

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI  
TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

779

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И  
ПЕКТОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ  
СИСТЕМ

Труды по электролюминесценции

TARTU  1987

KONTROLLEKSEMPLAR

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED  
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS  
ALUSTATUD 1893.a. VIINIK 779 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.г

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И  
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ  
СИСТЕМ

Труды по электролюминесценции

ТАРТУ 1987

Редакционная коллегия: К.-С.К. Ребане (председатель),  
У.Х. Ньям, А.К. Аяда

Ответственный редактор Т. Битова

Ученые записки Тартуского государственного университета.  
Выпуск 779.  
МЕСТА ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И  
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СИСТЕМ.  
Труды по электролюминесценции.  
На русском языке.  
Резюме на английском языке.  
Тартуский государственный университет,  
3009, 202400, г.Тарту, ул.Вяиксели, 18.  
Ответственный редактор Т. Битова.  
Корректоры Л. Сикспринко, А. Луягас.  
Подписано к печати 24.06.1987.  
МВ 05943.  
Формат 60x90/16.  
Бумага писчая.  
Машинопись. Роталпринт.  
Учотно-издательских листов 9,18. Печатных листов 10,5.  
Тираж 500.  
Заказ № 550.  
Цена 1 руб. 40 коп.  
Типография ТГУ, СССР, 202400, г.Тарту, ул.Тягги, 78.  
2 - 3

## СОДЕРЖАНИЕ

<p>М.В. Фок, Е.Д. Львова. Влияние эффекта переброса на зависимость интенсивности электролюминесценции от напряжения .....</p>	6
<p>M.V. Fok, E.J. Lvova. The influence of jump effect on the dependence of electroluminescence intensity on voltage. Summary .....</p>	21
<p>В.П. Васильченко, Л.Л. Матисен, М.А. Войханский. Изучение процессов переноса заряда в электролюми- несцирующих структурах на основе ZnS .....</p>	22
<p>V.P. Vasilchenko, L.L. Matisen, M.A. Voiyhanski. In- vestigation of the charge transfer processes in ZnS-based electroluminescent structures. Summa- ry .....</p>	31
<p>В.П. Васильченко, Л.Л. Матисен, М.А. Войханский. Том- коплечные электролюминесцентные конденсаторы при импульсном возбуждении .....</p>	32
<p>V.P. Vasilchenko, L.L. Matisen, M.A. Voiyhanski. Thin- film electroluminescent capacitors under pulsed excitation. Summary .....</p>	49
<p>В.Е. Родионов, Д.А. Цыркунов, В.М. Шарый. Влияние температуры отжига на сдвиг вольт-яркостных характеристик тонкоплечных электролюми- несцентных структур на основе ZnS (Mn) в про- цессе работы .....</p>	50
<p>В.Е. Rodionov, D.A. Cirkunov, V.M. Chari. The influen- ce of thermal treatment temperature on the bright- nessvoltage characteristics shift of ZnS:Mn thin- film electroluminescent (ACTREL) structures. Sum- mary .....</p>	60
<p>А.И. Дяденко, Я.Ф. Комонец, М.Я. Рахлин, В.Е. Родио- нов. Исследование свойств тонких пленок ZnS, полученных осаждением из пара хелатных металло- органических соединений (МОС) .....</p>	61
<p>A.I. Dyadenko, Ya.F. Kononets, M.Ya. Rahlin, V.Ye. Ro- dionov. Investigation of the characteristics of ZnS thin films produced by vapour deposition from chelate МОС. Summary .....</p>	70

Л.Д. Матисен, Э.К. Тальвисте, А.-А.А. Таммик. Электролюминесценция ZnS -электролюминоформа с суперионным проводником .....	71
L.D. Matisen, E.K. Talviste, A.-A.A. Tammik. Electroluminescence of superionic - coated zink sulphide phosphors. Summary .....	75
И.Ф. Тигане. О микроструктуре электролюминесцентного слоя ZnS:Mn, заключенного между слоями $Y_2O_3$ ...	76
I.F. Tigane. On the microstructure of electroluminescent layer ZnS:Mn, fixed between layers $Y_2O_3$ . Summary .....	80
К.Э. Таркпеа, А.Э.-Р. Отс. Оптическое поглощение F - и F <sup>+</sup> -центров в монокристаллах ZnS .....	81
K. Tarkpea, A. Ots. Optical absorption of the F - and F <sup>+</sup> centers in ZnS single crystals. Summary .....	95
И.В. Яек. О природе длинноволнового края непрямого фундаментального поглощения сульфидов кальция и стронция .....	96
I.V. Jaek. On the lonwave edge of indirect fundamental absorption in calcium and strontium sulphides ...	100
К.В. Реало, И.В. Яек. Люминесцентные свойства монокристаллов CaS . .....	101
K.V. Realo, I.V. Jaek. Luminescence properties of CaS single crystals. Summary .....	113
Х.-Л.Р. Типп, Я.Фриденгал, К.Р. Хансен. Рентгенографическое определение линейного коэффициента расширения AlSb.....	114
H.R. Tipp, J. Friedenthal, K. Hansen. Determing the thermal expansion coefficient of AlSb. Summary ..	120
Д.Я. Лембра. Фотометрический квазипотенциал в теории вакуумного нанесения пленок .....	121
J. Lembra. Photometric quasipotential in the theory of vacuum deposition of layers. Summary .....	126
Д.Я. Лембра, У.Э. Кальюлайд. К теории вакуумного нанесения пленки на вращающийся цилиндр .....	127
J. Lembra, U. Kaljulaid. On the theory of vacuum deposition of layer on the rotating cylindrical substrate. Summary .....	136

Л.И. Кромонов, А.-А.А. Тамшик. Тонкопленочный термо-преобразователь .....	I37
L.I. Kromonov, A.-A.A. Tamshik. Thin-film thermocondenser. Summary .....	I42
А.С. Беляков, Г.Ф., Т Julien, А.-А.А. Тамшик, В.Л. Хаськович. Матричный экран на основе тонкопленочной электролюминесценции переменного тока .....	I43
A.S. Belyakov, G.F. Tjulenev, A.-A.A. Tamshik, V.L. Haskovitch. Matrix screen on the basis of AC thin-film electroluminescence. ....	I46
Ф.В. Сорокин, В.И. Овчинников. Состояние и перспективы развития и применения электролюминесцентных индикаторных устройств .....	I47
F.V. Sorokin, V.I. Ovtshinnikov. The condition, development perspectives and application of electroluminescent indicator structures.....	I49

## ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ПЕРЕБРОСА НА ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОТ НАПРЯЖЕНИЯ

М.В. Фок, Е.Д. Львова

На примере кристаллов  $ZnS-Cu$ ,  $Tm$  обнаружено проявление эффекта переброса и его влияние на зависимость электролюминесценции от напряжения.

Для возбуждения предпробойной электролюминесценции необходимо, чтобы под действием электрического поля в образце могли возникать электроны с энергией, не меньшей нескольких электронвольт, ибо иначе ее попросту не хватит для возбуждения и, тем более, ионизации центров свечения. У многих соединений ширина нижней зоны проводимости того же порядка. Это значит, что электроны, способные возбуждать центры свечения, находятся вблизи края зоны Бриллюэна, где энергетические зоны, как правило, анизотропны, а закон дисперсии не описывается параболой, пригодной для тепловых энергий.

Возникает вопрос, как все это сказывается на взаимодействии электронов с фононами в верхней половине зоны проводимости. Рассмотрим его сперва качественно. Наиболее важны два обстоятельства. Во-первых, из-за небольшой величины энергии фононов (несколько сотых электронвольта) электрон, имеющий энергию свыше электронвольта, уже практически не меняет своей энергии при поглощении или испускании фонона, а меняет лишь свой импульс, т.е. остается практически в пределах одной изоэнергетической поверхности или переходит на другую, ей симметричную. Во-вторых, так как импульс фонона тоже ограничен, он не может превосходить удвоенный импульс электрона или хотя бы достигать его. Поэтому электроны при рассеивании мало меняют направление своего импульса и уж во всяком случае не меняют его на противоположное. Оба эти обстоятельства способствуют приобретению энергии электроном в поле, первое — благодаря сужению спектра фононов, которые вообще могут взаимодействовать с электронами, а второе — из-за того, что

при таком взаимодействии уменьшается вероятность рассеяния назад, в результате которого электрон начинает двигаться против сил, действующих со стороны электрического поля, и отдает ему накопленную энергию.

Но существует еще и третье обстоятельство — эффект переброса, который, хотя и не связан непосредственно с электрон-фононным взаимодействием, но в какой-то мере восполняет отмеченное выше уменьшение вероятности рассеяния назад при взаимодействии электронов с фононами решетки и тем самым препятствует приобретению энергии электроном. В кинетическом плане главное отличие переброса от рассеяния заключается в том, что переброс происходит не в случайный момент времени, а в тот момент, когда импульс электрона достигает определенного значения. Влияние всех этих обстоятельств на поведение электронов в зоне проводимости сульфиды цинка при приложении электрического поля рассматривалось в работе [1]. В ней, однако, распределение электронов по энергиям почти не исследовалось, а было лишь показано, что вблизи края зоны Бриллюэна длина свободного пробега электрона в гексагональном сульфиде цинка растет быстрее, чем пропорционально квадрату энергии электрона, и что вследствие этого предпробойная электролюминесценция может возникать даже в полях порядка  $10^3$  В/см (из прежних расчетов, основанных на предположении о параболичности и изотропии зоны проводимости, следовало, что для этого нужно по крайней мере  $10^5$  В/см, ибо длина свободного пробега электрона растет всего лишь пропорционально первой степени его энергии).

В настоящей работе предпринята попытка более подробно исследовать распределение по энергии электронов, участвующих в предпробойной электролюминесценции сульфиды цинка. При этом мы исходили из следующих соображений. Понятие средней длины свободного пробега электрона при таких энергиях плохо отражает суть дела, ибо в конечном счете оно основано на понятии эффективной массы; которая в рассматриваемых условиях зависит не только от величины импульса электрона, но и от его направления. Теряет простой физический смысл и понятие величины смещения электрона. Соответственно теряет смысл и утверждение, что прирост энергии электрона в поле пропорционален его смещению. Вместо них лучше воспользоваться понятиями импульса электрона и вероятности рассеяния (за единицу времени), смысл которых не зависит от того, находится ли электрон в вакууме или в кристаллической решетке. Энергию же

электрона всегда можно найти, зная его импульс и воспользовавшись законом дисперсии.

Из закона сохранения импульса следует, что в постоянном электрическом поле импульс электрона между рассеяниями растет с течением времени линейно. При этом прирост импульса пропорционален напряженности электрического поля и параллелен его направлению, а перпендикулярная полю составляющая импульса под действием поля не меняется. Отсюда следует, что если изоэнергетические поверхности распадаются на долины и поле направлено вдоль оси одной из них, а набравший 1-2 эВ электрон имеет значительную составляющую импульса, перпендикулярную полю, то он в конце концов испытывает эффект переброса и вовсе не попадает в соответствующую большим энергиям узкую часть долины, если только рассеяние на подходящем фоне не поможет ему избавиться от излишнего поперечного импульса (рис. 1). Так как изменение импульса электрона пропорционально полю, он тем быстрее достигает края зоны Бриллюэна, чем сильнее действующее на него поле. Поэтому усиление может уменьшить его шансы испытать рассеяние, благоприятное для попадания в середину долины. Это значит, что с ростом напряженности поля доля электронов с высокой энергией может начать уменьшаться. Однако, чтобы сказать, будет ли это происходить в действительности в том или ином случае, необходима количественная оценка, опирающаяся на численные характеристики данной структуры кристалла. Основываясь на качественных соображениях, можно лишь сказать, что ожидаемому эффекту способствует распадение изоэнергетических поверхностей на отдельные долины, сужающиеся при увеличении энергии электрона.

