ-частицы происходит в результате образования светопоглощающей пленки на ее поверхности. По-видимому, полностью непрозрачных покрытий на частицах не образуется, так как в этом случае наблюдались бы черные точки, пятна, чего в действительности нет.

Логично предположить, что на частицах появляются налеты с некоторым значением светопропускания τ_H , которые занимают часть поверхности K (половину поверхности частиц принимаем за единицу). Тогда:

$$K \cdot \tau_H + (1 - K) \tau = \tau_{эфф}, \quad (2)$$

или

$$K = \frac{\tau - \tau_{эфф}}{\tau - \tau_H}. \quad (3)$$

Здесь $\tau = 0,76$; $\tau_{эфф} = 0,56$

и

$$K = \frac{0,2}{0,76 - \tau_H}. \quad (4)$$

Представим связь K с τ_H в табличной форме, причем значение K выразим в процентах (табл. I).

Из таблицы следует, что абсолютно непрозрачный налет занял бы 26% половины поверхности, т.е. 13% полной поверхности частицы.

Пленка, покрывающая полуповерхность, пропускала бы 56% ЭЛ-излучения из частицы, а пленка, покрывающая всю поверх-

Таблица I

Связь между коэффициентом оптического пропускания (τ_n) и "укрывистостью" зерен светопоглощающей пленкой (K)

τ_n	0,56	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
K, %	100	77	55	43	36	30	26

ность частицы, обладала бы оптическим пропусканием, равным $\sqrt{0,56} \approx 0,75$.

Для того, чтобы светопоглощающая пленка, если она состоит из металлического цинка, обладала бы оптическим пропусканием 50-70%, она должна состоять по крайней мере из нескольких монослоев атомов цинка. Объем 1 см² ЭЛ-слоя толщиной 30 мкм $V_c = 3 \cdot 10^{-3}$ см³. Поскольку в используемых ЭЛ-слоях объемное заполнение равно 0,36 (что соответствует весовому соотношению люминофора к сухому остатку лака, равному 2:1), то объем люминофора $V_d = 0,36 \times V_c = 10^{-3}$ см³, а масса его $\approx 4,6 \cdot 10^{-3}$ г. Так как поверхность ЭЛ-частиц в 1 г люминофора составляет примерно 5 м² [1], то поверхность ЭЛ-частиц на 1 см² слоя составит примерно $2 \cdot 10^{-2}$ м². Площадь одного атома Zn⁰ ориентировочно равна 10^{-20} м², следовательно, общее число атомов Zn⁰ в монослое, покрывающем поверхность ЭЛ-частиц в 1 см² ЭЛ-слоя, равно $\sim 10^{18}$. Допустим, что светопоглощающее покрытие на поверхности ZnS состоит из нескольких монослоев цинка. Тогда отношение массы металлического Zn к массе потемневшего при эксплуатации порошка ZnS-Sn составит $\sim 10^{-1}$, что соответствует экспериментальным данным анализа Zn⁰ в "зачерненном" порошке ZnS.

Количество влаги в ЭЛ-слое

Основные компоненты ЭЛ-слоя - порошковый наполнитель (электролюминофор) и диэлектрическая связка, в среде которой электролюминофор распределен. Диэлектрическая проницаемость двухкомпонентной системы данного типа с хорошим приближением к действительности может быть представлена соотношением [6]:

$$\varepsilon_{эф} = \varepsilon_c \frac{2\varepsilon_c(1+\beta) + \varepsilon_d(1+2\beta)}{\varepsilon_c(2+\beta) + \varepsilon_d(1-\beta)}, \quad (5)$$

где ε_a , ε_c - диэлектрические проницаемости люминофора и связки;

β - объемное заполнение системы порошком.

Допустим теперь, что в воздушные прослойки системы (каналы, поры) продиффундировало или выделилось из связующего некоторое количество влаги, которая занимает объем V_{H_2O} . Обозначим отношение объема влаги к объему связующего через θ , а отношение V_{H_2O}/V через β' , где V - объем трехкомпонентной системы, причем $V = V_a + V_c$. Тогда

$$\beta' = (1 - \beta) \cdot \theta. \quad (6)$$

Если рассматривать трехкомпонентную систему как двухкомпонентную: 1) вода, 2) люминофор и связка, можно записать по аналогии с формулой (5):

$$\varepsilon'_{эфф} = \varepsilon_{эфф} \frac{\varepsilon_{H_2O} [1 + 2(1 - \beta)\theta] + 2\varepsilon_{эфф} [1 - (1 - \beta)\theta]}{\varepsilon_{H_2O} [1 - (1 - \beta)\theta] + \varepsilon_{эфф} [2 + (1 - \beta)\theta]}. \quad (7)$$

Обозначая $\varepsilon_{H_2O}/\varepsilon_{эфф}$ через α , $\varepsilon'_{эфф}/\varepsilon_{эфф}$ через χ , из соотношения (7) путем несложных преобразований получим:

$$\beta' = \frac{\alpha + 2}{\alpha - 1} \cdot \frac{\chi - 1}{\chi + 2}. \quad (8)$$

Величина χ представляет собой отношение емкости C_I ЭЛ-слоя после диффузии влаги в слой к начальной емкости слоя C_0 при условии, что влага распространилась по площади слоя равномерно.

Заметим, что

$$d_{ор} [\text{см}] = \frac{\varepsilon_{эфф} \cdot S [\text{см}^2]}{3,6\pi C_0 [\text{пФ}]},$$

где S - площадь светящихся участков. Отсюда получим:

$$m_{H_2O} = \beta' \frac{\varepsilon_{эфф} \cdot S}{3,6\pi C_0}. \quad (9)$$

Для тех же образцов ЭЛК, у которых определились зависимости $\eta = f(t)$ и $\beta = f(t)$, замерялась емкость на единицу площади в начале (450 пФ) и в конце (400 пФ) испытаний на срок службы.

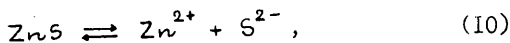
Пользуясь формулами (7)-(9), определим количество влаги, которое соответствует зафиксированному изменению емкости. Для данного ЭЛ-слоя $\epsilon_{\text{эфф}} = 12,7$, следовательно $\alpha = 6,4$. Из соотношения емкостей: $\chi = 1,12$, т.е. $\beta' = 0,06$, $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,17 \text{ мг}$. Принимая площадь одной молекулы примерно равной $2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, указанное количество H_2O может занять площадь порядка 10^{-1} м^2 . Площадь поверхности ЭЛ-частиц на 1 см^2 ЭЛ-слоя равна $2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$. Следовательно, в данном случае на поверхности ЭЛ-частиц может содержаться несколько монослоев H_2O . Если в реакции потемнения, которая прошла до конца, 1-2 молекулы H_2O в итоге участвуют в образовании одного атома свободного цинка, то на поверхности люминофора возникает пленка цинка, состоящая также из нескольких монослоев, что согласуется с оценками, приведенными в предыдущем разделе.

Предположения о характере процесса потемнения ЭЛ-слоя

Произведение растворимости сульфида цинка в H_2O составляет при 20°C величину $7 \cdot 10^{-26}$, что соответствует $2,6 \cdot 10^{-13}$ молям Zn^{2+} на 1 л H_2O или $1,6 \cdot 10^{11}$ ионов/л. В одном литре воды содержится $3,3 \cdot 10^{25}$ молекул H_2O и, таким образом, для диссоциации одной молекулы ZnS необходимо $\sim 2 \cdot 10^{14}$ молекул воды, т.е. $6 \cdot 10^{-9} \text{ г}$. Эта величина является нижней границей начала гидролиза.

На основании данных по изменению емкости ЭЛ-слоя в процессе потемнения, количество молекул H_2O , адсорбированное поверхностью ЭЛ-частиц, оценено порядка 10^{18} (см. предыдущий раздел). Эта величина на 4 порядка превышает границу начала гидролиза. Последовательность реакций, приводящих к потемнению ЭЛ-слоя, можно представить следующим образом.

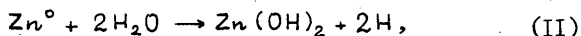
При адсорбции слоем достаточного количества влаги происходит гидролиз ZnS :



причем ион цинка может находиться в свободном состоянии или в виде комплекса $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. При подаче на обкладки ЭЛК электрического напряжения электроны, возникающие под действием поля или остаточного УФ-излучения*, переводят ион Zn^{2+} в

* В спектрах электролюминофоров различных типов нами экспериментально обнаружено слабое УФ-излучение вплоть до 340 нм.

свободный металлический цинк. Донором электронов могут служить также ионы серы. Заметим, кстати, что анализ на свободную серу в "зачерненном" ZnS показал ее наличие в количестве $10^{-3}+10^{-4}\%$ от веса сульфида, что соизмеримо с количеством Zn^0 . Далее происходит агрегация атомов Zn^0 в золи, которые образуют светопоглощающий налет на частицах и вызывают потемнение ЭЛ-слоя. Свой вклад в поглощение света и изменение окраски слоя вносят также пленки из атомарной серы, состоящие в итоге из нескольких монослоев S^0 . При нейтрализации ионов Zn^{2+} вода, входящая в комплекс, высвобождается и вновь вызывает гидролиз ZnS . Ввиду высокой активности атомарного цинка вполне вероятна реакция:



благодаря которой вода постепенно выродится из ЭЛ-слоя. Гидроокись цинка бесцветна, и ее появление не вносит дополнительного вклада в изменение оптических характеристик ЭЛ-слоя. Для того, чтобы гидролиз прекратился, необходимо в соответствии с реакцией (II) "израсходовать" порядка 10^{18} атомов цинка. Для образования покрытия из нескольких монослоев необходимо порядка 10^{19} атомов Zn^0 .

Оценим время происхождения нейтрализации иона Zn^{2+} . В реакции гидролиза принимает участие примерно 10^{-4} г H_2O на 1 см^2 ЭЛ-слоя (см. предыдущий раздел). 10^{-4} г H_2O вызовут образование $\sim 10^4$ ионов Zn^{2+} . Для получения 10^{19} атомов Zn необходимо $\sim 10^{15}$ актов гидролиза и нейтрализации иона Zn^{2+} . Процесс потемнения ЭЛ-слоя в вышеописанных образцах ЭЛК протекал в течение 100 ч. Следовательно, длительность одного акта реакции составляет $\sim 10^{-10}$ с, что соответствует реальным длительностям реакций указанного типа.

Литература

1. Н.П. Сошин. Дисс. канд. хим. наук. Тарту, 1971.
2. Н.Н. Заплешко, В.П. Данилов. Ю.Н. Веревкин. - В сб.: Электролюминесценция твердых тел и ее применение. Киев, 1972, 197.
3. В.В. Свиридов. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Минск, 1964, 336.

4. Дж. Калверт, Дж. Титтс. Фотохимия. М., 1968.
5. В.А. Кыласов, И.Я. Лямичев, И.Н. Орлов.—Учен. зап. Тарту-ского ун-та, вып. 509, Тарту, 1979, 77.
6. Г. Хениш. Электролюминесценция. М., 1964.

THE MECHANISM OF DARKENING OF AN ELECTROLUMINESCENT LAYER

V. Kylasov, M. Serobabin, I. Ivanova

S u m m a r y

The following mechanism of darkening of electroluminescent (EL) layers is proposed. As a result of the absorption of sufficient amount of water on the ZnS luminophor the hydrolysis takes place according to formula (10). In the electric field applied to the EL layer the reduction of Zn^{2+} ions occurs. The optically detected darkening of EL layers is related to the aggregation of Zn atoms on the surface of luminophor particles. The lower limit for the amount of water necessary for hydrolysis is evaluated ($\sim 10^{18}$ molecules of H_2O for one molecule of ZnS).

In accordance with EL layer capacitance measurements the total amount of absorbed water is established to be $\sim 10^{18}$ molecules per particle of luminophor (i. e. several monolayers). The amount of Zn liberated in the process of darkening is estimated from optical absorption measurements and compared with the chemical kinetics data. So, the duration of an elementary act of reaction is found to be on the order of 10^{-10} s.

О ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Л.А. Лембра

Исследованы зависимости положения максимума спектра излучения электролюминофоров ZnS-Cu , Al , NaI от частоты возбуждающего напряжения.

Как известно, с увеличением частоты возбуждающего напряжения яркость электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК) возрастает сублинейно (см., напр., [1]). При небольших значениях частот яркость растет с изменением частоты почти линейно, а при высоких стремится к насыщению. С практической точки зрения во многих случаях достаточно ограничиться исследованием яркостных характеристик ЭЛК. Для лучшего понимания явлений, происходящих в ЭЛК, необходимо исследовать и спектральные характеристики, даже если цвет свечения объектов мало меняется при изменении частоты возбуждающего напряжения. Однако исследование спектров более трудоемко, чем исследование яркости. Установлено [1], что соотношение между отдельными полосами в спектре электролюминесценции ZnS-Cu зависит от условий возбуждения. С повышением частоты яркость растет в коротковолновой части спектра быстрее, чем в длинноволновой и весь спектр излучения смещается в коротковолновую область.

Нами ранее использовалось монохроматическое фотовозбуждение в разных областях спектра поглощения для исследования сложного строения смешанных кристаллофосфоров [2]. Мы предположили, что подробное исследование зависимости спектров электролюминесценции от частоты возбуждения может дать дополнительную информацию для установления их природы.

Исследовались ЭЛК, изготовленные на основе электролюминофоров ZnS-Cu , Al , NaI . Электролюминофоры (ЭЛ) синтезировались в лаборатории электролюминесценции и полупроводни-

ков ТГУ из ZnS "для люминофоров" или специально очищенного ZnS безгазовым способом в замкнутом объеме при различных давлениях паров серы. Конденсаторы изготовлялись способом сухого напыления порошкового электролюминофора на основе лака ЭП-96 в качестве связующего.

Объекты возбуждались переменным напряжением от генератора звуковой частоты. Частота изменялась в пределах $6 \cdot 10^2$ - $2 \cdot 10^4$ Гц при напряжении 130 В. Излучение измерялось с помощью монохроматора УМ-2 и регистрировалось фотоэлектронным умножителем ФЭУ-38. Так как нас интересовали лишь относительные (небольшие) изменения в спектрах излучения, а не точные положения спектральных полос, спектры излучения не исправлялись на дисперсию монохроматора и спектральную чувствительность фотоумножителя. Все измерения выполнены при температуре 300 К.

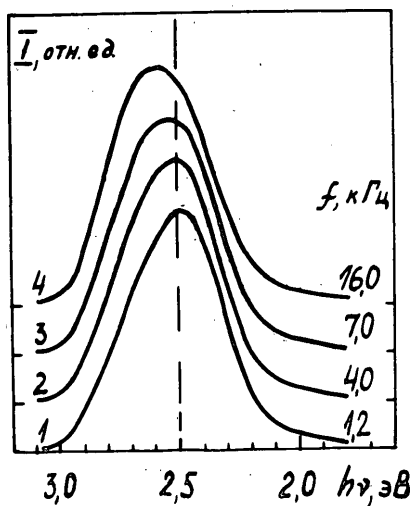


Рис. 1. Спектры излучения ЭЛК при различных частотах возбуждающего напряжения.

В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены результаты измерений спектров излучения электролюминофора ZnS-Cu, Al,

NaI, синтезированного из специально очищенного ZnS (с сине-зеленым свечением). На рис. 1 представлены спектры излучения данного ЭЛК при четырех различных частотах возбуждающего напряжения. Как видно, при увеличении частоты возбуждения наблюдается сдвиг полос излучения в коротковолновую сторону. Так как полосы излучения между собой близки, мы для большей ясности приводим их смещенными по ординате. Полуширины всех полос излучения отличаются мало.

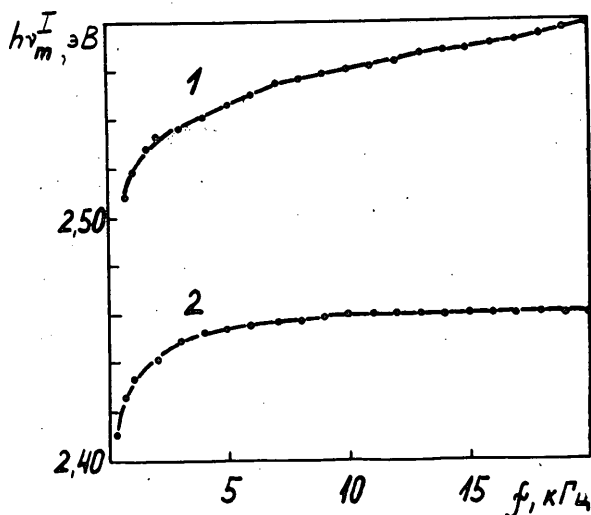


Рис. 2. Зависимость положения максимума полосы излучения ЭЛК от частоты возбуждающего напряжения. 1 - ЭЛК с сине-зеленым свечением. 2 - ЭЛК с зеленым свечением.

Детальные измерения зависимости положения максимумов (определенных по полуширине) полос излучения от возбуждающего напряжения были проведены впервые нами на ZnS-Cu, Al, NaI, синтезированных несколькими различными способами и из ZnS различной очистки. Для наглядности на рис. 2 приведены эти зависимости для ЭЛК с сине-зеленым свечением и ЭЛК с зеленым свечением. Как видно, для обоих объектов при малых частотах (0,2-2 кГц) возбуждающего напряжения наблюдается сильное из-

менение положения полосы излучения. При дальнейшем увеличении частоты возбуждения смещение полосы излучения замедляется. Для ЭЛК с зеленым свечением положение спектра излучения больше не изменяется в области частоты возбуждения 10-20 кГц. На кривой зависимости положения максимума спектра излучения от частоты возбуждения в этой области частот наблюдается плато. Для ЭЛК с сине-зеленым свечением такого плато не наблюдается.

Хорошо известно, что введение меди в ZnS в качестве активатора приводит к образованию центров синей и зеленой люминесценции. Однако исследованиями различных авторов (см., напр., [3, 4]) показано, что в обеих областях спектр является сложным и состоит в свою очередь из различных подполос, положение которых пытаются определить расчетным способом [5]. Соотношение между отдельными полосами в спектре электролюминесценции зависит от условий возбуждения. Хочется надеяться, что измерения примененным нами способом позволят более эффективно выяснить характер перераспределения энергии между различными центрами, чем обычные измерения зависимости яркости от частоты при фиксированной выделенной спектральной области излучения.

В заключение автор выражает благодарность Э.Тальвисте за постоянный интерес к работе и Т.Туйск за помощь в проведении измерений.

Литература

1. Прикладная электролюминесценция. Под ред. М.В. Фока. М., 1974.
2. Л.А. Лембра. - Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1967, 1979-1981.
3. Е.Е. Букке, Т.И. Вознесенская, Н.П. Голубева и др. - Тр. ФИАН АН СССР, 59, 1972, 25-37.
4. Л.Дворжак, З. Купка. - Acta UROL F R N, 53, 1977, 247-261.
5. М.В. Фок. - Тр. ФИАН АН СССР, 59, 1972, 3-24.

ON THE FREQUENCY DEPENDENCE OF
ELECTROLUMINESCENCE SPECTRA

L. Lembra

S u m m a r y

The relationship of radiation spectra of ZnS-Cu, Al, Hal electroluminophors to excitation field frequency is investigated. A shift of the radiation spectrum towards shorter wavelengths was observed with increasing excitation frequency. The shift was most considerable at low frequencies (0,2 $\rightarrow$ 2 kHz). At higher excitation frequencies this shift is less significant. For green-emitting lumino-phors the maximum of the radiation spectrum is independent of frequency in the interval of 10 $\div$ 20 kHz.

НОВЫЙ ВАРИАНТ ЗАЩИТНОЙ ПЛЕНКИ В ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИНДИКАТОРАХ

А.А. Таммик

Изготовлены электролюминесцентные индикаторы с тонкопленочными защитными слоями прямо на токопроводящей пленке и исследованы их оптические, электрические и световые характеристики. На основе полученных результатов можно сказать, что защитный слой на токопроводящем стекле работоспособен и улучшает эксплуатационные характеристики электролюминесцентных индикаторов.

Одной из задач при изготовлении порошковых электролюминесцентных индикаторов (ЭЛИ) наряду с основной задачей повышения яркости и долговечности является увеличение пробивной прочности и снижение рабочего напряжения. Для увеличения электрической прочности ЭЛИ принято использовать защитные покрытия над слоем электролюминофора толщиной до 20 мкм из связующего с наполнителем из порошка окиси титана.

В данной работе исследовалась возможность уменьшения рабочего напряжения ЭЛИ путем введения тонкопленочного диэлектрического слоя между прозрачным токопроводящим слоем и слоем электролюминофора со связующим. Защитная пленка должна иметь следующие свойства:

- 1) хорошая прозрачность,
- 2) высокое пробивное напряжение,
- 3) хорошая адгезия с токопроводящим слоем из SnO_2 ,
- 4) хорошая адгезия со связующим электролюминофорного слоя,
- 5) малое водопоглощение,
- 6) хорошая механическая прочность,
- 7) большая диэлектрическая проницаемость,
- 8) сохранение работоспособности в интервале температур $-70 \div +70^\circ\text{C}$.

На основе вышеперечисленных требований для наших целей

наиболее подходящими являются металло-окисные пленки с высокой диэлектрической проницаемостью, хорошей прозрачностью и адгезией к подложке. Такие пленки можно получить методом реактивного катодного распыления соответствующего металла.

Из работы [1] известно, что оптимальным связующим для порошкового электролюминофора является материал, у которого диэлектрическая постоянная ϵ около 15. Для увеличения яркости ЭЛИ необходимо, чтобы диэлектрическая постоянная защитного слоя была значительно выше, чем у связующего.

В доступной нам литературе [2] не было данных об использовании однокомпонентных защитных слоев на токопроводящем стекле с ϵ , значительно превышающим десять.

По литературным данным [3, 4, 5, 6], требованию ($\epsilon \geq 15$) удовлетворяют окись иттрия ($\epsilon = 15$), окись тантала ($\epsilon = 22-27$) и окись титана ($\epsilon = 30-80$).

На токопроводящее стекло реактивным катодным распылением изготавливались защитные пленки из Ta_2O_5 и TiO_2 . Для сравнения использовалась защитная пленка из политетрафторэтилена ($\epsilon = 2$), нанесенная на токопроводящее стекло методом полимеризации в вакууме.

Оптическое пропускание токопроводящего стекла со слоем SnO_2 измеренное в белом свете фотометром ФМ, было $\approx 90\%$. После нанесения защитного слоя из окиси титана пропускание падало до 81-82% и при защитной пленке из окиси тантала - до 82-83%.

Все защитные пленки, нанесенные реактивным катодным распылением или полимеризацией в вакууме, имели с токопроводящей стеклянной подложкой хорошую адгезию.

В качестве связующего для нанесения электролюминофорного слоя использовались лаки ЭП-96 ($\epsilon = 4,5$) и ВС-530 ($\epsilon = 15$). Адгезия между защитными слоями и лаками была хорошая и отслаивания не наблюдалось.

Для исследования влияния защитной пленки на увеличение пробивной прочности были изготовлены пленочные системы $(SnO_2 + \text{ЭП-96} + Al)$ и $(SnO_2 + TiO_2 + \text{ЭП-96} + Al)$. Толщина металло-окисных слоев была 1,5 мкм, а у лака ЭП-96 3 мкм. У первой конструкции в среднем пробивное напряжение (эфф.) при 1000 Гц составляло 25-30 вольт, а у второй - 230 - 260 вольт. Испытания проводились в обоих случаях на 16 конденсаторах с диаметром алюминиевого электрода 3 мм.

Электролюминоесцентные индикаторы с вышеуказанными связу-

ющими изготавливались с электролюминофором ЭЛ-516 по конструкции [7], изображенной на рис. 1. Толщина люминофорного слоя

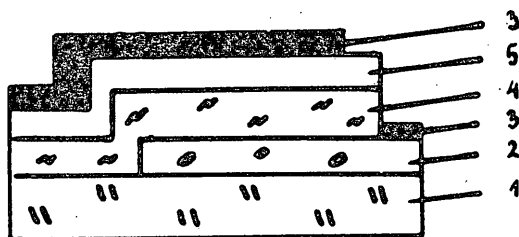


Рис. 1. Конструкция электролюминесцентного индикатора.
1 - стеклянная подложка, 2 - токопроводящий слой из SnO_2 , 3 - металлические электроды, 4 - защитный слой, 5 - люминофорный слой.

у всех исследуемых ЭЛИ, измеренная оптиметром ИКВ, была 16 ± 2 мкм. Пробивное напряжение ЭЛИ с защитным слоем из TiO_2 с лаком ЭП-96 равнялось в среднем 300-350 В при частоте 1000 Гц. ЭЛИ сравнения без защитных слоев при толщине 16 мкм имели пробивное напряжение только 40-50 вольт.

Нами были изготовлены шесть партий ЭЛИ одинаковой толщины (20 шт. каждая) и измерены их вольт-яркостные характеристики. Полученные результаты приведены на рис. 2.

На рисунке видна четко выраженная разница в вольт-яркостных характеристиках ЭЛИ с различными защитными слоями и связующими. При использовании связующего с большей диэлектрической проницаемостью на увеличение яркости особенно влияет значение ϵ защитного слоя. Большую роль в увеличении яркости играет и уменьшение толщины индикатора.

В ЭЛИ с защитным слоем окиси титана и связующим ВС-530 при возбуждающем напряжении 115 В, 1000 Гц равна 148 кд/м^2 , а со связующим с ЭП-96 - только 75 кд/м^2 . При использовании защитного слоя с ϵ меньше, чем ϵ электролюминофора яркость падает до 55 кд/м^2 , что хорошо согласуется с теорией.

На основе полученных результатов можно предположить, что и дальнейшее увеличение диэлектрической постоянной связующего дает значительный вклад в увеличение яркости ЭЛИ.

В реальных рабочих условиях иногда таких больших яркос-

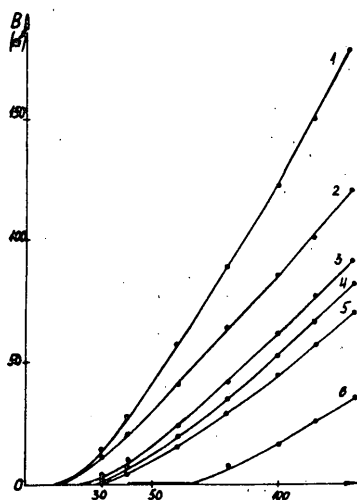


Рис. 2. Зависимость яркости от напряжения ЭЛИ.

1 - защитный слой из окиси титана, связующее ВС-530, 2 - окись тантала, ВС-530, 3 - окись титана, ЭП-96, 4 - окись тантала, ЭП-96, 5 - политетрафторэтилен, ЭП-96, 6 - без защитного слоя, ЭП-96, толщина ЭЛИ 30-35 мкм.

тей не требуется и можно уменьшить рабочее напряжение. По результатам измерений при возбуждающем напряжении 50 В, 1000 Гц можно получить яркость 30-35 кд/м² у ЭЛИ с защитным слоем из окиси титана и связующем электролюминофора ВС-530, что уже вполне удовлетворяет требованиям.

На основе проведенных исследований можно сказать, что защитный металло-окисный слой с большей диэлектрической проницаемостью, чем у связующего, позволяет увеличить яркость или уменьшить при той же яркости величину возбуждающего напряжения почти в два раза по сравнению с ЭЛИ без защитного слоя.

Литература

1. Т.Х. Кюльмоя, Э.К. Тальвисте, А.А. Таммик. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 271. Тарту, 1971, 6-13.

2. Авт. свид. СССР № 392607 Электролюминесцентное устройство.
3. Таблицы физических величин. / Под ред. И.К. Кикоина. М., 1976.
4. Цайнигер и Ван. - ТИИЭР, 9, 1961, 57.
5. Е.М. Воронкова и др. Оптические материалы для инфракрасной техники. М., 1965.
6. Г.А. Жиров. Технология гибридных интегральных микросхем. Киев, 1976.
7. Заявка на изобретение 2724419/24-07 от 12.02.79 (решение о выдаче авт. свид. от 19 сент. 1979 г.).