Зная структуру зоны проводимости, можно вычислить зависимость от напряженности электрического поля высокоэнергетического крыла функции распределения электронов по энергиям. Возникновение долин начинается с того, что изоэнергетические поверхности при некоторой энергии становятся как бы гофрированными. При дальнейшем росте энергии выступы на них растут и, наконец, при энергии  $E_0$  в отдельных точках достигают границы зоны Бриллюэна, а при  $E'_0 > E_0$  долины становятся полностью независимыми. В дальнейшем мы для простоты положим  $E'_0 > E_0$  и ограничимся наиболее благоприятным для электролюминесценции случаем, когда электрическое поле параллельно оси одной из долин. (Случай этот удобен еще и тем, что при некоторых не очень существенных предположениях вычисления

можно довести до конца аналитически.) Будем рассматривать поведение электронов, принадлежащих только одной этой долине. Строго говоря, для этого нужно знать распределение фононов по импульсам, однако мы будем считать его  $\Pi$ -образным с несколько размытыми границами. Точнее, предположим, что в результате рассеяния электрон может с одинаковой вероятностью перейти в любую точку той изоэнергетической поверхности в "своей" долине, на которой она находится, и не может попасть на соответствующую той же энергии поверхность в другой долине. Тогда вероятность рассеяния (за единицу времени) будет пропорциональна площади изоэнергетической поверхности в пространстве импульсов  $\dot{S}(E)$ , где  $E$  - энергия электрона:

$$\dot{w}_{\text{расс.}} = \alpha \dot{S}(E), \quad (1)$$

где  $\alpha = \text{const.}$

Введем цилиндрическую систему координат в импульсном пространстве, направив ее ось параллельно оси долины. Обозначим составляющую импульса электрона в этом направлении через  $k$ , в перпендикулярном направлении - через  $r$  и азимутальный угол - через  $\varphi$ . Так как ось  $k$  параллельна направлению электрического поля, в этой системе координат поле изменяет только составляющую  $k$  и притом линейно со временем, т.е.

$$k = k_0 + q \varepsilon t, \quad (2)$$

где  $q$  - заряд электрона, а  $\varepsilon$  - напряженность электрического поля. Если записать уравнение изоэнергетической поверхности в виде

$$r = f(k, \varphi, E), \quad (3)$$

то вероятность рассеяния электрона будет равна:

$$\dot{w}_{\text{расс.}} = \alpha \int_0^{2\pi} \int_{k_0}^{k_{\text{макс.}}(\varphi, E)} f(k, \varphi, E) dk d\varphi, \quad (4)$$

где  $k_{\text{макс.}}(\varphi, E)$  - значение  $k$ , отвечающее энергии  $E$  и азимутальному углу  $\varphi$  на границе зоны Бриллюэна. (Зависимость

$k_{\text{макс.}}$  от  $\varphi$  и  $E$  связана с тем, что граница зоны Бриллюэна, вообще говоря, не перпендикулярна оси долины.) Величину  $k_{\text{макс.}}(\varphi, E)$  можно найти, решив совместно уравнение (I) и уравнение границы зоны Бриллюэна, которое можно записать в виде

$$k = k_{\text{Br}}(\nu, \varphi). \quad (5)$$

Для электролюминесценции, однако, благоприятно не любое рассеяние, а лишь то, в результате которого значение  $\nu$  оказывается лежащим в тех пределах, в которых лежит изоэнергетическая поверхность, отвечающая необходимой для возбуждения энергии  $E_H$ . Если зависимость  $\varphi(k)$  монотонна, то это условие принимает вид:

$$\nu \leq \nu_H = \varphi[k_{\text{макс}}(\varphi, E_H), \varphi, E_H]. \quad (6)$$

Зная зависимость  $\nu_H(\varphi, E_H)$ , можно вычислить площадь  $S(E_H, E)$  той части изоэнергетической поверхности (соответствующей энергии  $E$ ), для которой  $\nu < \nu_H$ . Умножив ее на  $\alpha$ , получим вероятность благоприятного рассеяния

$$w_{\text{бл.р.}}(E_H, E) = \alpha S(E_H, E), \quad (7)$$

отнесенную также к единице времени.

Вычислим теперь, какая доля электронов, достигших энергии  $E$ , сможет достигнуть также и энергии  $E_H$ . Эта доля зависит от начальных значений  $\nu$  и  $\varphi$ . Если  $\nu < \nu_H$ , то электрон может достигнуть энергии  $E_H$ , и не испытав ни одного рассеяния. Если известен начальный импульс  $k_0$ , то по формуле (2) легко вычислить необходимое для этого время  $t_H$ :

$$t_H = \frac{k(E_H, \nu, \varphi) - k_0}{qE}, \quad (8)$$

где  $k(E_H, \nu, \varphi)$  — найденное из уравнения (3) значение  $k$ , отвечающее заданным значениям  $\nu$ ,  $\varphi$  и  $E_H$ . Вероятность (безразмерная) того, что за время  $t_H$  не произойдет ни одного рассеяния, равна

$$W_{\text{своб.}} = \exp \left\{ - \int_0^{t_n} w_{\text{расс.}} [E(t)] dt \right\}, \quad (9)$$

и при наших предположениях относительно формы изоэнергетических поверхностей не зависит ни от  $\nu$ , ни от  $\varphi$ .

Чтобы вычислить, какая часть  $N_{\text{св.}}$  электронов с энергией  $E_0$  достигнет энергии  $E$ , не испытав рассеяния, нужно знать распределение электронов по радиальным составляющим импульса  $\nu$ , которое определяется рассеянием электронов на фононах и заряженных примесях в области меньших энергий. Будем считать его  $\Pi$ -образным с границами при

$$\nu = \nu_{\text{пр.}} = \nu_n(\varphi, E_0), \quad (10)$$

Тогда число электронов с энергией  $E_0$ , которые имеют  $\nu < \nu_n$ , будет пропорционально  $\int_0^{2\pi} \nu_n^2(\varphi) d\varphi$ , а

$$N_{\text{св.}}(E_n) = \frac{\int_0^{2\pi} \nu_n^2(\varphi) d\varphi}{\int_0^{2\pi} \nu_{\text{пр.}}^2(\varphi) d\varphi} \cdot \exp \left\{ - \int_0^{t_n} w_{\text{расс.}} [E(t)] dt \right\}, \quad (11)$$

где  $t_n$  определяется по формуле (8) при условии, что  $k_0, E_0, \nu$  и  $\varphi$  связаны соотношением (3).

Вычислим теперь долю электронов, достигающих энергии  $E_n$  после однократного благоприятного рассеяния. Если рассеяние произошло, то совершенно неважно, лежал ли импульс электрона до рассеяния в пределах, заданных неравенством (6), или находился вне этих пределов. Важно лишь, чтобы он попал в них после рассеяния. Вероятность  $dW(E_n)$  того, что это рассеяние произойдет именно в интервале времени от  $t$  до  $t+dt$ , равна произведению безразмерных вероятностей трех независимых событий: того, что в интервале от 0 до  $t$  рассеяния не было, вероятности  $w_{\text{сл.р.}}(E_n, E_0)dt$  того, что оно произошло в течение указанного интервала и, наконец, вероятности того, что дальше вплоть до  $t_n$  рассеяния больше не было. Первая и третья вероятности равны соответственно:

$$w_1 = \exp \left\{ - \int_0^t w_{\text{расс.}} [E(t)] dt \right\} \quad (12)$$

и

$$w_3 = \exp \left\{ - \int_t^{t_n} w_{\text{расс.}} [E'(t)] dt \right\}. \quad (13)$$

Вообще говоря,  $E(t)$  и  $E'(t)$  — разные функции времени, ибо до и после рассеяния электрон движется в пространстве импульсов по разным, хотя и параллельным прямым. Однако, если считать, что после разделения на долины изоэнергетические поверхности перестали изменять свою форму и их зависимость от  $E$  выражается лишь в сдвиге вдоль оси  $k$ , то различием между  $E(t)$  и  $E'(t)$  можно пренебречь. Тогда и  $t_n$  можно считать независимым от того, как именно изменился импульс электрона, лишь бы после рассеяния он оказался в области, благоприятной для достижения энергии  $E_n$ , т.е. выполнялось соотношение (6). При этом предположении выражение для вероятности благоприятного рассеяния  $w_{\delta \lambda, p}$  также упрощается, ибо она перестает зависеть от того, какую энергию имел электрон в момент рассеяния. Это сильно упрощает вычисления, ибо после перемножения этих вероятностей получается:

$$dW(E_n) = w_{\delta \lambda, p}(E_n) \cdot w_{\text{своб.}} dt. \quad (14)$$

Откуда

$$W(E_n) = w_{\delta \lambda, p}(E_n) \cdot w_{\text{своб.}} \cdot t_n. \quad (15)$$

так как в силу независимости функций от времени интегрирование по  $dt$  сводится просто к умножению на  $t_n$ .

Испытать благоприятное рассеяние может любой электрон, достигший энергии  $E_0$ . Поэтому  $w(E_n)$  указывает, какая часть из них достигает  $E_n$ , рассеявшись один раз. Прибавив к ней ту часть, которая достигает  $E_n$  без рассеяния, мы учтем все электроны, достигающие  $E_n$ , ибо предполагается, что поле достаточно сильно, чтобы дву- и многократным рассеянием в этом интервале энергий можно было пренебречь.

Итак, согласно (11) и (15),

$$N_{\text{полн.}}(E_H) = N_{\text{своб.}}(E_H) + W(E_H) = \left[ \frac{\int_0^{2\pi} v_H^2(\varphi) d\varphi}{\int_0^{2\pi} v_{\text{пр}}^2(\varphi) d\varphi} + t_H w_{\text{дл.р.}}(E_H) \right] w_{\text{своб.}} \quad (16)$$

От напряженности электрического поля  $\mathcal{E}$  здесь зависит  $t_H$ , согласно (8), и  $w_{\text{своб.}}$  — через зависимость  $E(t)$ , задаваемую законом дисперсии для электронов (в направлении оси  $k$ ). Предположение о независимости формы изоэнергетических поверхностей от  $E$  позволяет перейти в (9) от интегрирования по  $dt$  к интегрированию по  $dk$ , в результате чего, согласно (2), перед интегралом появляется множитель

$$\beta = \frac{1}{q\mathcal{E}} \quad (17)$$

Смножитель  $\beta$  стоит и в выражении (8) для  $t_H$ , причем, согласно тому же предположению,  $t_H$  не зависит от  $\nu$  и  $\varphi$ . Остается только зависимость от  $E_H$ , и выражение (16) можно записать в виде

$$N_{\text{полн.}}(E_H) = \left[ A(E_H) + \beta B(E_H) \right] \cdot e^{-\beta C(E_0)} \quad (18)$$

где

$$A = \frac{\int_0^{2\pi} v_H^2(\varphi) d\varphi}{\int_0^{2\pi} v_{\text{пр}}^2(\varphi) d\varphi} \quad (19)$$

$$B = \alpha S(E_H) \cdot \Delta k \quad (20)$$

$$C = \alpha \int_{k_0}^{k_{\text{макс}}(\varphi, E_0)} S[E(k)] dk \quad (21)$$

$E_0$  и  $K_0$  — энергия, при которой долины обособляются друг от друга, и импульс, соответствующий пересечению этой изоэнергетической поверхности с осью долины. Все функции здесь известны, если известна структура зоны проводимости, причем

$$\beta C(E_0) < 1, \quad (22)$$

ибо рассматривается случай, когда вероятность двух- и более кратного рассеяния мала.

Чтобы исследовать зависимость  $N_{\text{полн.}}$  от напряженности поля  $\varepsilon$ , достаточно продифференцировать (18) по  $\rho$ , так как всегда

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} < 0. \quad (23)$$

Продифференцировав (18), получим:

$$\frac{dN_{\text{полн.}}(E)}{d\rho} = \left[ B(E_n)(1 - \beta C) - A(E_n)C \right] \cdot e^{-\beta C}. \quad (24)$$

В силу неравенства (23) первое слагаемое в квадратных скобках растет при увеличении поля. Второе же от него не зависит. Поэтому, если

$$B(E_n) > A(E_n)C, \quad (25)$$

то при достаточно больших  $\varepsilon$  обязательно будет

$$\frac{dN_{\text{полн.}}(E_n)}{d\rho} > 0, \quad (26)$$

т.е.  $N_{\text{полн.}}$  уменьшается с ростом напряженности электрического поля.

Найти необходимое и достаточное условие выполнения неравенства (25) затруднительно. Отметим только, что это неравенство выполняется для гексагонального кристалла, у которого разделение долины начинается не раньше середины зоны проводимости, а изоэнергетические поверхности имеют форму

либо конусов, либо параболомедов вращения или же параболических цилиндров, оси которых перпендикулярны оси шестого порядка.