A NEW VARIETY OF PROTECTIVE LAYERS IN ELECTROLUMINESCENT INDICATORS

A. Tammik

S u m m a r y

A method of fabricating the dielectric protective thin inorganic films with the thickness about $1.5 \mu\text{m}$ directly on the conductive glass substrates by means of reactive cathode sputtering (Fig. 1) is developed. The optical transmission of glass substrates is 96 per cent and for those with the protective layer of TiO_2 it is 81 - 82 per cent and of TaO_2 - 82 - 83 per cent.

In electroluminescent indicators based on such films the ordinary thick ($\sim 20 \mu\text{m}$) protective layer from organic binder consisting inorganic disperse filling material is not necessary. So, the total thickness of luminescent layer is reduced and brightness is enhanced significantly at the same voltages (Fig. 2). For example, at 50 volts, 1 kHz the brightness $30 - 35 \text{ cd/m}^2$ is achieved with the protective TiO_2 film, when the binder BC-530 is used for the luminescent layer.

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

В.П. Васильченко

Приводится описание ряда приборов и методики измерения параметров электролюминесцентных конденсаторов - значений резистора и емкости двухэлементной эквивалентной схемы, кинетики проводимости конденсатора при его возбуждении, а также величины пробивного напряжения.

Измерение электрических параметров электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК) является одной из первостепенных проблем, связанных с электролюминесценцией. Ввиду сложности эквивалентной схемы ЭЛК с учетом ее нелинейности почти всегда возникает вопрос, что и как измерять.

Имеется масса работ, анализирующих активный ток через ЭЛК, однако, почти в каждой из них можно найти те или иные аспекты, подвергающие сомнению правильность выделения активной составляющей тока ЭЛК.

При рассмотрении электрических свойств ЭЛК можно четко разделить задачи, стоящие перед исследователями электролюминесценции и перед практиками. Если ученых электролюминесциентов интересует изменение концентрации свободных носителей за период возбуждающего напряжения, т.к. с этим связаны практически все характеристики электролюминесцентного излучения, то практиков, применяющих ЭЛК в различных схемах, больше интересуют параметры эквивалентной схемы ЭЛК, т.е. ЭЛК как элемента электрической цепи.

Прибор, измеряющий параметры ЭЛК как элемента электрической цепи, должен удовлетворять следующему требованию: необходимо оперативно измерять значения R и C двухэлементной эквивалентной схемы ЭЛК (последовательная или параллельная) в рабочем режиме.

Ни один из известных методов измерения параметров ЭЛК не удовлетворяет этому требованию.

При переходе от одного режима возбуждения к другому автоматически меняется чувствительность каналов, так что калибровка приборов остается неизменной.

The diagram shows a transformer with two secondary windings. The primary winding is connected to an AC source. The secondary windings are connected to a bridge-like circuit. One branch contains a Zener diode (ЗНК) in series with a resistor. The other branch contains a resistor. The output of the Zener branch is connected to a capacitor (CD₁) and a relay contact (C). The output of the resistor branch is connected to a capacitor (CD₂) and a relay contact (R). The capacitors are connected to a common ground. The transformer is labeled with 'ТШ₁' and 'ТШ₂'.

Применение современных интегральных схем позволило создать малогабаритный надежный в работе тестер для ЭЛК.

Анализ показывает, что в активной составляющей тока через ЭЛК присутствуют нечетные высшие гармоники. Максимальную

амплитуду имеет третья гармоника, значение которой может достигать 30% от амплитуды основной частоты.

Синхронный детектор, работающий в ключевом режиме, ослабляет высшие гармоники в n раз (n - номер гармоники). Следовательно, максимальная погрешность в активном канале может достигать 10%.

Для большинства практических задач эта точность вполне приемлема.

Диапазон измеряемых параметров: R - от 20 кОм до 10 МОм, C - от 50 до 10000 пФ.

Для регистрации изменения активной проводимости за период возбуждающего напряжения нами используется другая схема, представляющая собой упрощенный вариант двойного моста, предложенный Я.А. Оксманом 17 лет назад [1].

Как известно, ЭЛК представляет собой многослойную структуру, для которой характерна т.н. дисперсия Максвелла-Вагнера, т.е. параметры эквивалентной схемы зависят от частоты приложенного напряжения. Нелинейность зерен люминофора еще больше усложняет проблему измерения активной компоненты проводимости.

Выход из создавшегося положения может быть найден применением специального измерительного напряжения малой амплитуды и достаточно высокой частоты (> 200 кГц).

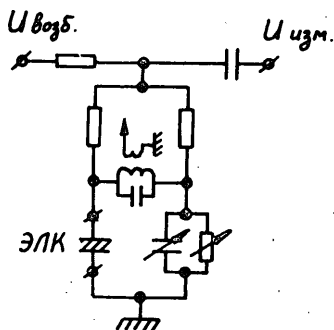


Рис. 2. Принципиальная схема упрощенного варианта двойного моста.

На достаточно простой мост (рис. 2) подаются два напряжения от различных источников - низковольтное, высокочастотное измерительное напряжение и возбуждающее напряжение (высокая амплитуда и сравнительно низкая частота).

В диагонали моста стоит фильтр, настроенный на частоту измерительного напряжения, но в то же время с достаточно широкой полосой пропускания.

При включении возбуждающего напряжения изменяется активная проводимость ЭЛК; это вызывает разбаланс моста, и в его диагонали появляются "волны разбаланса", пропорциональные изменению концентрации свободных носителей в зернах люминофора.

В качестве иллюстрации приведем рис. 3, на котором изображены 1) возбуждающее напряжение частотой 500 Гц, 2) волны яркости, 3) волны проводимости для пленочного ЭЛК желтого цвета ($Y_2O_3 - ZnS$, $Mn - Y_2O_3$) изготовленного в НИИ "Глтан".

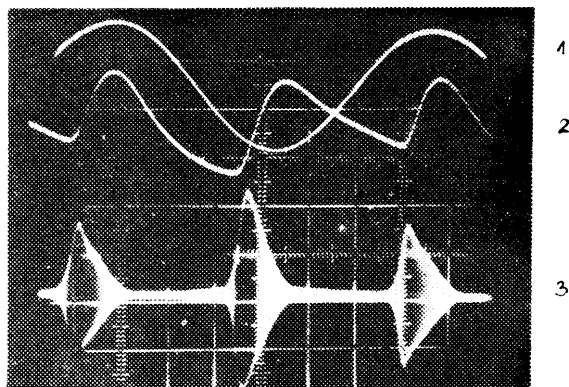


Рис. 3. Осциллограммы яркости и проводимости ЭЛК со структурой $Y_2O_3 - ZnS$; $Mn - Y_2O_3$.
1 - возбуждающее напряжение частотой 500 Гц,
2 - волны яркости, 3 - волны проводимости,
снятые упрощенным вариантом двойного моста.

Не вдаваясь в физику этого явления, отметим только, что максимум волн проводимости несколько опережает максимум напряжения (отсюда можно определить некоторые параметры эквивалентной схемы ЭЛК). Кроме того, из рисунка явно видно, что

возбуждение электролюминесценции имеет импульсный характер, несмотря на гармоническое возбуждающее напряжение.

При желании сигнал разбаланса можно продетектировать, но здесь следует помнить, что всякий детектор вносит искажения.

Как известно, очень важным параметром ЭЛК является величина пробивного напряжения. Его определение представляет собой довольно кропотливую задачу, т.к. пробой зачастую происходит в едва заметной точке, и иногда остается незамеченным оператором.

Нами разработано устройство, четко фиксирующее напряжение пробоя ЭЛК при самых незначительных внешних проявлениях последнего.

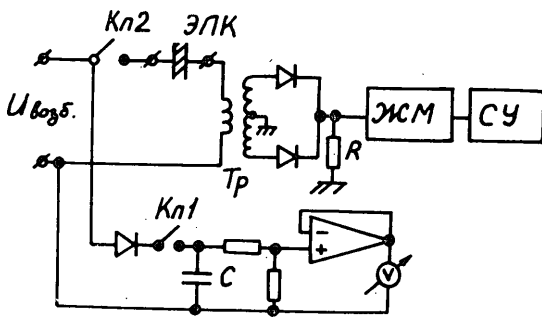


Рис. 4. Блок-схема прибора для фиксирования напряжения пробоя ЭЛК. T_p - импульсный трансформатор, ЖМ - ждущий мультивибратор, СУ - схема управления.

Основу схемы составляет дифференциатор, выполненный на импульсном трансформаторе T_p (см. рис. 4), роль которого сводится к выделению коротких электрических импульсов, возникающих в цепи ЭЛК при любом, самом незначительном, пробое. Независимо от фазового момента возникновения импульсов (а следовательно, от их полярности) на выходе дифференциатора (резистор R) возникают положительные импульсы, которые через ждущий мультивибратор запускают схему управления. Схема управления а) отключает запоминающий конденсатор C от ЭЛК (кл. 1), и б) отключает возбуждающее напряжение от ЭЛК (кл. 2).

Постоянная времени разрядки конденсатора C выбрана большой (до 30 сек), с тем, чтобы оператор мог не спеша прочесть показания вольтметра. В качестве вольтметра используется стрелочный прибор, включенный через повторитель напряжения для повышения входного сопротивления.

Указанные разработки применяются в ряде институтов и получили высокую оценку.

В настоящее время ведется работа над созданием характеристографа ЭЛК, позволяющего на двухкоординатном самопишущем потенциометре записывать зависимости изменения параметров ЭЛК от приложенного напряжения.

Литература

- И. Э.Е. Забловский, Я. А. Оксман. - ПТЭ, № 1, 1964, 180; ФТТ, 6, 1964, 1930.

SOME DEVICES FOR MEASURING THE ELECTRICAL PARAMETERS OF ELECTROLUMINESCENT CAPACITORS

V. Vasilchenko

S u m m a r y

A device is designed for measuring the resistance R and the capacity C of an electroluminescent cell according to the active and reactive components of its total current under operational conditions. Two synchronous detectors shifted in phase for 90° are used for separating these components (Fig. 1). The output of the device is calibrated in values of R and C for some fixed levels of the excitation voltage.

For registration of variations in active conductivity during the period of the excitation voltage a simplified variety of the double bridge circuit is adapted. In this circuit (Fig. 2) the high frequency (> 200 kHz) low-voltage measuring signal is used in addition to the low frequency high excitation voltage. For example, the "conduction waves" of a thin film Y_2O_3 -ZnS:Mn- Y_2O_3 structure recorded by this method are presented (Fig. 3).

A special device is designed to measure the breakdown-voltage of an electroluminescent cell. In this circuit (Fig. 4) the breakdown current pulse is selected by the pulse transformer T_p , which switches the driven monoflop. In this moment the voltage on the cell is retained in the condenser C by means of a control circuit CY and then recorded by the output indicator V.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ Si-ZnS И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Л.Л. Матизен, Х.Р. Типп, И.Ф. Тигане, А.В. Урбел

Создана безмясляная сверхвысоковакуумная установка для синтеза гетероэпитаксиальных структур Si-ZnS . Исследованы структурные, электрические и оптические свойства полученных гетеропереходов. Установлена возможность эпитаксиального роста пленок ZnS на кремнии. Получены коэффициент выпрямления при напряжении 2 В порядка 10^3 и фото-э.д.с. 0,4 вольта.

В связи с хорошими электролюминесцентными свойствами сернистого цинка большой интерес представляет гетеропереход Si-ZnS . Большая вероятность излучательной рекомбинации и широкие возможности легирования позволяют создать на базе ZnS структуры, излучающие в любой спектральной области. Известно, что даже в условиях эпитаксиального роста слоя сернистого цинка на кремнии накапливается довольно большая концентрация различных дефектов у поверхности раздела двух фаз, составляющих гетеропереход [1]. Эта переходная область, через которую сопряжены обе половины структуры при прохождении рабочего тока, играет определяющую роль и электрических и оптических характеристиках структуры в целом. Из этого вытекает, что создание гетеропереходов типа Si-ZnS оказывается довольно трудной задачей.

По данным нескольких ранних работ [2, 3], лучшие результаты выращивания эпитаксиальных слоев ZnS на монокристаллическом кремнии были получены в условиях сверхвысокого вакуума электронно-лучевым испарением ZnS . Некоторые проблемы создания гетеропереходов были в наших ранних работах частично решены. В данной работе проведено усовершенствование методов получения гетеропереходов Si-ZnS в сверхвысоком вакууме и изучение как структурных, так и электрических характеристик полученных гетеропереходов.

Усовершенствованная установка и методика получения гетеропереходов

Опыты, проведенные на сверхвысоковакуумной установке, описанной в [4], показали, что атмосфера остаточных газов в объеме синтеза гетеропереходов содержала нежелательные органические компоненты. Масс-спектрометрические исследования показали существование следов масла в вакуумной камере. Основными компонентами в масс-спектре являлись H_2 , $N_2 + CO$, CO_2 , а также углеводороды различного молекулярного веса. Масс-спектры, полученные нами, совпадали с литературными данными состава остаточной атмосферы в камере, откачиваемой масляным диффузионным насосом, а также турбомолекулярным насосом (ТМН) [5].

Оказывается, что обратный поток паров масла для ТМН характерен. Для ТМН, работающего в комплекс с масляным форвакуумным насосом, он сравним с потоком у совершенных диффузионных насосов.

Так как в нашей установке использовался ТМН-200 с масляным форвакуумом, причины неблагоприятного состава остаточных газов в камере синтеза гетеропереходов можно было устранить реконструкцией установки.

Вместо насоса ТМН включили в вакуумную систему насос НОРД-250 таким образом, чтобы его можно было вместе с орбитронным насосом отделить от рабочей камеры при напуске в нее воздуха. Этим исключалась необходимость дегазации насосов после закрытия всей системы. Форвакуум получался при помощи водоструйного и сорбционного насосов.

Исследование масс-спектров усовершенствованной системы показало, что после прогрева системы в течение 48 часов при температуре $\sim 250^\circ C$ в масс-спектре остаточных газов остались только пики, соответствующие водороду и азоту. При работе только с насосом НОРД-250 в системе замечен еще и аргон. Однако при совместной работе с орбитронным насосом аргон откачивается до уровня фона масс-спектра.

В результате переоборудования установки в рабочей камере был достигнут вакуум порядка 10^{-8} мм рт.ст., практически свободный от загрязняющих остаточных газов.

В качестве подложек для изготовления гетеропереходов Si-ZnS использовали кремниевые пластинки ЖДБ-10-16 толщиной $\sim 0,3$ мм обработанные по плоскости (III). Степень обра-

ботки поверхности пластинок соответствовала классу I4, причем окончательная механическая полировка была выполнена алмазной пастой АСМ-0,5/0. Химическое травление пластинок производилось в 30% КОН при температуре 95-100°C в течение I мин., а полировка смесью кислот - 4,6 HNO₃ + I HF + I CH₃COOH в течение 7 мин.

Обработанные химическим путем кремниевые пластинки-подложки нагревали в камере синтеза при температуре, близкой к температуре плавления кремния. Для этого использовалась электронная пушка с максимальной мощностью ~250 Вт. Температуру контролировали оптическим пирометром и платина-платинородиевой термопарой. Температура подложек при напылении сернистого цинка варьировалась в пределах 300-350°C, а скорость осаждения сернистого цинка 10-20 Å/сек при мощности электронного испарителя ~70 Вт. Толщина полученных слоев ZnS была в пределах 0,5-1,0 мкм.

Изучение структурных свойств гетеропереходов

Структура слоев ZnS на кремнии исследовалась на электронографе ЭМР-100 методом дифракции быстрых электронов на отражение.

Электронограммы различных образцов можно разделить на три группы:

1) кольцевые электронограммы чисто поликристаллических образцов;

2) электронограммы текстурированных образцов с дугообразными рефлексами;

3) точечные электронограммы эпитаксиальных пленок.

Характерные электронограммы различных образцов приведены на рисунке I. Электронограмма а) соответствует пленке, полученной в вакууме порядка $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт.ст. с термической обработкой поверхности кремния в неблагоприятных условиях (при температуре ~1000°C, вакуум порядка 10^{-6} мм рт.ст.).

Индицирование электронограмм такого типа показывает, что все дифракционные максимумы принадлежат ZnS- β (сфалерит, кубическая), причем межплоскостные расстояния соответствуют, в пределах ошибок измерения, табличным [6]. Структура слоя чисто поликристаллическая.

Чтобы оценить степень эпитаксиальности растущего слоя, были измерены углы расходимости рефлекса на электронограмме.

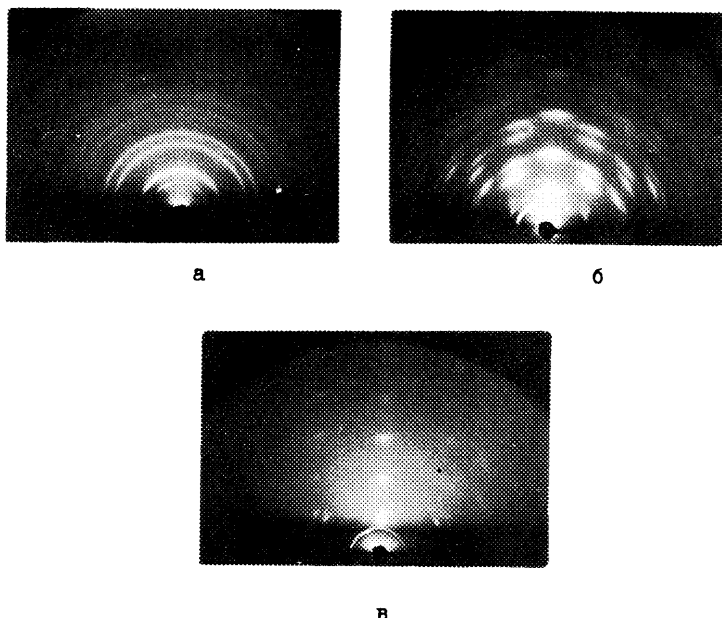
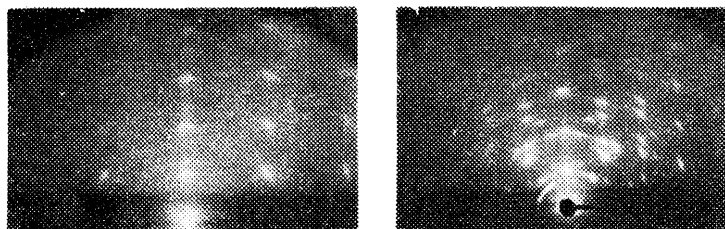


Рис. 1. Характерные электронограммы слоев ZnS :
а - поликристаллический слой; б - текстурированный слой; в - эпитаксиальный слой.

Это позволило определить степень азимутальной ориентации кристалликов слоя ZnS . Так, например, эпитаксиальность слоя, которому соответствует электронограмма (б) на рис. 1, - 80-85%, а (в) - 90-95%. Слою типа (в) соответствует хороший эпитаксиальный рост. Сильные рефлексы в направлении (III) свидетельствуют о том, что ориентировочный рост слоя ZnS происходит таким образом, что (III) $ZnS \parallel$ (III) Si . Все индифицированные рефлексы на электронограмме соответствуют рефлексам ZnS -р. Об этом свидетельствуют и измеренные на электронограмме углы между направлениями [III], [0II] и [100].

Электронограммы, характеризующие третий тип образцов, приведены на рис. 2. Здесь можно различить два вида точечных электронограмм. На электронограмме (а) все сильные рефлексы соответствуют рефлексам от кристаллографических плоскостей ZnS -р. Слабый рефлекс и диффузное полукольцо около рефлекса

с миллеровскими индексами $hkl = III$ являются, по-видимому, рефлексами от плоскостей ZnO с межплоскостными расстояниями $d = 2,476 \text{ \AA}$. Слабые рефлексы рядом с рефлексами ZnS - β являются, по-видимому, рефлексами SiC от плоскостей с межплоскостными расстояниями $d = 2,51 \text{ \AA}$; $1, 255 \text{ \AA}$; $0,837 \text{ \AA}$.



а

б

Рис. 2. Характерные электронограммы слоев ZnS :
а - эпитаксиальный слой с сателлитными рефлексами от двойникового роста и двойной дифракции; б - эпитаксиальный слой с возможными рефлексами от SiC .

Пленка ZnS , соответствующая электронограмме (а), получена в условиях синтеза близких к оптимальным (вакуум порядка $5 \cdot 10^{-8}$ мм рт.ст., скорость осаждения $v \approx 20 \text{ \AA/сек}$, кремниевая подложка прогрета при температуре $T > 1250^\circ\text{C}$, температура подложек при напылении $T_{\text{п}} = 320^\circ\text{C}$). Толщина слоя ZnS - $\sim 0,5 \text{ мкм}$.

Тип электронограммы (б) на рис. 2 соответствует пленке ZnS , осажденной с большой скоростью ($v \approx 30 \text{ \AA/сек}$) на подложку при температуре $T_{\text{п}} = 350^\circ\text{C}$. Основные рефлексы на электронограмме соответствуют ZnS - β кроме того, имеется ряд сателлитных рефлексов. Они являются, по-видимому, рефлексами от двойникового роста кристалликов и от двойной дифракции.

Для изучения электрофизических характеристик гетероструктур на слой ZnS был нанесен омический контакт путем легирования поверхности слоя ионами Zn^{+} и последующего отжига образца в инертной атмосфере при температуре 600°C (легирование производилось на ионном ускорителе ИЛУ-4).

Электронограммы таких образцов показали, что легирование цинком приводит к нарушению совершенства приповерхностного

слоя пленок. Отжиг пленки после легирования уменьшает количество радиационных дефектов, при этом также испаряется избыточный цинк с поверхности пленки и улучшается структура.

Изложенные выше результаты электронографических исследований показывают, что структурное совершенство слоев ZnS на кремнии зависит, кроме чистоты вакуума и исходного материала, также и от других факторов. Можно константировать следующее:

1. Термическая обработка кремниевых подложек перед нанесением слоя ZnS при температуре ниже 1250° не приводит к удалению имеющегося на поверхности кремния окисного слоя. В результате можно ожидать в лучшем случае рост текстурированных пленок ZnS .

2. Имеющиеся на некоторых электронограммах рефлексы от SiC свидетельствуют о том, что термическая обработка кремниевых подложек даже при температуре $1250^{\circ}C$ недостаточна. Очевидно, что надо учитывать замечания некоторых авторов (напр. [7]), по которым удаление атомов углерода с поверхности кремния удается термическим путем в вакууме при температуре выше $1400^{\circ}C$ (т.е. близкой к температуре плавления Si).

3. Наличие на некоторых электронограммах сателлитных рефлексов можно объяснить неблагоприятными условиями синтеза слоев. Известно [8], что даже в хороших условиях рост эпитаксиального слоя ZnS на кремнии происходит со многими дефектами упаковки, которые характерны для плоскости (111) границентрированной кубической решетки. Эти дефекты вызывают двойниковый рост кристалликов слоя и тем самым снижают совершенство структуры. Так как дефекты упаковки зависят от изменений частоты поступления частиц ZnS на кремниевую подложку, особое внимание надо обратить на постоянство мощности электронного испарителя и температуры подложки во время синтеза.

Вольт-амперные и оптические характеристики гетеропереходов

Полученные гетеропереходы представляли собой переходы типа $p - n - n'$, где p -область - кремниевая подложка с низким омическим сопротивлением (порядка 10 ом. см), n -область - высокоомная пленка ZnS (удельное сопротивление порядка 10^{12} ом/см), n' -область - сравнительно низкоомный, активированный избыточным цинком слой ZnS (толщина порядка $0,1 \text{ мкм}$).

Типичные вольт-амперные характеристики структуры представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, гетеропереходы обладают выпрямляющими свойствами, коэффициент выпрямления при напряжении 2 В для гетеропереходов, образованных эпитаксиальным слоем ZnS , достигает 10^3 , для поликристаллических пленок - на порядок меньше.

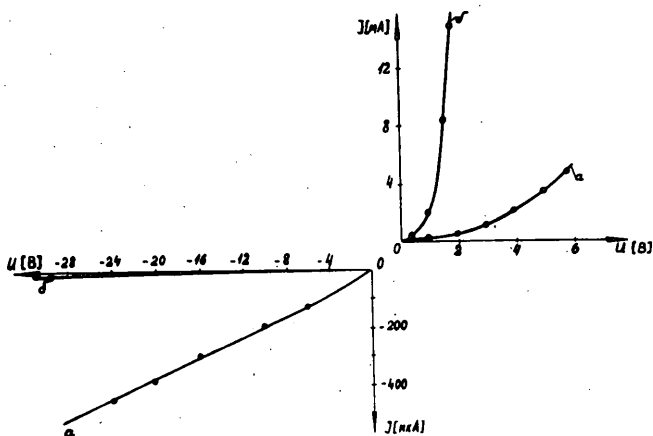


Рис. 3. Типичные вольт-амперные характеристики гетеропереходов $Si-ZnS$.
кривая а - поликристаллическая пленка ZnS ;
кривая б - монокристаллическая пленка ZnS .

Прямые токи гетеропереходов изменяются по степенному закону, причем показатель степени может быть больше трех. При нагревании образцов показатель степени уменьшается, приближаясь к двум (рис. 4). На прямых характеристиках имеется точка, в которой величина тока не зависит от температуры. Величина прямого тока определяется рекомбинацией на центрах в области пространственного заряда.

Обратные токи гетеропереходов, как и следовало ожидать, сильно зависят от структуры пленок ZnS : для монокристаллических пленок, где мы имеем значительно меньшее количество поверхностных состояний, они значительно меньше. Обратная ветвь характеристики не имеет тенденций к насыщению, что ха-

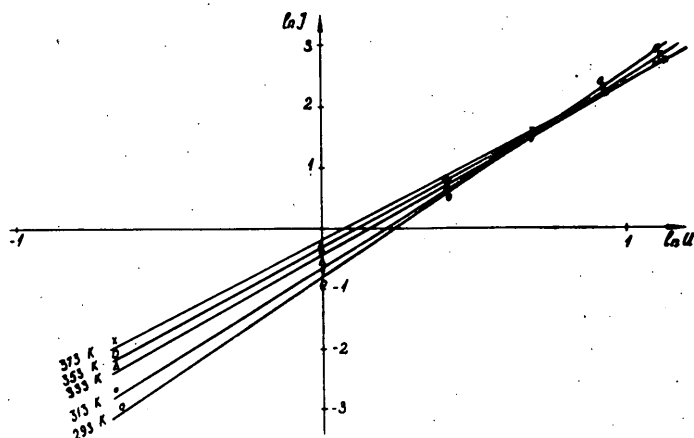


Рис. 4. Температурная зависимость прямой ветви вольт-амперной характеристики гетероперехода Si-ZnS.

характерно для большинства гетероструктур, включающих широкозонные материалы. Такое явление связывается либо с токами утечки по межкусталлитным плоскостям, либо с наступлением мягкого пробоя при более высоких напряжениях [9].

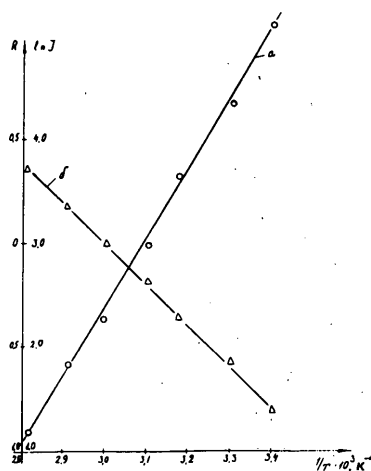


Рис. 5. Температурная зависимость обратного тока (кривая а) и сопротивления слоя ZnS (кривая б)

При достаточно высоких обратных напряжениях (выше нескольких вольт) наблюдается пропорциональная зависимость тока от напряжения, очевидно, ответственным за это является сопротивление объема ZnS (10^4 – 10^6 ом для различных образцов, что соответствует удельному сопротивлению 10^6 – 10^8 ом. см). Изучение температурной зависимости сопротивления дает энергию активации 0,3 эВ. Изучение температурной зависимости обратного тока показывает экспоненциальную зависимость обратного тока от температуры (рис. 5). Подобную зависимость можно связать с наличием барьера для электронов в кремнии. Считая, что при низких температурах концентрация неосновных носителей в кремнии постоянна, инжекция их в ZnS будет определяться высотой барьера, которая исходя из этих соображений составит $\sim 0,3$ эВ. При дальнейшем повышении температуры существенную роль начинает играть генерация неосновных носителей, концентрация их в p -области возрастает и наблюдается отклонение от экспоненциальной зависимости в сторону более резкого увеличения тока.