Шесть долин, расположенных подобным образом, имеет гексагональный сульфид цинка. Изовнергетические поверхности по форме можно считать параболическими цилиндрами вскоре после разделения на долины, а с ростом энергии они приближаются к параболоидам. Поэтому гексагональный сульфид цинка представляет собой удобный объект для проверки того предсказания теории, что доля электронов с высокой энергией может начать уменьшаться с ростом поля.

Для исследований лучше всего использовать ионы, которые служат активаторами люминесценции и могут возбуждаться электронным ударом, причем дают несколько полос, возникающих при переходах электронов с разных возбужденных уровней, например, ионы редкоземельных элементов. В качестве такого активатора для кристаллов  $ZnS$  мы выбрали  $Tm$ , поскольку он дает ряд полос в спектре фотолюминесценции и его спектр расшифрован [2]. Кроме того, в кристалл была введена медь, обеспечивающая его способность к электролюминесценции.

Мы исследовали спектры кристаллов  $ZnS-Cu$ ,  $Tm$  с концентрацией  $Cu$   $5 \cdot 10^{-5}$  г/г и  $Tm$  в интервале  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-5}$  г/г. Образцы были размерами  $3 \times 2 \times 6$  мм<sup>3</sup>, причем размер кристалла в направлении поля был  $\approx 2-3$  мм. Все измерения выполнялись при комнатной температуре.

Эти кристаллы отличались от ранее исследованных в работах [3, 4] меньшим содержанием в них кислорода; поэтому в их спектрах широкие полосы рекомбинационной люминесценции центров, связанные с кислородом, были значительно ослаблены.

Вообще говоря, известны несколько механизмов получения энергии ионом  $Tm^{2+}$  в  $ZnS$  [5], а именно: 1) прямое поглощение энергии ионом  $Tm^{2+}$ ; 2) рекомбинация электрона с ионом  $Tm^{2+}$ ; 3) резонансная миграция энергии от центра сенсibilизации. При электровозбуждении место первого из них занимает возбуждение электронным ударом.

Поскольку спектр  $Tm^{2+}$  хорошо проявился как раз при малой концентрации возможных центров - сенсibilизаторов, то можно думать, что резонансная миграция энергии в наших кристаллах была слабой.

Если преобладает рекомбинационный механизм, то соотношение интенсивности полос  $Tm^{2+}$  в спектре электролюминесценции не должно зависеть от напряжения. Если же такая зависимость

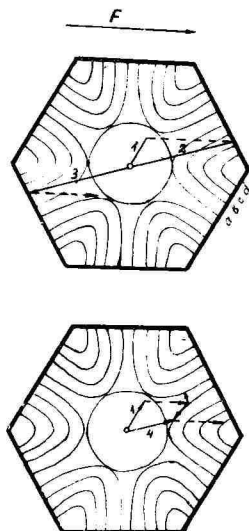


Рис. 1. Схематическое изображение сечений изоэнергетических поверхностей в зоне Бриллюэна гексагонального ZnS плоскостью, перпендикулярной оси С.  $F$  — сила, действующая на электрон со стороны поля.

а) влияние эффекта переброса. Электрон не может без рассеяния приобрести энергии больше некоторой определенной.

б) влияние рассеяния на фонах. Если в результате рассеяния уменьшается составляющая импульса электрона, перпендикулярная полю, то он приобретает способность достигнуть большой предельной энергии.

Импульс электрона: 1 — начальный; 2 — после ускорения; 3 — после переброса, 4 — после рассеяния. Стрелки без индекса — возможный импульс фона. Штриховые линии — изменение импульса электрона под действием поля.

a, b, c, d — сечение изоэнергетических поверхностей в порядке возрастания энергии.

Fig. 1. Schematic graph of the isoenergetic surface section in Brillouin zone hexagonal ZnS plane with the perpendicular axis c.  $F$ -force, acting on the electron from the field's side.

a) the influence of jump effect. Without scattering the electrons cannot acquire energy more than to a certain amount.

b) influence of the jump effect on phonons. If as the result of scattering the composite impulse of the electron decreases, perpendicularly to the field, then it acquires the ability of achieving an extreme amount of energy.

Impulse of the electron: 1 — initial; 2 — after acceleration; 3 — after jump; 4 — after scattering. Pointers without index — possible impulse of phonon. Dashed line — change in the electron impulse under electric field.

a, b, c, d — section of isoenergetic surface in case of energy increase.

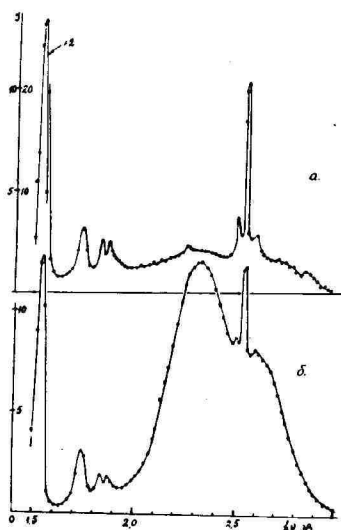


Рис. 2. Спектры люминесценции кристалла  $ZnS-Cu, Tm$ :  
 а) при электровозбуждении ( $V = 1.000$  В;  
 $= 300$  Гц);  
 б) при фотовозбуждении ( $\lambda = 365$  нм).

Fig. 2. Spectres of luminescent crystals  $ZnS-Cu, Tm$ :  
 а) by electric field excitation ( $V = 1.000$   
 $V f = 300$ );  
 б) by photo excitation ( $\lambda = 365$  nm).

обнаружится, то она будет указывать на то, что основную роль играет возбуждение электронным ударом. И тогда по изменению соотношения интенсивностей полос можно будет судить об изменении функции распределения электронов по энергии.

Характерные спектры фотолюминесценции этих кристаллов при возбуждении  $\lambda = 365$  нм и спектры электролюминесценции при возбуждении переменным напряжением частотой  $f = 300$  Гц и  $V = 1$  кВ представлены на рис. 2а, б. Как видно из рисунка, в обоих случаях обнаруживаются одни и те же 9 узких полос  $Tm^{2+}$  причем при электровозбуждении эти полосы особенно четко выражены (рис. 2,а), а в спектре фотолюминесценции они присутствуют на фоне широкой бесструктурной полосы с максимумом в зеленой части спектра (рис. 2,б).

Схема термов  $Tm^{2+}$  представлена на рис. 3 (приведенная, например, в работе [2]), а максимумы найденных в спектрах полос  $Tm^{2+}$  и соответствующие им переходы - в табл. I.

Зависимость интенсивности различных полос от напряжения

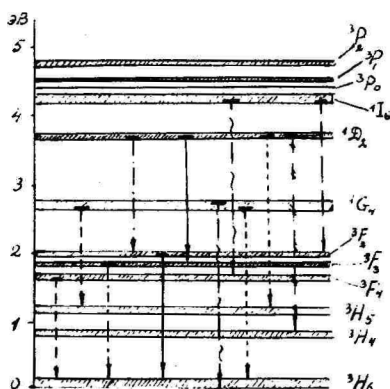


Рис. 3. Схема энергетических уровней  $Tm^{3+}$  (по данным работы [2]).

Fig. 3. Scheme of energy level ( $Tm^{3+}$  (according to the data of this paper) /2/

Таблица I. Максимумы полос в спектре электролюминесценции  $Tm^{3+}$  и соответствующие им возможные электронные переходы.

Table 1. Peaks of the bands in electroluminescent spectre  $Tm^{3+}$  and their corresponding possible electron jump.

№ полосы	$h\nu_{max}$ эВ	Электронные переходы
1	1,543	${}^4G_4 - {}^3H_5$ ; ${}^3F_4 - {}^3H_6$
2	1,745	${}^4D_2 - {}^3F_2$ ; ${}^3F_3 - {}^3H_6$
3	1,840	${}^4D_2 - {}^3F_3$ ; ${}^3F_2 - {}^3H_6$
4	1,875	${}^4D_2 - {}^3F_3$ ; ${}^3F_2 - {}^3H_6$
5	2,266	${}^4I_6 - {}^3F_2$
6	2,510	${}^4D_2 - {}^3H_5$ ; ${}^4G_4 - {}^3H_6$
7	2,541	${}^4D_2 - {}^3H_6$ ; ${}^4G_4 - {}^3H_6$

№ полосы	$h\nu_{\max}$ эВ	Электронные переходы
8	2,605	${}^1G_4 - {}^3H_6$ ; ${}^1I_6 - {}^3F_4$
9	2,837	${}^1D_2 - {}^3H_4$

представлена на рис. 4. Как видно, их интенсивности изменяются в зависимости от напряжения по-разному. Это свидетельствует о том, что возбуждение происходит электронным ударом.

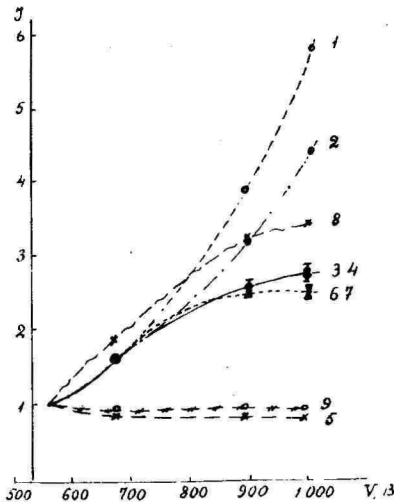


Рис. 4. Зависимость интенсивности полос в спектре электролюминесценции  $Tm^{3+}$  от напряжения.

Fig. 4. Dependence of the intensity of bands in electroluminescent spectrum  $Tm^{3+}$  on voltage.

Как и следовало ожидать из теоретических соображений, наиболее резко с напряжением растет интенсивность полос, принадлежащих переходам с более низких энергетических уровней. Так, с увеличением  $V$  вдвое полоса I (принадлежащая переходам с уровней  ${}^1G_4$  и  ${}^3F_4$ ) увеличивается почти в 6 раз, а полосы 5 и 9 (переходы с  ${}^1I_6$  и  ${}^1D_2$  соответственно) даже несколько ослабевают. Это показывает, что с ростом  $V$  более

резко возрастает число электронов с относительно малой энергией, способных возбудить более низкие энергетические уровни.

Вообще говоря, число электронов, достигающих энергии, достаточной для возбуждения, зависит от двух обстоятельств: от вероятности достичь той энергии, при которой начинается расщепление изоэнергетической поверхности на долины (для  $ZnS$  это составляет 1,75 эВ), и от рассмотренной выше вероятности того, что электрон, достигший этой энергии, сможет ее увеличить до достаточной величины в пределах долины. Вероятность первого всегда возрастает с ростом поля. Поэтому слабая зависимость полос 5 и 9 от напряжения свидетельствует о том, что уменьшение вероятности второго процесса с некоторым запасом компенсирует рост вероятности первого.

Полученные результаты служат ярким примером проявления эффекта переброса в электролюминесценции широкозонных полупроводников. Очевидно, что его следует учитывать в явном виде и при рассмотрении других процессов, связанных с высокоэнергетическими электронами в полупроводниках.

THE INFLUENCE OF JUMP EFFECT ON THE DEPENDENCE OF  
ELEKTROLUMINESCENCE INTENSITY ON VOLTAGE

M. Fok, E. Lvova

S u m m a r y

It has been theoretically examined the influence of jump effect and electron-phonon interaction on the energy distribution of electrons in the second half of Brillouin zone under electrical field. Crystals of zone structure similar to that of hexagonal ZnS have been investigated. It has been shown that at different interval values of the electrical field intensity the scattering of electrons in such crystals reduces the injurious influence of the jump effect on the probability of acquiring energy by electrons. By the increase of electric field intensity the possibility of electron scattering decreases, which leads to a paradoxical phenomenon: to a relative decrease of highenergy vane of electron distribution function with energy this theoretical prediction has been proved to be correct experimentally by the dependence of the relative intensity of  $Tm^{3+}$  electroluminescent ion bands on voltage in ZnS-Cu, Tm crystals.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ЭЛЕКТРО- ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ $ZnS$

В.П. Васильченко, Л.Л. Матизен, М.А. Войханский

Изучена зависимость переносимого через слой полупроводника заряда от амплитуды возбуждающего напряжения. Результаты эксперимента сравниваются с развитой ранее теми же авторами теорией. Выяснены причины расхождения эксперимента и теории.