Описываемые структуры при освещении способны генерировать фото-э.д.с. Полярность фото-э.д.с. соответствует классическим моделям (Si положительный, ZnS отрицательный).

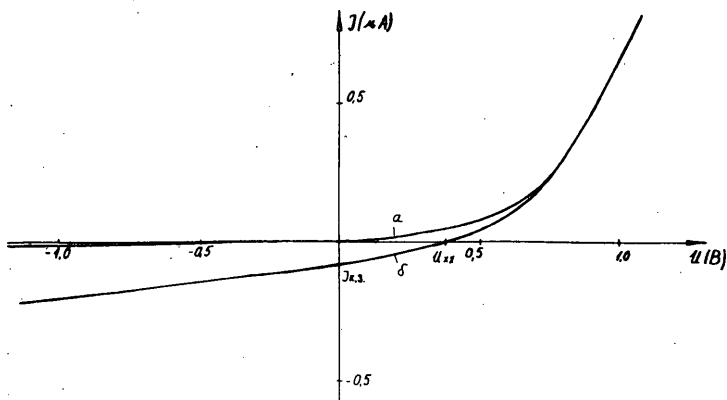


Рис. 6. Влияние освещения на вольт-амперную характеристику гетероперехода Si - ZnS : кривая a — в темноте; кривая $б$ — при освещении

Влияние освещения на вольт-амперную характеристику гетероперехода показано на рис. 6. Максимальная фоточувствительность лежит в ближней инфракрасной области, что соответствует генерации неосновных носителей в кремнии. Существует второй, меньший по величине максимум в ближней ультрафиолетовой области (380-390 нм), природа которого неясна, выяснение ее требует дополнительных исследований.

Величина фото-э.д.с. различна для разных образцов, достигая у лучших 0,4 В.

Заключение

В настоящей работе реализовано гетероэпитаксиальное наращивание пленок сульфида цинка на кремнии методом испарения электронным лучом в сверхвысоком вакууме. Изучение электрофизических и фотоэлектрических свойств пленок показало их перспективность для целей оптоэлектроники, данные исследования позволили также уточнить энергетическую структуру гетероперехода Si-ZnS.

Литература

1. И.П. Калинин, В.В. Алесковский, А.В. Симашкевич. Эпитаксиальные пленки соединений $A^{II}B^{VI}$. Л., 1978.
2. R.L. Jones, C.N.W. Litting, D.E. Mason, V.A. Williams. - J. Phys. D: Appl. Phys., 1, 1968, 283.
3. J.S. Hill, G.N. Simpson. - J. Phys. E: Sci. Instrum., 6, 1973, 299.
4. И.Ф. Тигане, Х.Р. Типп. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 466. Тарту, 1978, 54-61.
5. M. Louis, D. Pierre, G. Guy. - J. Vac. Sci. and Technol., 16, 1979, 741-745.
6. Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961.
7. C.C. Chang. - Surf. Sci., 29, 1970.
8. T.G.R. Rawlins. - J. Materials Sci., 5, 1970, 881-890.
9. П.А. Коваленко, Л.М. Панасюк. - В сб.: Труды по физике полупроводников, вып. 3, Кишинев, 1977, 132-144.

FABRICATION OF Si-ZnS HETEROJUNCTIONS AND
STUDIES OF THEIR PHYSICAL PROPERTIES

L. Matisen, H. Tipp, I. Tigane, A. Urbel

S u m m a r y

An oil free ultrahigh vacuum evaporation system has been designed to produce epitaxial Si-ZnS heterojunctions. The structure, electrical and optical properties of the heterojunctions have been examined. The possibility of epitaxial growth of ZnS films on silicon has been established. The heterojunctions exhibit rectification coefficients on the order of 1000 at 2 V and photovoltages of 0,4 V.

F^+ -ЦЕНТРЫ В СУЛЬФИДЕ ЦИНКА

А.Э.-Р. Отс, К.-С.К. Ребане

Дается обзор о развитии исследований F^+ -центров в сульфиде цинка.

F -центры в кристаллах $AlBVII$ и их аналоги в ионных и ионно-ковалентных соединениях $AlBVI$ - F^+ -центры играют большую роль в физических и оптических процессах. Имеется много хороших обзоров, в которых подробно описаны свойства F - и F^+ -центров (см., например, [1, 2]).

Однако в одном практически широко используемом соединении $AlBVI$, в сульфиде цинка, свойства F^+ -центра до сих пор достоверно не выяснены и, как это не странно, в последнее время исследователи мало интересуются этой проблемой. Она представляется нам важной ввиду того, что, как показывают экспериментальные данные, F^+ -центры в сульфиде цинка определяют, в конечном счете, физические свойства медленного, внутрикристаллического старения электролюминофоров. Важна также и роль этих центров в кинетике стационарной люминесценции, в особенности при появлении резких нелинейностей стационарной люминесценции.

В данной работе дается краткий обзор о развитии исследования свойств F^+ -центров в сульфиде цинка.

Спектры поглощения и ЭПР окрашенных кристаллов сульфида цинка

В противоположность щелочногалоидным кристаллам, в которых окрашивание осуществляется легко, в кристаллах сульфида цинка окраску создать трудно. Оптическим или рентгеновским облучением в монокристаллах сульфида цинка центры дополнительного поглощения генерировать нельзя. Это обусловлено тем, что энергии смещения как серы, так и цинка с нормальной позиции решетки большие, а сечение для такого смещения мало и слабо зависит от энергии кванта жесткого излучения (см., например, [3]). Для характеристики этого приведем

из указанной работы таблицу, в которой представлены энергии смещения ионов соединений $AlIBVI$.

Кристалл	Атом	Пороговая энергия, кэВ	Энергия смещения атома, эВ
CdS	S	115	8,5
	Cd	290	7,3
CdSe	Se	250	8,6
	Cd	320	8,1
CdTe	Cd	235	5,6
	Te	340	7,8
ZnS	S	190	15,4
	Zn	235	9,7
ZnSe	Se	240	8,2
	Zn	195	7,8

Поэтому первые достоверные результаты о спектрах поглощения F^+ -центров были получены при изучении поглощения облученных нейтронами или быстрыми электронами монокристаллов сульфида цинка.

Такие систематические исследования впервые были проведены в Радиационном центре префектуры Осака (РЦПО) Японии. Несколько позже в эти исследования включились и ученые университета Тоттори (Япония). В СССР примерно в это же время аналогичные результаты получили ученые Уральского политехнического института им. С.М. Кирова в Свердловске.

Результаты, полученные в РЦПО, обобщены в работе [4]. Установлено, что после облучения прозрачных в видимой области спектра кристаллов сульфида цинка, имеющих кубическую структуру, в реакторе потоком быстрых нейтронов $1,6 \times 10^{17} \text{ nvt}$, в спектре оптического поглощения появляется четыре новые полосы, имеющие максимумы при 360, 390, 425 и 540 нм (полосы С, Z, Y, X). При облучении ультрафиолетовым излучением оптическая плотность полосы при 390 нм уменьшается, а двух остальных полос - увеличивается со временем. Исследовались и другие свойства этих полос, в том числе термическая стабильность. Оказалось, что полосы стабильны до 600°C , при этом

полосы при 360 и 425 нм разрушаются в два этапа, первый этап уменьшения интенсивности полос начинается при 300 °С. Кроме указанных, можно еще выделить нечувствительную полосу C_0 около края собственного поглощения. Для объяснения наблюдаемых явлений приводится зонная схема, показанная на рис.1. Как видно, для объяснения появившихся эффектов следует предположить существование двух типов Y -полос (Y_1 - и Y_2 -центры).

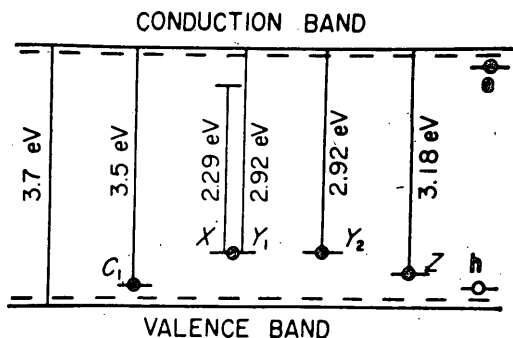


Рис. 1. Зонная схема для объяснения процессов переноса заряда в процессе оптического обесцвечивания окрашенных кристаллов сульфида цинка [4].

Исследования разных оптических и электрических свойств облученных нейтронами и быстрыми электронами кристаллов сульфида цинка в исследовательском коллективе РЦПО продолжаются до настоящего времени. Например, в [5] показано, что облучение электронами вызывает появление примерно таких же полос возбужденного поглощения, как при облучении этих же кристаллов нейтронами. Среди многих свойств изучались также термостимулированный ток [6] и фотопроводимость [7] таких кристаллов. В последнее время эта группа интересовалась также закономерностями возбужденного поглощения в близкой ИК области этих кристаллов*.

* Сообщения членов группы в личных беседах с одним из авторов данной статьи.

Существенным шагом в изучении центров окраски сульфида цинка являются две работы Шнейдера и Рэубера [8, 9]. Эти авторы изучили окрашенный тремя способами сульфид цинка. Основным являлось аддитивное окрашивание, для чего сульфид цинка высокой степени чистоты прогревался в течение нескольких минут в жидком цинке при 1100°C . Окрашенные кристаллы сульфида цинка были получены также при облучении кристаллов быстрыми нейтронами. В этой работе отмечается, что механическое разрушение также способно генерировать центры окраски в сульфиде цинка. Шнейдер и Рэубер установили, что в окрашенном таким образом сульфиде цинка в спектре ЭПР появляется характерная изотропная линия с $g = 2,0034 \pm 0,0005$. Они считают, что этот сигнал ЭПР обусловлен F^+ -центром, т.е. вакансией серы, захватившей один электрон. Основные результаты этой работы представлены на рис. 2.

Шнейдер и Рэубер наблюдали и люминесценцию F^+ -полосы при $0,85 \text{ мкм}$ после возбуждения в полосе $0,365 \text{ мкм}$.

Примерно в это же время центрами окраски начали заниматься и в СССР. Полнее всего об этой работе свидетельствует кандидатская диссертация А.П. Оконеchnикова [10], где установлены основные закономерности образования полос дополнительного поглощения, механизмы образования соответствующих дефектов, их структуры по сигналам спектров ЭПР, а в особенности подробно анализирована кинетика взаимодействия различных дефектов, появившихся в процессе нейтронного облучения кристаллов сульфида цинка. Следует отметить, что авторы подвергли сомнению предположение авторов [8, 9], что полосы при 425 и 540 нм соответствуют полосам поглощения F^+ -центра.

В конце 60-ых годов проблемой F^+ -центров в сульфиде цинка начали заниматься и в Тартуском госуниверситете. Исследовали ЭПР F^+ -центров в различных люминесцирующих кристаллах и порошках сульфида цинка и взаимодействие этих центров с примесными центрами люминофоров. Было установлено, что обработанные прессовкой в несколько тысяч атмосфер кристаллы и люминофоры относительно легко окрашиваются под действием рентгеновского излучения. Эти явления объяснили при помощи околодислокационного механизма генерации F^+ -центров в механически деформированных кристаллах сульфида цинка [11]. Эти, а в особенности данные закономерностей взаимодействия собственных и примесных дефектов и данные о термических стабильностях разных центров подробно описаны в кандидатской диссертации [12].

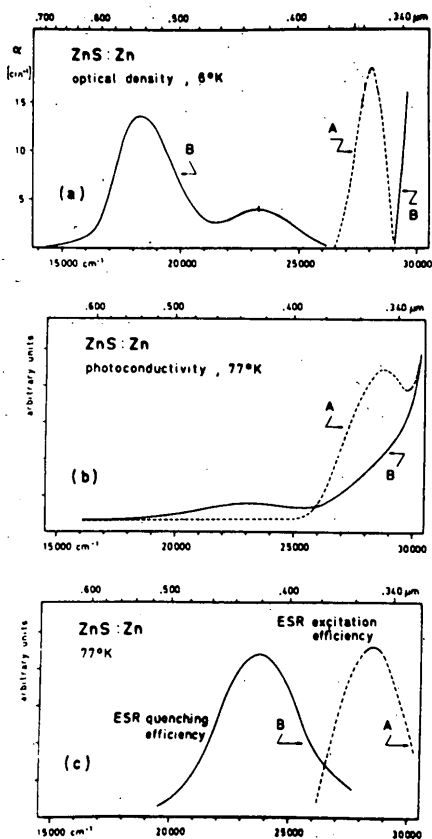


Рис. 2. Оптическая плотность (а), фотопроводимость (с) и изменение сигнала ЭПР под действием света (в) в аддитивно окрашенных кристаллах сульфида цинка. Спектры А наблюдаются после термического отжига или после сильного облучения светом 0,435 мкм, спектры В - после оптического высвечивания в полосе 0,355 мкм [9].

Сотрудники университета Тоттори из Японии включились в изучение F^+ -центров сульфида цинка несколько позже. Они исследовали спектры поглощения и процессы переноса заряда в кристаллах сульфида цинка, облученных быстрыми нейтронами и

прогретыми в парах цинка или серы [13, 14]. Ими установлено, что облучение быстрыми нейтронами и прогрев в парах цинка оказывают одинаковое действие. Прогрев в парах серы вызывает появление других полос фотоувствительности: около края поглощения, при 3,3-2,6, 2,6 и 1,8 эВ. В этих работах подтверждается зонная модель, предложенная в [4].

Следует еще отметить группу работ, проведенных в Таллинском политехническом институте. В этих работах К.П. Лотт подробно исследовал закономерности создания F^+ -центров сульфида цинка и усвоения их термостимулированного поведения при высоких температурах [15].

Интересно заметить, что центры окраски в сульфиде цинка представляли уже с самого начала практический интерес. В 1968 г. был заявлен, а в 1971 г. выдан Английский патент № 125794, в котором предлагается использовать свойство сульфида цинка окрашиваться под действием потока электронов или ультрафиолетового излучения для создания дисплеев экранов [16]. Нами была замечена связь между количеством центров окраски в электролюминофорах с его стабильностью. С целью выяснения закономерностей поведения F^+ -центров в электролюминофорах нами было изучено влияние прессовки на сигнал ЭПР в люминофоре ЭЛ-515 [17].

Следует отметить также, что в систему центров окраски сульфида цинка входит и ряд центров, полосы поглощения которых находятся в инфракрасной области спектра. Свойства этих центров исследованы нами в ряде других работ (см., например, [18, 19]. Так как эти центры явно нельзя связывать с F^+ -центрами, то мы их здесь рассматривать не будем.

О модели F^+ -центра в сульфиде цинка

Айви и Мольво показали [20, 21], что в щелочногалогидных кристаллах расположение в спектре основной полосы поглощения центров окраски определяется постоянной решетки:

$$E_A = Ad^{-n},$$

где E_A - энергия кванта в максимуме основной полосы поглощения центра окраски, d - постоянная решетки, а A и n - постоянные, зависящие от типа центров окраски.

Для основной полосы поглощения F -центра представленную формулу можно написать в виде

$$\lambda_m (\text{\AA}) = 703d^{1,84},$$

где λ_m - длина волны максимума полосы поглощения.

Эта формула хорошо описывает поведение центров окраски не только щелочногалогидных кристаллов, но и многих соединений $AIIBVI$. Если применять последнее соотношение для сульфида цинка, то полосу поглощения F^+ -центра следует искать около 336 нм.

Наиболее коротковолновая светочувствительная полоса, которая в сульфиде цинка обнаружена - это полоса при 355 нм, появляющаяся в аддитивно окрашенных кристаллах сульфида цинка. Исследование поведения магнитного циркулярного дихроизма в этой полосе позволило установить, что полоса при 355 нм с большой вероятностью обусловлена поглощением междуузельными Zn^+ ионами [22]. В более длинноволновой области от 400 до 700 нм магнитного циркулярного дихроизма не наблюдали несмотря на то, что F^+ -центры, полосы поглощения которых находятся, по данным авторов работ [8, 9], при 430 и 540 нм, должны обладать четко выраженным магнитным циркулярным дихроизмом. Этот факт, и то, что, по правилу Айви-Мольво, надо полосу F^+ -центра искать в более коротковолновой области, позволили авторам работы [22] предположить, что полосы 430 и 540 нм обусловлены комплексными центрами.

Однако правило Айви-Мольво не учитывает реальных ионных радиусов кристаллосодержащих ионов. В книге А.М. Стоунхема [23] показано, что, если отношение ионных радиусов $R_-/R_+ < 1,4$, то наблюдается существенное отклонение от правила Айви-Мольво (см. рис. 3). Если это учитывать, то максимум полосы поглощения F^+ -центра сульфида цинка опять следует искать при 420 нм.

Вопрос о том, почему же в таком случае отсутствует в области 400-700 нм магнитный циркулярный дихроизм, по-видимому, решается на базе точного установления расположения основного и возбужденного уровней F^+ -центра в запрещенной зоне и выяснения детальной электронной структуры F^+ -центра. Эти вопросы до сих пор не очень ясны. Например, в противоположность представлениям, приведенным в [4, 8, 9], в книге А.М. Гурвича [24] предложена зонная модель, в которой основной уровень F^+ -центра расположен в верхней части запрещенной зоны.

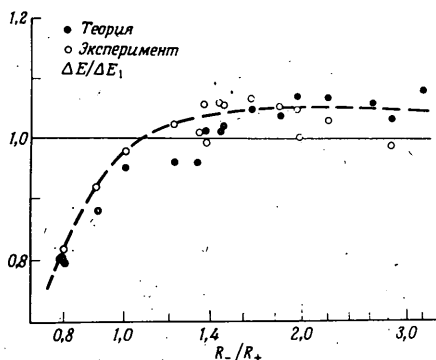


Рис. 3. Энергии F^- -полосы поглощения, отнесенные к энергии, даваемой правилом Айви-Мольво, в зависимости от ионных радиусов Захаряна [23].

В последнее время нам представляет интерес именно внутренняя структура F^+ -центров сульфида цинка и влияние ковалентности на свойства центров окраски. Существенные данные в этой области можно получить, исследовав сверхтонкие взаимодействия методом ЭПР [25, 26].

Надо отметить, что и в последнее время появляются работы, в которых подтверждается существование двух типов F^+ -центров сульфида цинка. Так, в работе [27] показано, что в аддитивно окрашенных кристаллах сульфида цинка существует два типа F^+ -центров, поведение которых резко отличается. F^+ -центры первого типа возбуждаются хорошо светом 365 нм при комнатной температуре. Тот же свет не возбуждает F^+ -центры второго типа. К сожалению, систематическое различие этих двух типов центров еще не проведено. По нашему мнению, такая обстановка может быть вызвана также механизмами компенсации заряда F^+ -центра.

Если сравнивать уровень изученности центров окраски в ионных кристаллах, таких как щелочногалоидные кристаллы, и ионно-ковалентных кристаллах, среди которых большое значение имеет сульфид цинка, то надо констатировать, что центры окраски в последних изучены гораздо слабее. Вообще не имеется данных об их миграции в основном веществе, что особо важ-

но для электролюминесценции. Мало известно и о процессах рождения и агрегации этих центров. По-видимому, именно малая изученность этих вопросов не позволяет в настоящее время понять ряд практически важных процессов в электролюминесценции, особенно в пленочных электролюминофорах.

Литература

1. И.А. Парфианович, Э.Э. Пензина. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск, 1977.
2. Point Defects in Solids. Ed. J.H. Crawford, Jr. and L.M. Slifkin. Vol. 1, New-York-London, 1972.
3. K. Matsuura, I. Tsurumi. - Repts. Faculty of Engineering Tottori University, Japan, 4, 1974, 168-177.
4. T. Seiyama. - J. Phys. Soc. Japan, 23, 1967, 525-536.
5. T. Yoshida, T. Fujino, T. Oka, Y. Shono. - Ann. Report of the Radiation Center of Osaka Prefecture, 2, 1968, 40-44.
6. Y. Shono, T. Yoshida, T. Oka. - Ann. Report of the Radiation Center of Osaka Prefecture, 14, 1973, 37-40.
7. T. Yoshida, T. Fujino, Y. Shono, T. Oka. - Ann. Report of the Radiation Center of Osaka Prefecture, 15, 1974, 51-54.
8. J. Schneider, A. Räuber. - Solid State Comm., 2, 1967, 779-781.
9. K. Leutwein, A. Räuber, J. Schneider. - Solid State Comm., 2, 1967, 783-786.
10. А.П. Оконецников. Взаимодействие между центрами люминесценции и захвата в облученных нейтронами монокристаллах сульфида цинка. Автореф. канд. дисс. Свердловск, 1971.
11. А.Э.-Р. Отс, К.-С.К. Ребане. - ФТТ, 4, 1971, 1219.
12. А.Э.-Р. Отс. Исследование F-центров в сульфиде цинка методом ЭПР. Автореф. канд. дисс. Тарту, 1971.
13. K. Matsuura, I. Tsurumi. - J. Phys. Soc. Japan, 32, 1975, 383-389.
14. K. Matsuura, I. Tsurumi, F. Takeda. - Phys. stat. sol. (a), 28, 1975, 379-385.
15. K.P. Lott. - Phys. stat. sol. (a) 2, 1972, 43-44; K.P. Lott, I.A. Varvas. - Phys. stat. sol. (a), 15, 1973, 51.
16. D.E. Mason. Patent Specification 1257194. London, 1971.

17. A. Ots, K.-S. Rebane. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 412, Тарту, 1977, 8-18.
18. K.-S. Rebane, A. Ots, H. Voolaid. - J. Luminescence, 11, 1975/76, 271-277.
19. K.-С.К. Ребане. Центры захвата и рекомбинационные процессы в ZnS. Автореф. докт. дисс. Тарту, 1972.
20. E. Mollwo. - Nachr. Ges. Wissen., Göttingen, 97, 1931.
21. H. Ivey. - Phys. Rev. 72, 1947, 341.
22. R. Laiho, A. Ots. - phys. stat. sol. (b) 71, 1975, 135.
23. А.М. Стоунхем. Теория дефектов в твердых телах. Т. 2, гл. 15. М., 1978.
24. А.М. Гурвич. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М., 1971.
25. Х. Воолайд, А. Отс, К.-С. Ребане. - В сб.: Физика и химия и технические применения полупроводников A_2B_6 . Киев, 1976, 55.
26. A. Ots, V. Seeman. - In: Magnetic Resonance and Related Phenomena. Berlin-Heidelberg-New-York, 1979, 290.
27. S. Bredikhin, K. Lott, J. Varvas. In: Magnetic Resonance and Related Phenomena. Berlin-Heidelberg-New-York, 1979, 293.

F^+ -CENTRES OF ZnS

A. Ots, K.-S. Rebane

S u m m a r y

This paper is a short review of development of ideas of F^+ -centres in ZnS. It is shown that the interpretation of the absorption band at 430 nm as charge transfer band of F^+ -centres is the most accepted point of view about the nature of that band. But the detailed structure of F^+ -centre is not yet known. This problem can be solved by investigation of hyperfine interactions in additively coloured ZnS crystals by means of ESR spectroscopy.

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И
ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ АДДИТИВНО ОКРАШЕННЫХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ ZnS

А.Э.-Р. Отс, К.Э. Таркпеа

Исследованы монокристаллы ZnS, окрашенные в парах Zn при 1150-1180° в течение 25 мин. Определены параметры центров захвата, обуславливающих термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) с максимумами при 118, 147 и 176 К. Обнаружено, что облучение кристаллов в полосе оптического поглощения $\lambda_m = 540$ нм при азотных температурах эффективно уменьшает ТСЛ во всех максимумах. Высвечивающее действие света объясняется созданием свободных дырок при облучении и рекомбинацией их на центрах захвата, являющихся источниками электронов при ТСЛ.

Хорошо известно [1-3], что в аддитивно окрашенных или облученных быстрыми нейтронами монокристаллах ZnS существует дополнительно ряд полос оптического поглощения ($\lambda_m = 360, 430$ и 540 нм), в которых кристаллы являются фоточувствительными. Установлено [3], что при облучении кристаллов светом в полосах поглощения $\lambda_m = 360$ нм или $\lambda_m = 430$ нм возникает фотопроводимость (ФП), свидетельствующая, вероятнее всего, что облучение светом в указанных полосах поглощения вызывает фотоионизацию (или фототермическую ионизацию) центров, ответственных за поглощение, а возникающие при этом свободные электроны обуславливают ФП. Относительно природы полосы поглощения $\lambda_m = 540$ нм высказано несколько разных гипотез [3-5]. На наш взгляд, важным фактом здесь является отсутствие ФП. Это может быть связано с тем, что при облучении кристалла в этой полосе поглощения с центров окраски освобождаются дырки, фотопроводимость которых в ZnS детектируется с трудом.

Для решения этого вопроса нами исследованы ТСЛ и чувст-

вительность ТСЛ к облучению в полосе поглощения $\lambda_m = 540$ нм. Методом ЭПР исследовано также изменение концентрации Cr^{+} и Fe^{3+} центров при температурах, где регистрировалась ТСЛ.

Объектами исследования служили монокристаллы ZnS , выращенные из расплава под давлением. Кристаллы окрашивались путем нагрева в запаянных кварцевых ампулах в присутствии цинка при температурах 1150–1180°C в течение 25 мин. Перед регистрацией ТСЛ кристаллы были возбуждены излучением линии Hg $\lambda = 365$ нм при температуре 80 К.

В исходных монокристаллах (аддитивное окрашивание еще не осуществлено) наблюдается ТСЛ с максимумом $T_m = 164$ К. Облучение исходных кристаллов в полосе поглощения $\lambda_m = 540$ нм на ТСЛ не действует.

Аддитивное окрашивание кристаллов существенно изменяет характер ТСЛ: максимум при 164 К исчезает, но появляются максимумы при 118, 147 и 176 К (рис. 1). Свет $\lambda = 540$ нм оказывает на все максимумы ТСЛ высвечивающее действие. Из-за малой интенсивности ТСЛ ее точный спектр установить не удалось, можно лишь сказать, что излучение ТСЛ находится в зеленой области спектра.

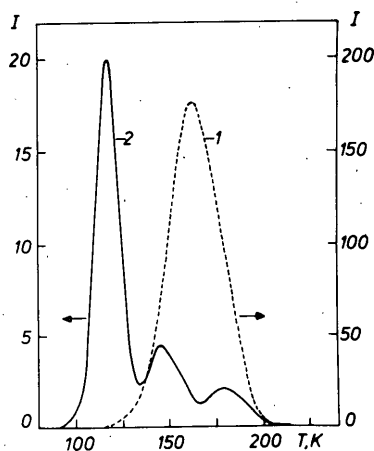


Рис. 1. ТСЛ исходных (1) и окрашенных монокристаллов (2) ZnS . Режим возбуждения кристаллов: $T_0 = 80$ К, лампа СВД-120А, фильтры СЗС-21, УФС-6. Скорость нагрева кристалла $\beta = 0,15$ Кс $^{-1}$.

Анализ кривых ТСЛ осуществлялся по методике, описанной в [6]. При большой вероятности повторных захватов интенсивность ТСЛ $I(T)$ выражается формулой

$$I(T) = n_0^2 P_0 \exp(-E_T/kT),$$

где n_0 - количество электронов, захваченных на центрах данного типа, P_0 - частотный фактор, E_T - энергия термической активации центра, T - температура.

При малой вероятности повторных захватов $I(T)$ задается формулой

$$I(T) = n_0 P_0 \exp(-E_T/kT).$$

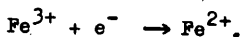
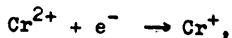
Из этих формул видно, что экспериментальная кривая ТСЛ при большой вероятности повторных захватов спрямляется в координатах $[\ln(I/S^2), 1/T]$, а при малой вероятности повторных захватов - в координатах $[\ln(I/S), 1/T]$. В этих формулах S - площадь под кривой $I(T)$:

$$S = \int_T^\infty I(T) dt.$$

По полученным прямым можно определить E_T и P_0 , оценить вероятность повторных захватов и определить число уровней захвата, участвующих в процессе ТСЛ.