Согласно теории, развитой нами в [1], величина переносимого заряда через слой полупроводника за время действия импульса возбуждающего напряжения будет равна:

$$Q = 2C_g(U_0 - U_{пор.}) \quad (1), \text{ где}$$

$C_g$  - емкость диэлектрика;  $U_0$  - амплитуда импульса возбуждающего напряжения;  $U_{пор.}$  - амплитуда возбуждающего напряжения, при которой начинается резкий рост тока через структуру. Это означает, что начиная с напряжения  $U_0 = U_{пор.}$  зависимость  $Q$  от  $U_0$  будет представлять собой прямую линию. Реальные  $Q-U$  характеристики, представленные на рис. 1, отличаются от теоретических. Целью данной работы был анализ возможных причин этих отклонений. Для исследований были выбраны традиционные структуры, представляющие собой слой  $ZnS:Mn$ , заключенный между двумя слоями диэлектрика  $Y_2O_3$  со следующими параметрами:

толщина слоя сульфида цинка	- 0,8 мкм;
толщина каждого слоя диэлектрика	- 0,25 мкм;
площадь	- 0,16 см <sup>2</sup> ;
сопротивление прозрачного проводящего слоя	- 100 Ом;
концентрация марганца	- 1 вес. %.

Для сравнения использовались структуры, имеющие те же параметры слоев, но не содержащие марганца. Исследования проводились по методике, описанной нами в [1], где последова-

тельно с образцом подключается измерительный конденсатор большой емкости  $C$ . Измеряя напряжение  $U_c$  на этом конденсаторе в промежутках между двумя разнополярными импульсами, можно легко рассчитать поляризационное напряжение на слое полупроводника и прошедший через него заряд

$$Q = 2U_{\text{пол.}} (C_a + C_g) \quad (2) \text{ и}$$

$$U_{\text{пол.}} = U_c \frac{C + C_g}{C_g}, \text{ где}$$

$C_a$  - емкость слоя сульфида цинка.

Перейдем к рассмотрению реальных вольт-зарядовых характеристик. На этих характеристиках можно условно выделить 4 участка. Первый участок (ab) - относительно слабые токи и очень малые яркости. Вторым участком (bc) - сверхлинейный рост переносимого заряда. Затем следует относительно длинный участок (cd) и область сублинейного роста заряда (а для безмарганцевых образцов в некоторых случаях - сверхлинейного роста).

Рассмотрим все эти участки более подробно. На рис. 2 и 3 в увеличенном масштабе представлена первая область - "допробойное" изменение перенесенного заряда в зависимости от напряжения при разных температурах. Как видно из рисунков, токи через слой  $ZnS$  возрастают с повышением напряжения и температуры. Аналогичные зависимости тока от напряжения и температуры были получены нами при изучении механизма токопрохождения через диэлектрик [2]. Учитывая резкую температурную зависимость, можно достаточно уверенно предположить, что этот участок  $Q-U$  характеристик связан с токами утечки через диэлектрик. Средняя величина этих токов за время действия импульса составляет  $2 - 5 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>. Измеренные в [2] инжекционные токи при тех же напряжениях на диэлектрике при комнатной температуре составляли  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. Различие в этих значениях вызваны, очевидно, разницей в методике измерений. Если в [2] мы измеряли стационарные инжекционные токи, то при импульсном возбуждении измерялись переходные токи, превышающие токи в стационарном режиме. Кроме того, в данном случае надо также учитывать размножение инжектированных в слой полупроводника носителей при наличии там сильного электрического поля. Когда величина напряженности электрического

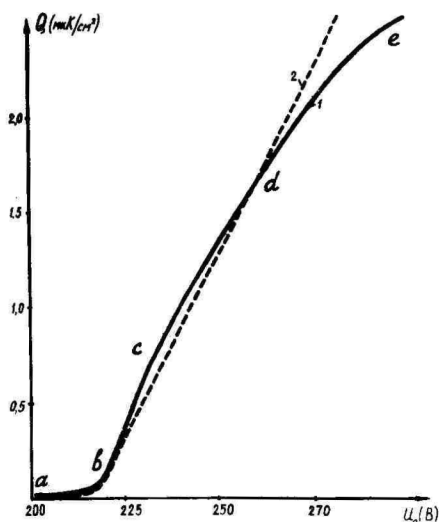


Рис. 1. Вольт-зарядные характеристики для образцов, легированных марганцем (1) и нелегированных (2). Длительность импульса - 45 мкс, период - 9 мс.

Fig. 1. The charge - voltage characteristics of  $Y_2O_3$  - ZnS:Mn -  $Y_2O_3$  (1) and  $Y_2O_3$  - ZnS -  $Y_2O_3$  (2) structures. Excitation pulse width - 45  $\mu$ s, period - 9 ms.

поля достаточна для разгона электронов до оптических энергий, прохождение тока сопровождается электролюминесценцией.

Рассмотрим второй участок крутого роста тока. Как отмечалось в ряде работ [3, 4], электролюминесцирующие структуры на основе  $ZnS:Mn$  имеют точечную структуру свечения. В [3] отмечается, что вольт-яркостная характеристика (ВАХ) отдельных точек имеет резкий переход от состояния "Выключено" в состояние с повышенной яркостью ("Включено"), после чего яркость растет медленно. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) должны быть аналогичными. Кроме того, из-за различия по толщине переключение разных точек будет происходить при разных напряжениях. Такой резкий переход из одного состояния в другое возможен только при наличии отрицательного дифференци-

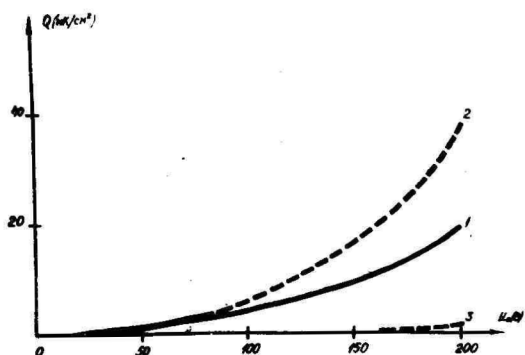


Рис. 2. Начальные участки вольт-зарядовой характеристики для структуры  $Y_2O_3-ZnS-Y_2O_3$  при  $T = 300$  К (1, 2) и  $T = 80$  К (3). Штриховые линии - при подсветке УФ импульсами.

Fig. 2. The charge - voltage characteristics of  $Y_2O_3 - ZnS - Y_2O_3$  for  $T = 300$  К (1,2) and  $T = 80$  К (3). Dashed curve have been obtained by stimulation of UV-radiation pulses between excitation voltage pulses.

ального сопротивления. Для объяснения этого явления имеется ряд моделей, например, HSA [5] и  $\gamma$ -0 [6]. Применимость той или иной модели требует дополнительных исследований.

В нашей схеме измерений с использованием измерительного конденсатора  $C$  как интегрирующего увеличение тока за счет включения точек будет вызывать сверхлинейный рост тока и перенесенного заряда в зависимости от возбуждающего напряжения. Когда все точки будут находиться в состоянии "Включено", дальнейший рост тока и заряда соответствует зависимости (1). Аналогичный участок будет и на ВЯХ. Высказанное предположение подтверждается также тем, что величина участка  $\delta c$  зависит от технологии изготовления образцов. Для более ровных слоев, где большинство точек включается при достижении  $U_0 = U_{пор.}$ , этот участок отсутствует и наблюдается линейный рост заряда сразу от  $U_{пор.}$ , что полностью согласуется с теорией, развитой нами в [1].

Рассмотрим последний участок, на котором резко проявля-

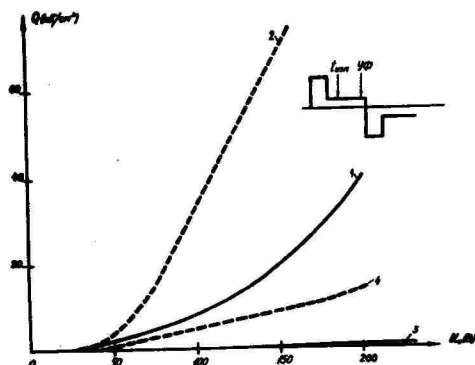


Рис. 3. Начальные участки вольт-зарядовой характеристики для структуры  $Y_2O_3 - ZnS:Mn - Y_2O_3$  при  $T = 300$  К (1, 2) и  $T = 80$  К (3, 4). Штриховые линии - при подсветке УФ импульсами.

Fig. 3. The charge - voltage characteristics of  $Y_2O_3 - ZnS:Mn - Y_2O_3$  for  $T = 300$  К (1,2) and  $T = 80$  К (3,4). Dashed curves have been obtained by stimulation of UV-radiation pulses between excitation voltage pulses.

ются различия между образцами, легированными и нелегированными марганцем. Незначительный сверхлинейный рост для безмарганцевых образцов легко объяснить токами утечки через диэлектрик, поскольку эти токи будут подзаряжать измерительный конденсатор, в то время как реальное поляризационное напряжение, а следовательно, и переносимый заряд будут уменьшаться согласно соотношению (2), которое можно представить в виде:

$$Q = (U_{пол,н} + U_{пол,к}) (C_a + C_g) \quad (3), \text{ где}$$

$U_{пол,н}$  - поляризационное напряжение после окончания импульса возбуждающего напряжения;

$U_{пол,к}$  - поляризационное напряжение, оставшееся к приходу следующего импульса.

В случае отсутствия утечек  $U_{пол,н} = U_{пол,к} = U_{пол}$  мы получаем соотношение (2). Токи через диэлектрик сильно зави-

сят от температуры и, действительно, при незначительном понижении температуры сверхлинейность исчезает и Q-U характеристика подчиняется соотношению (I). Таким образом, методика измерений неадекватно передает изменения тока в структуре, хотя, зная причину этих изменений, нетрудно оценить величину токов утечки. Простой расчет показывает, что отношение напряжений на измерительном конденсаторе и слое полупроводника будет:

$$\gamma = \frac{U_c}{U_{пол.}} = \frac{C_g C + C_a C + C_g C_a - C C_a \exp. (-t/\tau)}{C_g C + C_a C + C_a C_g + C^2 \exp. (-t/\tau)} \quad (4), \text{ где}$$

$\tau = R_g C_g$  ( $R_g$  - сопротивление диэлектрика)  $\gamma$  будет меняться от  $\frac{C_g}{C+C_g}$  (в случае отсутствия утечек) до I. Измеряя величину отклонения от линейности при данном напряжении, легко оценить сопротивление диэлектрика.

Гораздо сложнее обстоит дело с образцами, легированными марганцем. Несомненно, что и у них токи утечки через диэлектрик того же порядка, как и у безмарганцевых, однако этот эффект замаскирован другим, влияющим более сильно и приводящим к сублинейности Q-U характеристик. На рис. 4 представлены фотографии формы напряжения на измерительном конденсаторе. Видно, что для марганцевых образцов (рис. 4а) по-

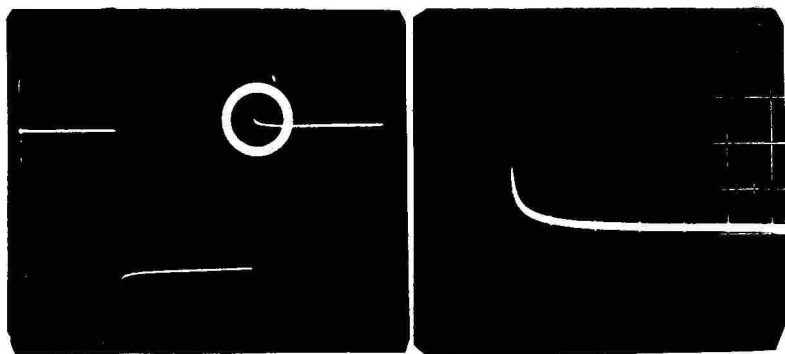


Рис. 4. Форма поляризационного напряжения для образцов, легированных марганцем. Масштаб по оси X - I мс/дел.

Fig. 4. The form of the polarization voltage.

ляризационное напряжение после окончания импульса возбуждающего напряжения быстро падает до какой-то величины. Величина этого спада, по нашим измерениям, не зависит от температуры, а только от амплитуды возбуждающего напряжения. Если измерять поляризационное напряжение сразу после окончания импульса, то зависимость  $U_{\text{пол,н}}$  от  $U_0$  будет строго линейной, отклонение  $Q-U$  характеристики от линейности будет полностью определяться зависимостью  $U_{\text{пол,к}}$  от  $U_0$ . На безмарганцевых образцах (рис. 4б) такого спада не наблюдается. Мы предположили, что марганец создает какой-то уровень (или систему уровней), носители с которого освобождаются поляризационным напряжением, и создает токи утечки через слой полупроводника. Заполняется этот уровень за счет протекания тока при действии импульса возбуждающего напряжения. В этом случае должно наблюдаться увеличение тока при низких возбуждающих напряжениях, сравнимых по величине с поляризационным напряжением, в случае предварительного заполнения этих уровней каким-либо способом, например, облучая образец в промежутках между импульсами ультрафиолетовым светом (УФ).

Такой опыт был проделан, и результаты его представлены на рис. 2 и 3. Короткий импульс УФ подавался непосредственно перед импульсом напряжения (см. схему опыта на рис. 3). Это вызывало увеличение протекания тока за время действия импульса напряжения и установление после него большого поляризационного напряжения. Такая стимуляция начинает проявляться при напряжениях около 40 В, т.е. сравнимых с поляризационными напряжениями, при которых начинается отклонение от линейности  $Q-U$  характеристик. Напряжение начала стимуляции и само увеличение тока не зависят от температуры, что указывает на чисто полевой характер освобождения носителей. Для безмарганцевых образцов подобная стимуляция значительно меньше и напряжение ее начала разное при разных температурах. Здесь мы можем иметь дело с различными мелкими уровнями, которые, конечно же, имеются на границе раздела изолятор-полупроводник, хотя и в значительно меньших количествах, чем уровни, создаваемые марганцем, т.к. в пленку он вводится в огромных количествах. В остальном марганцевые и безмарганцевые пленки идентичны, на что указывают и одинаковые величины токов, протекающих через эти пленки при одном и том же возбуждающем напряжении.

Таким образом, экспериментальные данные довольно хорошо согласуются с теоретической моделью, если учитывать реально

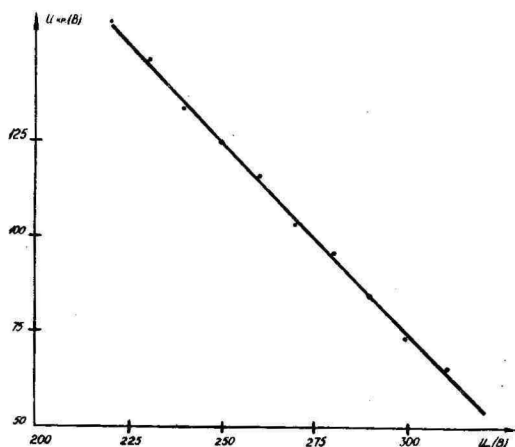


Рис. 5. Зависимость напряжения начала пробоя от амплитуды возбуждающего напряжения ( $\phi = 1$  кГц).

Fig. 5. The dependence of the threshold voltage on excitation peak voltage (1kHz sine wave).

существующие токи утечки через слой диэлектрика и полупроводника.

Можно попытаться применить те же теоретические положения к анализу механизма возникновения отрицательного дифференциального сопротивления.

Вернемся еще раз к модели HSA. Эта модель предполагает образование в процессе возбуждения положительного объемного заряда (ПОЗ). Такой объемный заряд должен менять емкость слоя полупроводника и уменьшать пробойное напряжение. Наши эксперименты не подтверждают этого. Чувствительный мост (чувствительность по емкости менее пикофарады) не зарегистрировал изменения емкости образца. Проанализируем влияние ПОЗ на напряжение пробоя. При возбуждении гармоническим напряжением широко пользуются т.н. понятием "критического напряжения", т.е. мгновенным значением синусоидального напряжения, при котором наступает пробой слоя  $ZnS$  ( $U_{кр}$ ). Пробой произойдет, если сумма поляризационного и приложенного напряжений к слою  $ZnS$  достигнет напряжения пробоя, т.е.

$$U_{\text{пол.}} + U_{\text{кр.}} \cdot \frac{C_a}{C_a + C_g} = U_{\text{пр.}}, \quad \text{учитывая, что}$$

$$U_{\text{пол.}} = (U_0 - U_{\text{пор.}}) \cdot \frac{C_a}{C_a + C_g} \quad \text{и} \quad U_{\text{пр.}} = U_{\text{пор.}} \cdot \frac{C_a}{C_a + C_g},$$

получим

$$U_{\text{кр.}} = 2U_{\text{пор.}} - U_0. \quad (5)$$

Экспериментальная зависимость  $U_{\text{кр.}}$  от  $U_0$  при синусоидальном возбуждении представлена на рис. 5. Эта зависимость представляет собой прямую с единичным наклоном, как и следует из формулы (5). Таким образом, вплоть до очень высоких возбуждающих напряжений изменения  $U_{\text{пор.}}$  не наблюдается, что еще раз подтверждает теорию, которая не учитывает объемных зарядов. Очевидно, вопрос применимости модели HSA требует еще дополнительных исследований.

#### Литература

1. Васильченко В.П., Матизен Л.Л., Войханский М.А. Тонкопленочные электролюминесцентные конденсаторы при импульсном возбуждении // См. наст. сб., с. 32-49.
2. Васильченко В.П., Войханский М.А., Матизен Л.Л. Свойства окиси иттрия как компонента тонкопленочных электролюминесцентных структур // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1986. - Вып. 742. Электролюминесцирующие МДП структуры. - С. 5-10.
3. Rühle W., Marrello V., Onton A. Filamentary AC electroluminescence in ZnS:Mn // J. Electron. Mater. - 1979. - Vol. 8, N 6. - P. 839-853.
4. Vasilchenko V., Matisen L., Tigane I. Microstructure of light emission of a. c. - thin film electroluminescent devices // Int. Workshop on Electrolum., Bad Stuer, Oct. 16th-20th. - 1983. - P. 17.
5. Howard W.E., Sahni O., Alt P.M. A simple model for the hysteretic behavior of ZnS:Mn thin film electroluminescent devices // J. Appl. Phys. - 1982. - Vol. 52, N 1. - P. 639-647.

6. Yang K.W., Owen S.J. Mechanism of the negative-resistance characteristics in AC thin-film electroluminescent devices // Int. Display Res. Conf., Cherry Hill. - Oct. 1982. - P. 42-48.

INVESTIGATION OF THE CHARGE TRANSFER PROCESSES IN  
ZnS- BASED ELECTROLUMINESCENT STRUCTURES

V. Vasilchenko, L. Matisen, M. Voiyhanski

S u m m a r y

The dependence of the transferred charge through the semiconductor layer on the excitation peak voltage for  $Y_2O_3$  - ZnS -  $Y_2O_3$  and  $Y_2O_3$  - ZnS : Mn -  $Y_2O_3$  electroluminescent structures have been studied. The experimental results have been compared with the theoretical model. The real Q - U characteristics are, according to the model, mostly linear, except in the immediate vicinity of the threshold and in the high voltage region. The steep region near the threshold is explained by the variations in the threshold voltage for filaments. The sub-linear dependence in high voltage region is related with the leakage current in the semiconductor layer. This current is due to the presence of electron traps, which are created by Mn-doping of ZnS layer. The applicability of HSA model for the explanation of the negative resistance mechanism has also been discussed.

## ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОНДЕНСАТОРЫ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

В.П. Васильченко, Л.Л. Матизен, М.А. Войханский

Проведен расчет эквивалентной схемы электролюминесцентного конденсатора (ЭЛК) при импульсном режиме возбуждения. На основе расчета построена временная диаграмма токов и напряжений на активном слое и диэлектрике. Определяются параметры эквивалентной схемы и зависимость яркости свечения от параметров импульсов возбуждающего напряжения.

### Введение

Тонкопленочные электролюминесцентные индикаторы (ТПЭЛИ), содержащие активный слой, заключенный между двумя слоями диэлектрика, в настоящее время являются весьма популярным объектом исследования ввиду своей высокой яркости, большой крутизны вольт-яркостной характеристики (ВЯХ), относительно хорошей стабильности, наличия гистерезиса ВЯХ. Процессы, происходящие в ТПЭЛИ, до сих пор изучены недостаточно из-за сложности системы. Общепринятым является следующее представление о природе электролюминесценции (ЭЛ): начиная с некоторого четко фиксированного напряжения происходит ионизация глубоких уровней захвата электронов, которые ускоряются в электрическом поле, размножаются за счет ионизации решетки и возбуждают центры свечения ударным путем. Процесс повторяется в каждый полупериод приложенного переменного напряжения. При использовании ТПЭЛИ в матричных экранах необходимым является возбуждение знакопеременными прямоугольными импульсами.

Активный слой ТПЭЛИ можно представить в виде двух встречно включенных стабилитронов с одинаковым напряжением стабилизации  $U_{пр}$  выше которого их дифференциальное сопротивление резко падает и протекает активный ток [1]. Вольт-

амперная характеристика этих стабилитронов будет определяться в основном наличием уровней захвата определенной глубины и процессами освобождения с них носителей. Последующие этапы: ускорение и размножение носителей, ударное возбуждение центров свечения возможны и при напряжениях меньших  $U_{пр}$  [2]. Кроме того, на работу ТПЭЛИ будет оказывать влияние наличие емкостей диэлектрика и активного слоя, процессы зарядки и разрядки этих емкостей, наличие остаточного заряда к моменту прихода следующего импульса и т.д.

В настоящей работе сделана попытка, исходя из анализа общепринятой схемы (рис. 1а), проанализировать те явления,

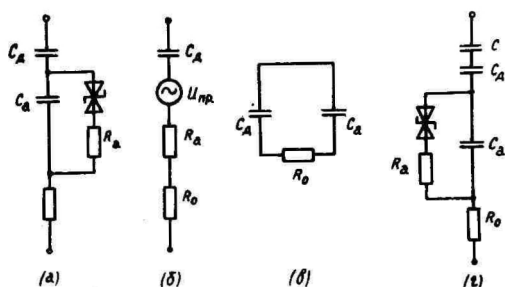


Рис. 1. Эквивалентная схема ТПЭЛИ: а) общая, б) при  $U_a \geq U_{пр}$ , в) в момент времени  $U_0 = 0$ , г) при измерении поляризационного напряжения.

Fig. 1. Equivalent circuit of TFELI: a) general view, b) luminous state, c) between the excitation pulses, d) for measurement of polarization voltage.

которые обязательно должны иметь место в ТПЭЛИ ввиду особенностей этой схемы, не затрагивая процессов, происходящих в самом активном слое. Результаты проведенного анализа сопоставляются с экспериментальными данными. В настоящее время, как ни удивительно, нет подробного анализа эквивалентной схемы. Попытки были проделаны в ряде работ [напр., 2, 3], но, по нашему мнению, они не учитывают целого ряда особенностей реального ТПЭЛИ.

### Анализ эквивалентной схемы

Рассмотрим, как будет изменяться напряжение на диэлектрике и активном слое при подаче на ТПАЛИ импульсов напряжения прямоугольной формы амплитуды  $U_0$  (рис. 2). Для простоты

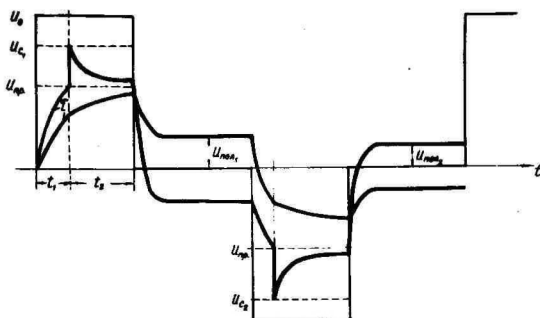


Рис. 2. Временная диаграмма напряжений на активном слое и диэлектрике и активного тока при возбуждении знакопеременными прямоугольными импульсами.

Fig. 2. Time chart of voltage across insulator ( $U_i$ ) and active layer ( $U_a$ ) and active current ( $I_a$ ) under bipolar pulse excitation.