Данные, полученные для исследуемых объектов, представлены в нижеследующей таблице параметров центров захвата, ответственных за ТСЛ.

Чтобы определить, какие заряды освобождаются с центров захвата при ТСЛ, нами исследовалось изменение концентрации парамагнитных Cr^{2+} и Fe^{3+} центров при температурах, где наблюдается ТСЛ. Для этого применялся высокочувствительный ЭПР-спектрометр трехсантиметрового диапазона с криостатом ESR-9. Нагрев кристаллов осуществлялся в импульсном режиме [7]. Было установлено, что во всех процессах ТСЛ в аддитивно окрашенных кристаллах происходит некоторое уменьшение числа Fe^{3+} центров и увеличение числа Cr^{2+} центров. Такое поведение этих центров происходит в результате захвата свободных электронов e^- на ионах Cr^{2+} и Fe^{3+} согласно формулам:



Таблица

T_m , К	Число уровней	E_T , эВ	P_0	Вероятность повторных захватов	Знак про- цесса ТСЛ
164	3	0,14	$1,7 \cdot 10^3$	мала	
		0,19	$6,6 \cdot 10^4$		
		0,39	$9,3 \cdot 10^9$		
118	2	0,11	$8,6 \cdot 10^3$	мала	(-)
		0,23	$7,0 \cdot 10^9$		
147	2	0,19	$3,4 \cdot 10^5$	мала	(-)
		0,29	$1,0 \cdot 10^9$		
176	3	0,18	$1,3 \cdot 10^4$	мала	(-)
		0,34	$5,3 \cdot 10^8$		
		0,44	$1,2 \cdot 10^{11}$		

Таким образом, можно сделать вывод, что при ТСЛ с центров захвата происходит термическое освобождение электронов.

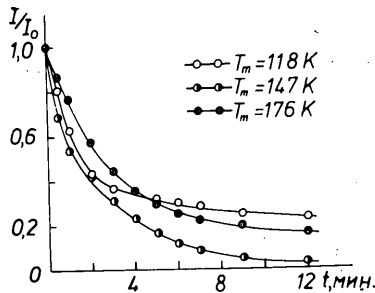


Рис. 2. Зависимость интенсивности ТСЛ от времени облучения кристаллов светом $\lambda = 579$ нм. Режим облучения: $T_0 = 80$ К, лампа СВД-120 А, фильтры СЭС-21, ОС-12.

Для исследования высвечивающего действия света на ТСЛ кристаллы после возбуждения ультрафиолетовым излучением облучались дополнительно излучением линии Hg $\lambda = 579^*$ нм при

* Свет такой длины волны был выбран потому, что полоса $\lambda_m = 540$ нм при более коротких длинах волн перекрывается полосой поглощения $\lambda_m = 430$ нм.

температуре 80 К, а затем измерялась ТСЛ. Зависимость интенсивности ТСЛ от времени облучения показана на рис. 2. Как видно из рисунка, облучение светом одновременно уменьшает интенсивность ТСЛ во всех ее максимумах. Такое высвечивающее действие света на все центры захвата, связанные с ТСЛ, проще всего объясняется следующей схемой переноса зарядов (рис.3). При облучении с глубоких, оптических ($\lambda_{\text{ш}} = 540$ нм) центров освобождаются дырки (1), которые, мигрируя по кристаллу (2), рекомбинируют с электронами (3), локализованными на центрах, ответственных за ТСЛ. Это и приводит к уменьшению интенсивности ТСЛ.

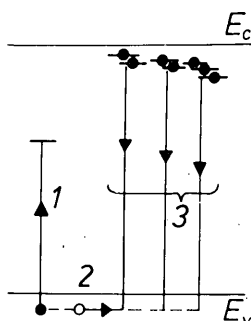


Рис. 3. Схема переноса зарядов при облучении кристаллов светом $\lambda = 579$ нм. 1 - освобождение дырок светом, 2 - миграция дырок в кристалле, 3 - рекомбинация дырок с электронами на центрах захвата.

Литература

1. T.Seiyama. - J. Phys. Soc. Japan, 23, 1967, 525.
2. J.Schneider, A.Räuber. - Solid State Comm., 5, 1967, 779.
3. K.Leutwein, A.Räuber, J.Schneider. - Solid State Comm., 5, 1967, 783.
4. В.М. Лахов, Г.И. Пилипенко. - В сб.: Радиационно-стимулированные явления в твердых телах, вып. I, Свердловск, 1979, 32.
5. R.Laiho, A.Ots. - Phys. stat. sol. (b), 71, 1975, К 135.
6. Ч.Б. Луцик. - Труды ИФА ЭССР, 3, 1955, 7.
7. А.Э. Отс. Исследование F-центров в сульфиде цинка методом ЭПР. Автореф. канд. дисс. Тарту, 1971.

THERMOSTIMULATED LUMINESCENCE AND PHOTSENSITIVITY
OF ADDITIVELY COLOURED ZnS SINGLE CRYSTALS

A. Ots, K. Tarkpea

S u m m a r y

ZnS single crystals annealed at 1150 - 1180 °C in zinc vapour have been investigated by the TSL and EPR methods. Parameters of trapping centres were determined by analysis of the TSL peaks observed at 117, 147 and 176K. The EPR data suggest that the TSL is due to electron processes. Irradiation at low temperatures in an optical absorption band at 540 nm results in bleaching of all the TSL peaks. The effect is ascribed to release of holes from some deep centres and their recombination with electrons localized on the traps.

О ТУННЕЛЬНОМ ЭФФЕКТЕ В ТРЕУГОЛЬНОМ БАРЬЕРЕ С ДЕЛЬТА-ОБРАЗНЫМ ВОЗМУЩЕНИЕМ

Ю.Я. Лембра

Вычислен коэффициент прозрачности треугольного барьера с дельта-образным возмущением. Результат выражается в функциях Эйри. Полученный коэффициент сравнивается с коэффициентом прозрачности треугольного барьера без возмущения.

В данном кратком сообщении мы исследуем одну модель туннелирования, которая может представлять некоторый интерес в связи с изучением гетеропереходов. Для простоты ограничимся рассмотрением одномерного случая, изображенного на рис. 1.

В областях I и IV потенциальная энергия U равняется нулю. Между этими областями потенциальная энергия подчиняется закону:

$$U(x) = U_0 - Fx - C\delta(x-a). \quad (I)$$

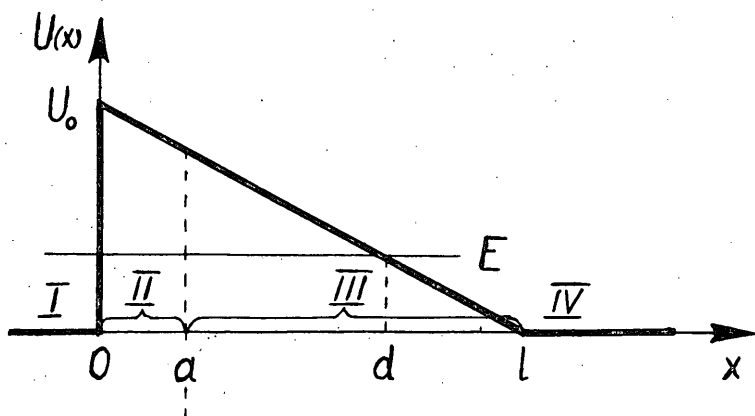


Рис. 1. Треугольный барьер с дельта-образным возмущением

Здесь положительные постоянные U_0 и F характеризуют треугольный барьер, а положительная постоянная C - интенсивность дельта-образного возмущения в точке $x = a$.

Согласно [1, с. 99] удобно ввести безразмерный аргумент по следующему определению:

$$\eta = -\mu \left(x + \frac{E - U_0}{F} \right), \quad (2)$$

где

$$\mu = \left(\frac{2mF}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3)$$

В этих формулах E и m обозначают соответственно энергию и массу туннелирующей частицы.

Подстановкой (2) уравнение Шредингера для треугольного барьера без возмущения приводится к дифференциальному уравнению Эйри

$$\frac{d^2 \psi}{d\eta^2} - \eta \psi = 0. \quad (4)$$

В качестве линейно независимых решений уравнения (4) выберем функции Эйри $U(\eta)$ и $V(\eta)$ в обозначениях [2]*. При $\eta < 0$ эти функции имеют осциллирующий характер. При $\eta > 0$ функция $U(\eta)$ монотонно возрастает, а функция $V(\eta)$ монотонно убывает. Условию $\eta \leq 0$ соответствует на основе формулы (2) условие $x \geq d$ (определение величины d см. на рис. 1).

С учетом вышесказанного, можем волновую функцию в областях I-IV представить следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \psi_I &= e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}, \\ \psi_{II} &= A_2 U(\eta) + B_2 V(\eta), \\ \psi_{III} &= A_3 U(\eta) + B_3 V(\eta), \\ \psi_{IV} &= A_4 e^{ikx}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

* Обозначение U функции Эйри совпадает с обозначением потенциальной энергии. Однако смещение этих величин исключено, так как в дальнейших выкладках у обозначения функции Эйри стоит безразмерный аргумент η .

где, как обычно, введено обозначение

$$k = \frac{(2mE)^{\frac{1}{2}}}{\hbar} . \quad (6)$$

Постоянные A_2, A_3, A_4, B_1, B_2 и B_3 найдем из следующих соображений. Так как на границах областей (I, II) и (III, IV) потенциальная энергия имеет конечный скачок или изменяется непрерывно, то на этих границах волновая функция и ее производная должны быть непрерывными. На границе областей (II, III) волновая функция также должна быть непрерывной. Однако из-за дельта-образного возмущения потенциальной энергии на этой границе производная волновой функции испытывает скачок. С учетом этих соображений получим для нахождения постоянных A_2, A_3, A_4, B_1, B_2 и B_3 следующую систему линейных уравнений

$$\left. \begin{aligned} -B_1 + U_1 A_2 + V_1 B_2 &= 1, \\ ikB_1 - \mu U_1' A_2 - \mu V_1 B_2 &= ik, \\ U_2 A_2 + V_2 B_2 - U_3 A_3 - V_2 B_3 &= 0, \\ (\Omega U_2 + \mu U_2') A_2 + (\Omega V_2 + \mu V_2') B_2 - \mu U_2' A_3 - \mu V_2' B_3 &= 0, \\ U_3 A_3 + V_3 B_3 - A_4 e^{ikl} &= 0, \\ \mu U_3' A_3 + \mu V_3' B_3 - ik A_4 e^{ikl} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

В системе уравнений (7) введены следующие обозначения:

$$\Omega = \frac{2mC}{\hbar^2} , \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} U_j &= U(\eta_j), & V_j &= V(\eta_j) \\ U_j' &= U'(\eta_j), & V_j' &= V'(\eta_j) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$j = 1, 2, 3$.

Здесь штрих обозначает производную по аргументу η . Значения аргументов η_1, η_2 и η_3 соответствуют границам областей (I, II), (II, III) и (III, IV). Согласно формуле (2)

$$\begin{aligned}\eta_1 &= \frac{\mu(U_0 - E)}{F}, \\ \eta_2 &= \mu \left(\frac{U_0 - E}{F} - \alpha \right), \\ \eta_3 &= - \frac{\mu E}{F}.\end{aligned}\tag{10}$$

В дальнейшем нас интересует коэффициент прозрачности T барьера, изображенного на рис. 1. Из формул (5) вытекает для T следующее выражение

$$T = |A_4|^2\tag{11}$$

Таким образом, из системы (7) надо найти только неизвестную A_4 . В этих целях мы используем аналогично [3] матричный метод. В результате простых, но громоздких вычислений получим для коэффициента прозрачности барьера формулу

$$T = 4 \left\{ \left[(1 + r q) G_1 + (1 - r q) H_1 + r^2 K_1 + q^2 L_1 \right]^2 + \left[(1 + r q) G_2 + (1 - r q) H_2 + r^2 K_2 + q^2 L_2 \right]^2 \right\}^{-1}.\tag{12}$$

В формуле (12) использованы следующие сокращения:

$$r = \left(\frac{\Omega}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} U_2, \quad q = \left(\frac{\Omega}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} V_2,\tag{13}$$

$$\begin{aligned}G_1 &= V_1' U_3 - V_1 U_3', & G_2 &= - \left(\zeta V_1 U_3 + \frac{V_1' U_3'}{\zeta} \right); \\ H_1 &= U_1 V_3' - U_1' V_3, & H_2 &= \zeta U_1 V_3 + \frac{U_1' V_3'}{\zeta}; \\ K_1 &= V_1 V_3' - V_1' V_3, & K_2 &= \zeta V_1 V_3 + \frac{V_1' V_3'}{\zeta}; \\ L_1 &= U_1 U_3' - U_1' U_3, & L_2 &= \zeta U_1 U_3 + \frac{U_1' U_3'}{\zeta};\end{aligned}\tag{14}$$

$$\zeta = \frac{K}{\mu}.\tag{15}$$

В заключение сравним полученный результат с коэффициентом прозрачности T_0 в случае отсутствия дельта-образного возмущения. В этом случае надо в формуле (I) положить $C = 0$. Тогда согласно формулам (8) и (13) $p = q = 0$. Следовательно, из (12) получим более простую формулу:

$$T_0 = 4 \left[(G_1 + H_1)^2 + (G_2 + H_2)^2 \right]. \quad (16)$$

Литература

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. 3-е изд. М., 1974.
2. Г.Д. Яковлева. Таблицы функций Эйри и их производных. М., 1969.
3. М. Hirose, M. Morita, Y. Osaka. - Jap. J. Appl. Phys., 16, 1976, 561.

ON TUNNEL EFFECT IN A TRIANGULAR BARRIER WITH DELTA-LIKE PERTURBATION

J.Lembra

S u m m a r y

The transmission coefficient for a triangular barrier with delta-like perturbation ($U = 0$ for $x < 0$ and $x > l$, $U = U_0 - F_x - C \cdot \delta(x-a)$ for $0 < x < l$) is calculated by explicitly solving the Schrödinger equation for a particle encountering the barrier. The result is expressed in terms of Airy functions. The obtained coefficient is compared with the transmission coefficient for the same barrier without perturbation.