будем считать, что длительность фронтов импульса бесконечно мала; ограничения, накладываемые на длительности фронтов, рассматриваются ниже. В этом случае будет происходить зарядка конденсатора  $C_a$ , образованного активным слоем, и конденсатора  $C_d$ , образованного диэлектриком. Напряжение на обоих конденсаторах будет нарастать по экспоненте с постоянной времени, определяемой суммарной емкостью  $C_0$  двух последовательно соединенных конденсаторов  $C_a$  и  $C_d$  и последовательно соединенных сопротивлений проводящего слоя  $R_0$  и внутреннего сопротивления генератора  $R_2$ :

$$\tau_1 = C_0 (R_0 + R_2), \quad \text{где } C_0 = \frac{C_a \cdot C_d}{C_a + C_d}. \quad (\text{I})$$

В дальнейшем будем считать, что  $R_0 \gg R_2$  хотя в каждом конкретном случае это следует проверять экспериментально.

Напряжение на активном слое возрастает по закону:

$$U_a = U_0 \frac{C_d}{C_d + C_a} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right]. \quad (2)$$

Когда  $U_a$  становится равным  $U_{пр}$ , сопротивление активного слоя резко падает, и начинает протекать активный ток. В этом случае мы можем пренебречь емкостью  $C_a$  (рис. 1б). Изменение сопротивления активного слоя  $R_a$  до малой величины происходит очень быстро, за время  $t \ll \tau_1$  что справедливо, если имеет место туннельный механизм освобождения электронов с уровней захвата.

Напряжение на диэлектрике будет нарастать по закону:

$$U_d = U_0 \frac{C_a}{C_a + C_d} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right]. \quad (3)$$

Из (2) и (3) нетрудно получить, что в момент времени, когда

$$U_a = U_{пр}, \quad U_d = U_{пр} \frac{C_a}{C_d}.$$

Далее напряжение на активном слое изменится скачком от  $U_{пр}$  до  $U_{ск}$ , обусловленного падением напряжения на сопротивлении  $R_a$  за счет протекания активного тока. Величина этого скачка, отсчитываемого от  $U_{пр}$ , составит

$$(U_0 - U_{пр} \frac{C_a}{C_d} - U_{пр})L, \quad \text{где} \quad L = \frac{R_a}{R_a + R_0}.$$

Затем напряжение будет спадать до напряжения стабилизации  $U_{пр}$  по закону:

$$U_a = \left[ U_0 - U_{пр} \left( 1 + \frac{C_a}{C_d} \right) \right] L \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + U_{пр}. \quad (4)$$

Этот спад будет происходить за счет зарядки емкости  $C_d$  от значения  $U_{пр} \frac{C_a}{C_d}$  до  $U_0 - U_{пр}$  при протекании активного тока через  $R_a$ .

Эта зарядка будет идти по закону:

$$U_{\partial} = \left[ U_0 - U_{\text{пр}} \left( 1 + \frac{C_a}{C_{\partial}} \right) \right] \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{\tau_2} \right) \right] + U_{\text{пр}} \frac{C_a}{C_{\partial}}, \quad (5)$$

где  $\tau_2 = C_{\partial} (R_a + R_0)$ .

В реальном ТПАДЛ по нашим измерениям дифференциальной проводимости сопротивление  $R_a$  может достигать величины 10–20 ом/□. В этом случае нельзя пренебрегать сопротивлением проводящего слоя. Если сопротивление активного слоя меняется не мгновенно, а за некоторое время, величина скачка будет несколько меньше, т.к. за это время происходит зарядка емкости  $C_{\partial}$  и спад напряжения на  $C_a$ , однако все остальные рассуждения останутся в силе. Кроме того, следует отметить, что в общем случае  $\tau_2$  не будет величиной постоянной за счет изменения  $R_a$  при изменении напряжения на активном слое, т.е. мы будем иметь не простую экспоненту, а сумму экспонент (рис. 4). Промежуток времени  $t_2$ , когда напряжение  $U_{\partial}$  растет от  $U_{\text{пр}} \frac{C_a}{C_{\partial}}$  до  $U_0 - U_{\text{пр}}$ , — есть время протекания активного тока и свечения образца. Когда  $C_{\partial}$  зарядится до напряжения  $U_0 - U_{\text{пр}}$ , ток прекращается. Если за время длительности  $t_u$  импульса приложенного напряжения конденсатор  $C_{\partial}$  не успевает зарядиться до  $U_0 - U_{\text{пр}}$ , то активный ток будет протекать до конца приложенного импульса.

К моменту окончания импульса приложенного напряжения на активном слое будем иметь  $U_a = U_{\text{пр}}$  и на диэлектрике

$$U_{\partial 1} = \left[ U_0 - U_{\text{пр}} \left( 1 + \frac{C_a}{C_{\partial}} \right) \right] \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t_2}{\tau_2} \right) \right] + U_{\text{пр}} \frac{C_a}{C_{\partial}}, \quad (6)$$

где  $t_2 = t_u - t_1$ . Соответственно заряд на активном слое —

$$q_a = U_{\text{пр}} C_a \quad \text{и на диэлектрике} \quad - \quad q_{\partial} = U_{\partial} C_{\partial}.$$

После окончания импульса емкости  $C_a$  и  $C_{\partial}$  окажутся соединенными параллельно через сопротивление  $R_0$  (рис. 1в), при этом заряды на них будут иметь противоположную полярность по отношению друг к другу. Эти заряды должны перераспределиться так, чтобы напряжение на обеих емкостях стало одинаковым. Очевидно, что это остаточное напряжение  $U_{\text{пол}}$  будет равно разности зарядов на диэлектрике и активном слое, деленной на

суммарную емкость двух параллельно соединенных конденсаторов

$$U_{\text{пол}} = \frac{U_0 C_0 - U_{\text{пр}} C_a}{C_a + C_0} \quad (7), \text{ где } U_0 \text{ определяется}$$

формулой (6). Также очевидно, что это перераспределение заряда будет происходить с постоянной времени  $\tau_1$ . Легко увидеть, что заряд  $q_0 > q_a$  т.к. равенство их было достигнуто в момент времени, когда  $U_0 = U_{\text{пр}} \frac{C_a}{C_0}$ , после чего заряд на  $C_0$  возрастал, а на  $C_a$  оставался неизменным. К моменту прихода следующего импульса противоположной полярности конденсаторы  $C_a$  и  $C_0$  по отношению к этому импульсу снова оказываются соединенными последовательно и будут иметь поляризационное напряжение противоположных знаков; на  $C_a$  оно будет совпадать с полярностью импульса, на  $C_0$  - иметь противоположную полярность. Далее процесс повторится с той лишь разницей, что напряжение  $U_{\text{пр}}$  на  $C_a$  достигается быстрее за счет уже имеющегося поляризационного напряжения. При этом напряжение на  $C_0$  будет равно

$$U_{\text{пр}} \frac{C_a}{C_0} - U_{\text{пол1}} \left(1 + \frac{C_a}{C_0}\right), \quad (8)$$

где  $U_{\text{пол1}}$  - поляризационное напряжение после первого импульса. К концу второго импульса напряжение на  $C_0$  будет равно:

$$U_{02} = U_{01} - U_{\text{пол1}} \left(1 + \frac{C_a}{C_0}\right) \exp\left(-\frac{t_2}{\tau_2}\right) \quad (9)$$

и устанавливается новое значение поляризационного напряжения. Расчет показывает, что поляризационное напряжение меняется в течение ряда импульсов по закону:

$$U_{\text{пол}} = \left(U_0 \frac{C_0}{C_a + C_0} - U_{\text{пр}}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{t_2}{\tau_2}\right)\right\} \left\{1 - \exp\left(-\frac{t_2}{\tau_2}\right) + \exp\left(-2\frac{t_2}{\tau_2}\right) - \dots + (-1)^{n-1} \exp\left[-(n-1)\frac{t_2}{\tau_2}\right]\right\}, \quad (10a)$$

где  $n$  - число импульсов, и стремится к пределу

$$U_{\text{пол}} = \left(U_0 \frac{C_0}{C_a + C_0} - U_{\text{пр}}\right) \frac{1 - \exp\left(-\frac{t_2}{\tau_2}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{t_2}{\tau_2}\right)}. \quad (10б)$$

В случаях длинных импульсов, т.е. когда  $t_2 > 3\tau_2$ , членами, содержащими экспоненты, можно пренебречь и

$$U_{\text{пор}} = U_0 \frac{C_{\partial}}{C_a + C_{\partial}} - U_{\text{пр}}. \quad (\text{II})$$

Это значение устанавливается после первого импульса.

Оценим величину заряда переносимого через слой полупроводника за время протекания активного тока для первого и последующих импульсов. Для первого импульса напряжение на диэлектрике за это время меняется от  $U_{\text{пр}} \frac{C_a}{C_{\partial}}$  до  $U_{\partial 1}$ . Переносимый заряд равен  $Q = \Delta U_{\partial} C_{\partial}$ . Подставляем значение  $\Delta U_{\partial 1}$  из (6), получим

$$Q_1 = [C_{\partial} U_0 - U_{\text{пр}} (C_a + C_{\partial})] \left[ 1 - \exp(-t_2/\tau_2) \right]. \quad (\text{I2})$$

Аналогичный расчет для последующих импульсов с учетом установившегося напряжения из (I0б) дает:

$$Q_n = 2 \left[ C_{\partial} U_0 - U_{\text{пр}} (C_a + C_{\partial}) \right] \frac{1 - \exp(-t_2/\tau_2)}{1 + \exp(-t_2/\tau_2)}. \quad (\text{I3})$$

В случае длинных импульсов

$$Q_{\infty} = 2 \left[ C_{\partial} U_0 - U_{\text{пр}} (C_a + C_{\partial}) \right] = 2 C_{\partial} (U_0 - U_{\text{пор}}), \quad \text{где}$$

$$U_{\text{пор}} = U_{\text{пр}} \frac{C_a + C_{\partial}}{C_{\partial}} - \text{минимальное приложенное напряжение,}$$

при котором напряжение на активном слое достигает  $U_{\text{пр}}$ . Этот заряд будет переноситься за время действия второго импульса. Видно, что он в два раза больше, чем  $Q_1$ . Следовательно, в этом случае амплитуда волны яркости для второго импульса должна быть в два раза больше, чем для первого. В случае более коротких импульсов отношение зарядов в стационарном режиме и во время первого импульса будет равно:

$$\frac{Q_n}{Q_1} = \frac{2}{1 + \exp(-t_2/\tau_2)}, \quad \text{т.е. разница будет меньше, чем}$$

в два раза и уменьшается по мере уменьшения длительности импульса. Из формулы (13) видно, что наибольший заряд, а следовательно, и наибольшая яркость достигается при длинных импульсах; по мере уменьшения длительности яркость уменьшается, поскольку коэффициент

$$F(t) = \frac{1 - \exp(-t_2/\tau_2)}{1 + \exp(-t_2/\tau_2)}$$

всегда меньше 1.

Для примера на рис. 3 представлена зависимость  $F(t)$  от  $t_2$  для разных  $\tau_2 = C_D(R_a + R_0)$ . Значение  $C_D$  выбрано 2000 пФ,  $R_a + R_0$  — от 100 ом до 2 ком, причем основной вклад будет вносить сопротивление  $R_0$  (эти параметры соответствуют реальным образцам, имеющимся в нашем распоряжении).

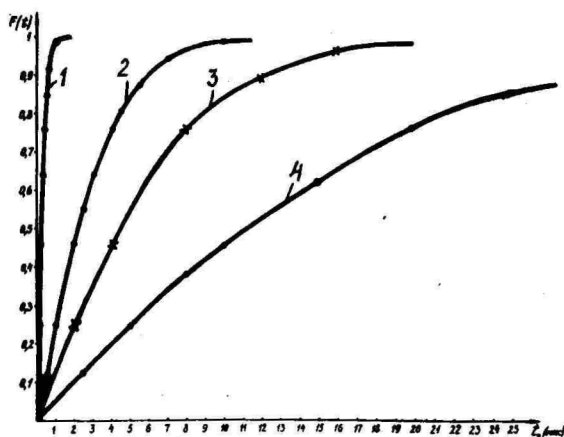


Рис. 3. Зависимость коэффициента  $F(t)$  от длительности импульса для  $C_D = 2000$  пФ;  $C_a = 1000$  пФ;  $R_a + R_0 = 1000$  м (1);  $R_a + R_0 = 1$  кОм (2);  $R_a + R_0 = 2$  кОм (3);  $R_a + R_0 = 5$  кОм

Fig. 3. The dependence of coefficient  $F(t)$  on the pulse width, for  $C_D = 2000$  pF;  $C_a = 1000$  pF;  $R_a + R_0 = 100$  (1);  $R_a + R_0 = 1$  k (2);  $R_a + R_0 = 2$  k (3);  $R_a + R_0 = 5$  k

В заключение следует отметить, что длительность заднего фронта возбуждающего импульса не играет существенной роли в ЭЛ. К моменту заднего фронта напряжение на активном слое

близко или равно  $U_{пр}$ , и при уменьшении приложенного напряжения ниже  $U_{пр}$  его сопротивление резко возрастает. Таким образом, задний фронт импульса не вызывает активного тока через слой полупроводника и, следовательно, свечения. Однако, если бы  $U_{под}$  превысило  $U_{пр}$  (это возможно, если  $U_0 > 2 U_{пор}$ ), то возможна вспышка свечения на заднем фронте импульса.

Таким образом, приведенный анализ позволяет построить временную диаграмму напряжений на диэлектрике и активном слое (рис. 2), рассчитать величины и постоянные времени этих напряжений и переносимый активным током заряд.

### Экспериментальные результаты

Измерения проводились на образцах, в которых в качестве активного слоя была пленка  $ZnS$ , толщиной около 1 мкм, заключенная между двумя слоями диэлектрика  $Y_2O_3$  толщиной 0,25 мкм каждый. Пленки напылялись на проводящее стекло, сверху наносился алюминиевый электрод. Часть пленок  $ZnS$  была легирована  $Mn$  концентрацией около 1 вес. %. На этих образцах наблюдалась  $\Delta I$  с типичным для марганца спектром с максимумом 585 нм. Образцы, не легированные  $Mn$ , характеризуются внутризонной  $\Delta I$  с широким спектром и очень малой инерционностью, поэтому они очень хорошо подходят для изучения кинетики  $\Delta I$  [4]. Кроме того, они, как правило, гораздо более однородны, чем образцы, легированные  $Mn$  и обладают четко выраженным порогом начала свечения.

На рис. 4 представлена кривая спада тока в течение импульса напряжения. Кривая тока наблюдается на включенном последовательно с образцом сопротивлении 30 Ом. Активная составляющая тока наблюдалась также на безмарганцевых образцах по волне яркости, т.к. для внутризонной  $\Delta I$  волны яркости и активного тока полностью совпадают. На рисунке видно изменение характера тока через образец: первый участок — емкостная составляющая, обусловленная зарядкой емкости  $C_0$  с постоянной времени  $\tau_1$ ; второй участок — зарядка емкости  $C_2$  с постоянной времени  $\tau_2$ , обуславливающая активный ток через  $ZnS$ . Анализ этой второй компоненты показывает, что она представляет собой сумму трех экспонент с постоянными времени  $\tau_{21} = 0,5$  мкс;  $\tau_{22} = 1,5$  мкс;  $\tau_{23} = 2,2$  мкс. Основной вклад в активный ток и, следовательно, в переносимый заряд дает наиболее быстро спадающая экспонента, поэтому при приближенных

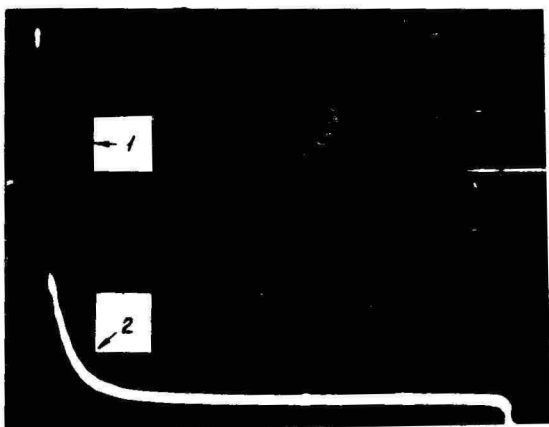


Рис. 4. Кривая тока в течение импульса напряжения:  
1) емкостная компонента, 2) активная компонента.

Fig. 4. Current curve during excitation voltage pulse  
1) capacitive current; 2) active current.

расчетах можно считать  $\tau_2 = \tau_{21}$ . Для более точных расчетов можно учитывать и вторую экспоненту, вклад третьей составляет всего 1-2%. Переменный характер  $\tau_2$  говорит об увеличении дифференциального сопротивления пленки по мере уменьшения тока через нее.

Измеряя  $\tau_{21}$  для образцов с малым  $R_0$ , можно оценить величину  $R_a$  на начальном участке экспоненты. Она составляет 20 Ом/□, что совпадает с результатами измерений дифференциального сопротивления специально сконструированным высокочастотным мостом [5].

Значения  $\tau_{21}$ ,  $\tau_{22}$ ,  $\tau_{23}$  будут зависеть от напряжения и температуры. Изучая эти зависимости, можно получить информацию о механизме освобождения электронов с уровней захвата.

На рис. 5 представлены фотографии первой и второй яркости для импульсов с  $t_u > \tau_{2max}$  и  $t_u < \tau_{2max}$ . Как и следует из теории, в первом случае вторая волна яркости в 2 раза больше, во втором случае это отношение меньше двух. По мере уменьшения длительности импульса интегральная яркость уменьшается, и при  $t_u = t_1$  она равна 0. На рис. 6 представ-

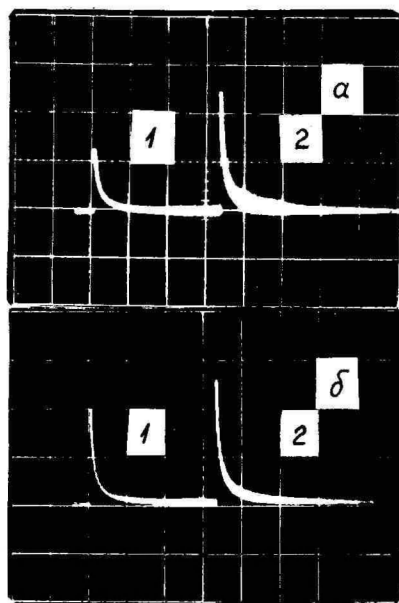


Рис. 5. Первая (1) и вторая (2) волны яркости для  
 а)  $t_u > \tilde{t}_{2max}$ , б)  $t_u < \tilde{t}_{2max}$  (чувствительность по яркости увеличена в 2 раза).

Fig. 5. The first (1) and the second (2) brightness wave for а) б)

лена экспериментальная зависимость  $\frac{B}{B_\infty}$  от длительности импульса при последовательно подключенном к образцу сопротивлении  $R_0$ , заведомо большим  $R_a$ , и рассчитанная зависимость  $\frac{Q}{Q_\infty}$  от  $t_u$  при том же  $R_0$ . Как видно из рисунка, теоретическая и экспериментальная кривые хорошо совпадают. Отрезок, отсекаемый кривой на оси абсцисс, равен времени  $t_1$ , необходимому для достижения напряжением  $U_a$  значения  $U_a = U_{пр}$ . Это время обычно значительно меньше времени  $t_2$ , однако в случае коротких импульсов и больших значений  $R_0$  его следует учитывать.

Интересно проследить за изменением напряжения на диэлектрике, а также поляризационного напряжения. Для этого мы подключали последовательно с образцом конденсатор большой

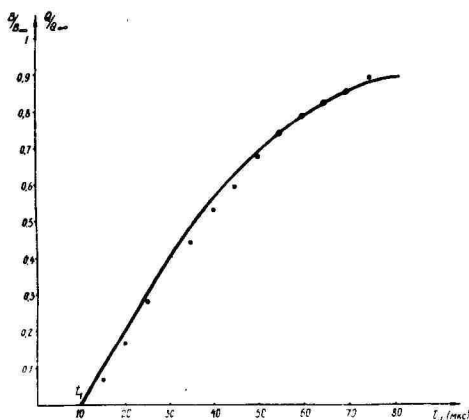


Рис. 6. Рассчитанная зависимость отношения перенесенных зарядов  $\frac{Q}{Q_\infty}$  от длительности импульса (сплошная кривая) и экспериментальные точки зависимости яркостей  $\frac{B}{B_\infty}$  от длительности импульса.

Fig. 6. Calculated dependence of the ratio of transferred charges on excitation pulse width (solid curve) and experimental points of dependence of the brightnesses ratio versus pulse width.

емкости  $C$  (рис. 1г). Этот конденсатор можно считать соединенным последовательно с  $C_2$  и на нем будет падать часть напряжения  $U_2$ . Напряжения на конденсаторе  $C$  и  $C_2$  будут находиться в соотношении:

$$U_2 = U_C \frac{C + C_2}{C_2} .$$

Наблюдая форму напряжения на конденсаторе  $C$ , можно следить за изменением поляризационного напряжения. На рис. 7 представлена зависимость поляризационного напряжения от амплитуды приложенного импульса для образцов, не содержащих  $Mn$  при  $T = 80K$ . Как и следует из формулы (II), получаем линейную зависимость, а экспериментально измеренные значения  $U_{пол}$  хорошо совпадают с расчетными. При комнатной температуре зависимость становится сверхлинейной. Причина этого обсуждает-

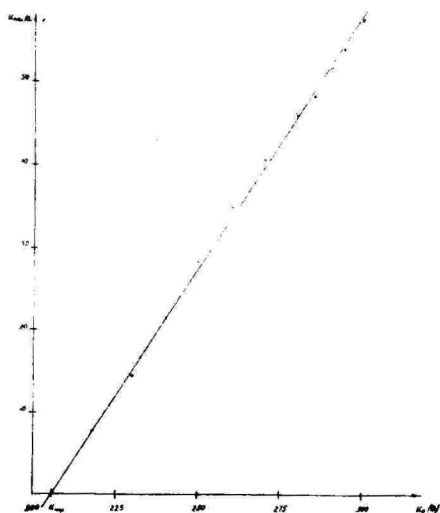


Рис. 7. Зависимость поляризационного напряжения от амплитуды приложенного импульса. Сплошная кривая - рассчитанная зависимость;  $\bullet$  - экспериментальные точки.

Fig. 7. The polarization voltage versus drive voltage. Solid curve calculated dependence;  $\bullet$  - experimental points.

ся ниже. На порошковых электролюминесцентных конденсаторах (ЭЛК) удается проследить за изменением  $U_{\text{пол}}$  после включения. Осциллограмма представлена на рис. 8. Как и следует из формулы (10а),  $U_{\text{пол}}$  после второго импульса меньше, чем после первого, и постепенно приближается к пределу (10б). На пленочных ТПЭЛИ проследить за изменением поляризационного напряжения после их включения не удается из-за явления разгорания, заключающегося во включении новых точек за счет диффузии электронов. Это разгорание подробно описано нами в [6]. На порошковых ЭЛК, где зерна люминофора изолированы друг от друга, подобное влияние одних зерен на другие отсутствует. Из формулы (13) следует, что переносимый заряд пропорционален приложенному напряжению. Яркость будет определя-

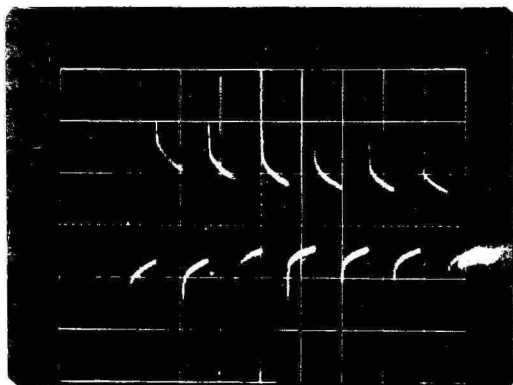


Рис. 8. Изменение поляризационного напряжения после включения ЭЛК.

Fig. 8. The polarization voltage variation after switching of ELC.

тся следующим образом:  $B = \eta(U_0)/Q(u)$ , где  $\eta$  - эффективность, определяемая отношением числа фотонов, генерируемых с единицы площади в секунду, к числу электронов, переносимых через единицу площади в секунду. Зная зависимость  $Q$  от  $U_0$ , из анализа вольтяркостной характеристики нетрудно найти зависимость  $\eta(U_0)$ . Результаты представлены на рис. 9. Полученные значения совпадают с данными работы [2].

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают основные выводы теоретического анализа.