Содержание

Ребане К.-С.К. К двадцатилетию Проблемной лаборатории электролюминесценции и полупроводников ТТУ	3
Rebane, K.-S. Twenty Years of Laboratory of Electroluminescence and Semiconductors of Tartu State University. Summary	II
Кюльмоя Т.Х., Тальвисте Э.К. Метод исследования распределения электрического поля в электролюминесцентном конденсаторе	12
Külmoja, T., Talviste, E. A Method for Determining the Electric Field Distribution in an Electroluminescent Capacitor. Summary	23
Ковалев Б.А. Температурное тушение электро-, фото- и рентгенолюминесценции состаренных электролюминофоров	24
Kovalev, B. Temperature Quenching of Electro-, Photo- and X-Ray Luminescence in Aged Phosphors. Summary	30
Ковалев Б.А. Голодко В.И. Влияние влаги на старение цинксульфидных электролюминофоров	31
Kovalev, B., Golodko, V. Influence of Humidity on the Aging of Zinc Sulphide Electroluminescent Phosphors. Summary	41
Кыласов В.А., Серобабин М.Т., Иванова И.М. Механизм потемнения электролюминесцентного слоя	42
Kylasov, V., Serobabin, M., Ivanova, I. The Mechanism of Darkening of an Electroluminescent Layer. Summary	52
Лембра Л.А. О частотной зависимости спектров электролюминесценции	53
Lembra, L. On the Frequency Dependence of Electroluminescence Spectra. Summary	57

Таммик А.А. Новый вариант защитной пленки в электролюминесцентных индикаторах	58
Tammik, A. A New Variety of Protective Layers in Electroluminescent Indicators. Summary	62
Васильченко В.А. Приборы для измерения электрических параметров электролюминесцентных конденсаторов ..	63
Vasilchenko, V. Instruments for Measuring Electrical Parametres of Electroluminescent Capacitors. Summary	68
Матизен Л.Л., Типп Х.Р., Тигане И.Ф., Урбел А.В. Получение гетеропереходов $ZnS:Si$ и изучение их физических свойств.....	70
Matisen, L., Tipp, H., Tigane, I., Urbel, A. Fabrication of Si-ZnS Heterojunctions and Studies of their Physical Properties. Summary	80
Отс А.Э.-Р., Ребане К.-С.К. F^+ -центры в сульфиде цинка	81
Ots, A., Rebane, K.-S. F^+ -Centres of ZnS. Summary ...	90
Отс А.Э.-Р., Таркпеа К. Термостимулированная люминесценция и фоточувствительность аддитивно окрашенных монокристаллов ZnS	91
Ots, A., Tarkpea, K. Thermostimulated Luminescence and Photosensitivity of Additively Coloured ZnS Single Crystals. Summary	96
Лембра Ю.Я. О туннельном эффекте в треугольном барьере с дельта-образным возмущением	97
Lembra, J. On Tunnel Effect in a Triangular Barrier with Delta-Like Perturbation. Summary	101

К ДВАДЦАТИЛЕТИЮ ПРОБЛЕМНОЙ ЛАБОРАТОРИИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТГУ. К.-С.К. Ребане.
Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту, 1980
с. 3 - II.

Дается краткий обзор о деятельности Проблемной лаборатории. В течение первого десятилетия тематика лаборатории была связана с изучением действия инфракрасного излучения на электролюминесценцию, пленочных электролюминофоров и полупроводниковых и люминесцентных свойств фосфоров сульфида цинка. В течение второго десятилетия основной тематикой служила разработка методов получения гетероэпитаксии в сверхвысоком вакууме и изучение причин деградации электролюминофоров. Также развивалось научное приборостроение, в особенности разработка безмасляных сверхвысоковакуумных установок для нужд лаборатории. Приводятся данные о развитии научного потенциала коллектива лаборатории.

Библ. - 24 назв.

УДК 535.376

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ КОНДЕНСАТОРЕ. Т.Х. Кюльмоя, Э.К. Тальвисте. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту, 1980, с. 12 - 23.

Предложена схема измерения, где последовательно с электролюминесцентным конденсатором (ЭЛК) подключен образцовый конденсатор переменной емкости (C_2). Параметры экспериментальных зависимостей приложенного к схеме напряжения от I/C_2 в режиме постоянной яркости ЭЛК (т.н. равнояркостных линий) при различных уровнях возбуждения ЭЛ сравниваются с вычисленными по слоистой модели ЭЛК. В модели наряду с барьерной областью люминофора, содержащей пространственный заряд Q_8^+ учтено образование остаточного поляризационного заряда (ПЗ) величиной ρQ_8^+ . Согласно принятой модели наличие минимума на экспериментальной кривой $C_K(U_K)$ (емкость и напряжение на ЭЛК) свидетельствует о том, что $\rho > 0$, т.е. ПЗ является также положительным. Вместе с тем Q_8^+ растет линейно с U_K ($Q_8^+ = 5 \cdot 10^{-8}$ Кл/см² при $U_K = 100$ В_{эфф.}).

Илл. - 5. Библ. - II назв.

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТУШЕНИЕ ЭЛЕКТРО-, ФОТО- И РЕНТГЕНО-
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СОСТАРЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ. Б.А.
Ковалев. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553.
Тарту, 1980, с. 24 - 30.

Исследована зависимость интенсивности люминесценции от температуры до и после старения электролюминоформа зеленого цвета свечения ЭЛС-510 В.

Установлено, что в процессе эксплуатации увеличивается энергия активации процесса температурного тушения. Раздельное изучение температурных зависимостей электро-, фото- и рентгенолюминесценции позволило установить, что при старении уменьшается вероятность как полевого, так и теплового тушения.

Снижение вероятности тушения объясняется уменьшением напряженности электрического поля (полевое) и концентрации ме-
ди (тепловое) в барьерных областях кристаллов люминофора.
Илл. - 3, библи. - 8 назв.

ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА СТАРЕНИЕ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЭЛЕКТРО-
ЛЮМИНОФОРОВ. Б.А. Ковалев, В.И. Голодко. Учен.зап.
Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту, 1980, с. 31-41.

Рассмотрено изменение яркости электро- и фотолюминесценции, спектров излучения, активного тока и других характеристик при хранении и эксплуатации электролюминофоров и изделий на их основе в условиях повышенной влажности.

Показано, что при длительном хранении при повышенной влажности люминофоров и негерметизированных электролюминесцентных конденсаторов наблюдается адсорбция влаги. Однако она не ухудшает люминесцентные свойства, если люминофоры и конденсаторы перед употреблением подвергать сушке.

Установлено, что в присутствии влаги уменьшение яркости электролюминесценции происходит как в результате потемнения зерен люминофоров, так и ускорения процессов старения. Старение люминофоров в условиях повышенной влажности приводит к относительному росту интенсивности голубого свечения в спектрах излучения электро- и фотолюминесценции.

Обнаружен эффект просветления потемневших состаренных люминофоров. Процесс просветления происходит в результате превращения цинка, выделяющегося на поверхности зерен, в гидроксид цинка.

Проанализированы причины и рассмотрены явления, происходящие при старении в цинксulfидных электролюминофорах.
Илл. - 5. Библ. 12 назв.

УДК 535.376.2.

МЕХАНИЗМ ПОТЕМНЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СЛОЯ.
В.А. Кыласов, М.Т. Серобабин, И.М. Иванова. Учен.
зап. Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту, 1980, с.42 -
52.

Определен характер физико-химических реакций, изменяющих окраску ЭЛ-слоя. Установлено, что основным продуктом, вызывающим потемнение ЭЛ-слоя, является металлический цинк, образующийся при восстановлении ионов Zn^{2+} электронами, возникающих под действием электрического поля или УФ-участка спектра электролюминесценций. Донорами электронов также могут служить сульфид-ионы, в результате восстановления которых выделяется аморфная сера.

На основе сопоставления расчета оптических характеристик ЭЛ-слоя при потемнении и данных количественного анализа приводится механизм потемнения ЭЛ-слоев при одновременном воздействии на них влаги и электрического поля.

Илл. - 5. Библ. - 6 назв.

УДК 535.376.

О ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ. Л.А. Лембра. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту, 1980, с. 53 - 57.

Исследованы зависимости положения максимума спектра излучения электролюминофоров $ZnS-Si$, Al , $NaCl$ от частоты возбуждающего напряжения. Обнаружено, что наибольшие изменения положения полосы излучения наблюдаются при низких частотах возбуждения (0,2-2 кГц). При дальнейшем увеличении частоты смещение максимума замедляется. Для ЭЛК с зеленым свечением положение максимума спектра излучения в области частот 10-20 кГц больше не изменяется.

Илл. - 2. Библ. - 5 назв.

НОВЫЙ ВАРИАНТ ЗАЩИТНОЙ ПЛЕНКИ В ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕС-
ЦЕНТНЫХ ИНДИКАТОРАХ. А.А. Таммик. Учен. зап. Тар-
туск. ун-та, вып. 533. Тарту 1980, с. 58 - 62.

Разработан способ изготовления диэлектрической защитной тонкой пленки реактивным катодным распылением толщиной 1,5 мкм прямо на токопроводящий слой. С этим отпадает необходимость нанесения защитного слоя (20 мкм) из лака и наполнителя на электролюминофорный слой.

Оптическое пропускание токопроводящего стекла около 96%, а с защитным слоем из окиси титана - 81-82% и из окиси тантала - 82-83%.

Изготовлены электролюминесцентные индикаторы (ЭЛИ) из электролюминофора ЭЛ-516 с диэлектрическими защитными слоями и измерены их вольт-яркостные характеристики.

При использовании связующего с большей диэлектрической проницаемостью (ВС-530) на увеличение яркости ЭЛИ особенно влияет значение ϵ защитного слоя. Большой вклад в увеличение яркости дает и уменьшение толщины ЭЛИ.

При возбуждающем напряжении 50 В, 100 Гц можно получить яркость 30-35 кд/м² со связующим ВС-530 и диэлектрическим защитным слоем из TiO_2 .

Илл. - 2. Библ. - 6 назв.

УДК 535.376:537.39

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ. В.П. Василь-
ченко. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту,
1980, с. 63 - 69.

В работе описаны приборы и методики измерения параметров электролюминесцентных конденсаторов - значений резистора и емкости двухэлементной эквивалентной схемы, кинетики проводимости конденсатора при его возбуждении, а также величины пробивного напряжения.

Параметры эквивалентной схемы ЭЛК измеряются в рабочем режиме возбуждения непосредственным измерением проходящего тока. Кинетика проводимости ЭЛК прослеживается при помощи вспомогательного высокочастотного напряжения.

Илл. - 4. Библ. - 1 назв.

УДК 53.05/08:621.383

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ Si-ZnS И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ. Л.Л. Матизен, Х.Р. Типп, И.Ф. Тигане, А.В. Урбел. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту, 1980, с. 70 - 80.

Создана безмасляная сверхвысоковакуумная установка для синтеза гетероэпитаксиальных структур Si-ZnS . Исследованы структурные, электрические и оптические свойства полученных гетеропереходов. Установлена возможность эпитаксиального роста пленок ZnS на кремнии.

Илл. 6. Библ. - 9 назв.

УДК 548.571

F^+ -ЦЕНТРЫ В СУЛЬФИДЕ ЦИНКА. А.Э.-Р. Отс, К.-С.К. Ребане. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту, 1980, с. 81 - 90.

Дается обзор о развитии исследований F^+ -центров в сульфиде цинка. Показано, что в настоящее время с большой вероятностью можно принимать, что полосы поглощения около 430 нм соответствуют переносу заряда в F^+ -центрах. Отмечается, что для выяснения детальной структуры F^+ -центров необходимо исследовать эффекты сверхтонкого взаимодействия при помощи ЭПР.

Илл. - 3. Библ. - 27 назв.

УДК 535.37.377:535.343.2

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОЧУВСТВИ-
ТЕЛЬНОСТЬ АДДИТИВНО ОКРАШЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ZnS .
А. Отс, К. Таркпеа. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып.
553. Тарту, 1980, с. 91 - 96.

Исследованы монокристаллы ZnS , окрашенные в парах Zn при $1150-1180^{\circ}$ в течение 25 мин. Определены параметры цент-
ров захвата, обуславливающих термостимулированную люминес-
ценцию (ТСЛ) с максимумами при 118, 147 и 176 К. Обнаружено,
что облучение кристаллов в полосе оптического поглощения $\lambda_m =$
 $= 540$ нм при азотных температурах эффективно уменьшает ТСЛ
во всех максимумах. Высвечивающее действие света объясняется
созданием свободных дырок при облучении и рекомбинацией их
на центрах захвата, являющихся источниками электронов при
ТСЛ.

Илл. - 3. Библ. - 7 назв.

УДК 621.382.

О ТУННЕЛЬНОМ ЭФФЕКТЕ В ТРЕУГОЛЬНОМ БАРЬЕРЕ С ДЕЛЬ-
ТА-ОБРАЗНЫМ ВОЗМУЩЕНИЕМ. Ю.Я. Лембра. Учен. зап.
Тартуского ун-та, вып. 553. Тарту, 1980, с. 97-101.

Вычислен коэффициент прозрачности треугольного барьера с
дельта-образным возмущением. Результат выражается в функциях
Эйри. Полученный коэффициент сравнивается с коэффициентом
прозрачности треугольного барьера без возмущения.

Илл. - 1. Библ. - 3 назв.

Ученые записки Тартуского государственного университета.
Выпуск 553.
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ СТРУКТУРЫ.
Труды по электролюминесценции IX.
На русском языке.
Резюме на английском языке.
Тартуский государственный университет.
ЭССР, 202 400, г. Тарту, ул. Пийкооли, 18.
Ответственный редактор Ю. Пылдвере.
Корректоры И. Пауска, К. Тигене.
Подписано к печати 12.12.1980.
МВ 09473.
Формат 30x45/4.
Бумага писчая.
Машинопись. Ротапринт.
Учетно-издательских листов 6,18.
Печатных листов 7,5.
Тираж 500.
Заказ № 1376.
Цена 90 коп.
Типография ТГУ, ЭССР, 202400, Тарту, ул. Пялсона, 14.