### Обсуждение результатов

Исходя из проведенного анализа эквивалентной схемы можно объяснить целый ряд явлений. Как показывает расчет и подтверждает эксперимент, яркость первого и последующих импульсов в случае  $t_u > 3\tau_2$  отличается в 2 раза за счет существования поляризационного напряжения. В случае, если за время между двумя импульсами конденсаторы  $C_2$  и  $C_a$  успевают разрядиться через сопротивление утечки, поляризационное напряжение к моменту прихода следующего импульса будет уменьшаться и яркость будет падать. При промежутках между импульсами, больших  $3\tau_{\text{разр}}$ , яркость упадет в 2 раза. Таким образом можно оценить сопротивление утечки, следовательно, темновое со-

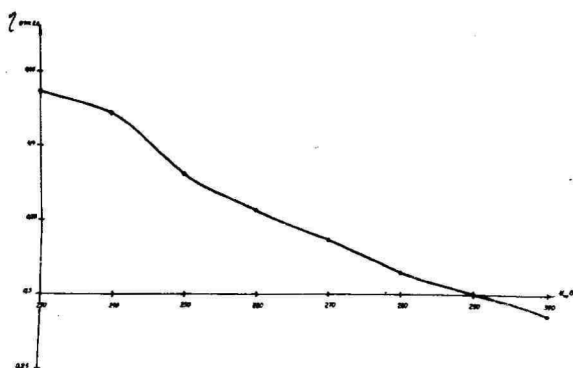


Рис. 9. Зависимость эффективности от амплитуды возбуждающего напряжения ( $t_u = 85$  мкс;  $T = 8$  мс).

Fig. 9. Efficiency in dependence on excitation peak voltage (pulse width  $t_u = 85$  ks; period  $T = 8$  ms).

противление полупроводника. Длительность импульса не будет влиять на яркость, если за время импульса конденсатор  $C_2$  успеет зарядиться до напряжения  $U_0 - U_{пр}$ . При  $t_u < 3\tau_2$  яркость будет уменьшаться. На время зарядки  $C_2$  могут влиять также утечки этого конденсатора, которые могут сильно зависеть от приложенного напряжения и температуры. По нашим исследованиям пленок  $Y_2O_3$ , используемых в качестве диэлектрика, основным механизмом протекания тока в них является ток, ограниченный объемным зарядом, что подразумевает квадратичную зависимость тока от напряжения [7]. Чем меньше утечки, тем более короткие импульсы можно использовать, сохраняя тот же уровень яркости. Как показывает расчет, в случае утечек через диэлектрик поляризационное напряжение в промежутке между импульсами будет уменьшаться, в то время как напряжение на измерительном конденсаторе  $C$  будет возрастать. В этом случае использование измерительной схемы (рис. 12) искажает действительную картину, и вместо линейной зависимости  $U_{пол}$  от  $U_0$  будет наблюдаться сверхлинейная зависимость. Такой ход был получен нами при повышении температуры образца. По отклонению от линейности нетрудно оценить величину токов утечки.

Очень сильное влияние на работу ТПЭЛИ оказывает сопротивление проводящего слоя  $R_0$ . Особенно существенно это влияние для матричных экранов, где сопротивление  $R_0$  может достигать нескольких килоом и сильно различаться для разных участков экрана. Для сохранения одинаковой яркости всех точек экрана необходимо использование достаточно длительных импульсов (см. рис. 6 и формулу (I3)).

Рассмотрим подробнее (рис. I2) схему, в которой последовательно с образцом включен измерительный конденсатор емкостью  $C$ . Как уже указывалось выше, мы можем измерять поляризационное напряжение на этом конденсаторе в промежутке между двумя импульсами. Поляризационное напряжение на конденсаторе  $C - U_C$  и полное поляризационное напряжение на диэлектрике будут находиться в соотношении:

$$U_{\text{пол}} = U_C \frac{C + C_0}{C_0} \quad (I4)$$

С другой стороны, если длительность импульсов  $t_{\text{и}} > 3\tau_2$ , то  $U_{\text{пол}}$  будет определяться формулой (II). Приравняв (I4) и (II) и воспользовавшись очевидным соотношением

$$C_0 = \frac{C_a \cdot C_0}{C_a + C_0},$$

нетрудно получить формулы для емкости активного слоя и диэлектрика:

$$C_a = \frac{(U_0 - U_{\text{пор}}) C_0^2}{U_C C} + C_0 \quad (I5)$$

и

$$C_0 = \frac{U_C \cdot C}{U_0 - U_{\text{пор}}} + C_0 \quad (I6)$$

В этих формулах все величины довольно легко измеряемы. Таким образом можно очень просто и с достаточно большой точностью определить параметры эквивалентной схемы для конкретного ТПЭЛИ.

## Выводы

Приведенный анализ идеальной модели позволяет удовлетворительно объяснить зависимость перенесенного заряда и яркости от приложенного напряжения. С помощью этого анализа можно предсказать изменения в ВЯХ при изменении диэлектрической проницаемости и толщины слоев, сопротивления проводящего слоя, а также длительности и скважности импульсов, что имеет большое значение для оптимизации конструкции и условий возбуждения. Появляется возможность довольно легко измерить ряд параметров ТПЭЛИ, таких как емкости диэлектрика и активного слоя, темновое сопротивление активного слоя, сопротивление активного слоя в момент пробоя, величину токов утечки через диэлектрик в зависимости от температуры и приложенного напряжения.

Отклонения от идеальной модели, имеющие место для реальных образцов, следует приписывать конкретным физическим процессам, происходящим в диэлектрике и активном слое (см. наст. сб.).

## Литература

1. Smith D.H. Modelling a.c. thin-film electroluminescent devices // J. Lum. - 1981. - Vol. 23, N 1-2. - P. 209-235.
2. Mach R., Müller G.O. Efficiency and saturation in a.c. thin-film EL structures // Phys. Stat. Sol. (A). - 1984. - Vol. 81. - P. 609-623.
3. Howard W.E. Memory in thin-film electroluminescent devices // J. Lum. - 1981. - Vol. 23, N 1-2. - P. 155-173.
4. Битова Т.В., Васильченко В.П., Матвеев Л.Л. Внутризонная люминесценция в пленках  $ZnS$  // Ж.П.С. - 1982. - Т. 36. - Вып. 3. - С. 500-502.
5. Васильченко В.П. Приборы для измерения электрических параметров электролюминесцентных конденсаторов // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1980. - Вып. 553: Электролюминесцирующие структуры. - С. 63-69.

6. Васильченко В.П., Матизен Л.Л. Влияние процесса формовки на свойства электролюминесцентных пленочных конденсаторов // Ж.П.С. - 1983. - Т. 39. - Вып. 5. - С. 785-789.
7. Васильченко В.П., Войханский М.А., Матизен Л.Л. Свойства окиси иттрия как компонента тонкопленочных электролюминесцентных структур // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1986. - Вып. 742: Электролюминесцентные МДП - структуры. - С. 5-10.
8. Ogawa M., Nakada S., Sakurai M., Yoshika T. Luminescence and conduction charge in thin-film electroluminescent devices // J. Lum. - 1984. - Vol. 29, N 1. - P. 11-29.

THIN FILM ELECTROLUMINESCENT CAPACITORS  
UNDER PULSED EXCITATION

V. Vasilchenko, L. Matisen, M. Voiyhanski

S u m m a r y

In the present paper the equivalent circuit of ac-thin film electroluminescent structures has been analysed. The time chart of voltage across insulator and active layer under bipolar pulse excitation and the parameters of equivalent circuit have been calculated. This analysis correctly explains changes in the brightness-voltage and transferred charge-voltage characteristics resulting from the changes in the insulator and active layer capacitances as well as in the excitation conditions (pulse width, frequency).

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА СДВИГ ВОЛЬТ-ЯРКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ $ZnS(Mn)$ В ПРОЦЕССЕ РАБОТЫ

В.Е. Родионов, Д.А. Цыркунов, В.М. Шарый

Рассмотрена зависимость вольт-яркостных характеристик (ВЯХ) тонкопленочных электролюминесцентных структур (ТЭЛС) на основе  $ZnS(Mn)$  от условий получения люминесцентного слоя  $ZnS$ : температуры подложки и последующего термического отжига. Анализ изменений ВЯХ ТЭЛС, полученных при различных температурах отжига, в процессе стабилизации позволил высказать предположения о возможных механизмах этого процесса.

## Введение

В настоящее время общепризнана перспективность тонкопленочных электролюминесцентных структур на основе  $ZnS$  для создания различного типа индикаторов и экранов. В большинстве случаев эти структуры и, в частности, слои  $ZnS(Mn)$  получают методами термического или электронно-лучевого испарения. Одним из наиболее важных технологических параметров при изготовлении люминесцентного слоя в ТЭЛС для получения высокой яркости и эффективности электролюминесценции является температура подложки и последующего термического отжига [1, 2, 3].

Наилучшие результаты были получены при температурах подложки  $150-200^{\circ}C$  и температурах термического отжига  $500-560^{\circ}C$  и выше в течение одного-двух часов [4, 5, 6]. Выбор температуры подложки в интервале  $150-200^{\circ}C$  обусловлен компромиссом между скоростью осаждения и качеством тонкой пленки  $ZnS(Mn)$ . С увеличением (свыше  $140^{\circ}C$ ) температуры подложки наблюдалось увеличение размеров зерен параллельно поверхности слоя, приводящее к увеличению яркости и эффективности электролюминесценции.

Снижение порога свечения, наблюдаемое после термического

отжига нанесенного слоя  $ZnS(Mn)$ , может быть связано с лучшей активацией (увеличением концентрации 2-х зарядных ионов  $Mn^{+2}$ ) и распределением марганца [I], дальнейшим увеличением средних размеров зерен и сегрегации  $Mn^{+2}$  из середины кристаллов на границу зерен или изменением модификации, либо свойств диэлектриков ТПЭС.

Полученные таким образом ТПЭС обладают высокой яркостью, свыше  $10^3$  кд/м<sup>2</sup> и эффективностью I-I,5 л/м вт. Однако при первоначальном включении этих структур наблюдается изменение их характеристик, особенно ВЯХ, в первые десятки часов работы. Затем характеристики стабилизируются и не наблюдается заметной деградации в течение 10-30 тысяч часов работы [2, 7].

До настоящего времени не было попытки сопоставить условия получения, в частности, термические отжиги, с последующей быстрой начальной деградацией характеристик ТПЭС. Этому вопросу и посвящена настоящая работа.

#### Методика эксперимента

В основе исследованных образцов лежит многослойная МДЦМ структура, получаемая методами вакуумного напыления. Электродами, как обычно, служили слои  $In_2O_3-Sn$  и  $Al$ . В качестве диэлектрических слоев использовались различные сочетания пленок  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и др. В качестве электролюминесцентного (ЭЛМ) слоя -  $ZnS$ , легированный  $Mn$ , получаемый электронно-лучевым напылением. Температура подложки при напылении  $ZnS-Mn$  варьировалась от 100 до 350°C. Термообработка проводилась в вакууме. Температура термообработки была 350-650°C, время - I час. В связи с высокой температурой термообработки использовались высокотемпературные подложки из стекла, типа ЛК-7. Напыление основных слоев проводилось в вакуумных установках типа ВУ-IA.

Толщина слоев структуры во всех случаях была постоянной, постоянным выдерживался состав диэлектриков и концентрация вводимого в  $ZnS$  марганца. Данные параметры по толщине контролировались с помощью встроенного в вакуумную установку прибора оптического контроля и проверялись с помощью микроинтерферометра-толщиномера МИИ-4 по образцам-свидетелям. Концентрация вводимого марганца контролировалась технологически и с помощью метода, описанного в работе [8].

На исследуемых ТПЭС измерялись до термообработки и в

процессе стабилизации вольт-яркостные характеристики при возбуждении синусоидальным и знакопеременным импульсным напряжением различной частоты с амплитудой до 300 вольт, яркость регистрировалась стандартным фотометром ФПЧ.

### Экспериментальные результаты

Как видно из приведенных на рис. 2 характеристик, амплитудная яркость этих образцов ТПЭЛС примерно такая же, как на образцах ТПЭЛС, прошедших термообработку, а деградиационный сдвиг ВЯХ в процессе стабилизации (20, 150 часов) практически отсутствует. Крутизна ВЯХ этих образцов ТПЭЛС приближается к крутизне ВЯХ образцов ТПЭЛС, прошедших обычные термообработку и стабилизацию параметров (рис. 1).

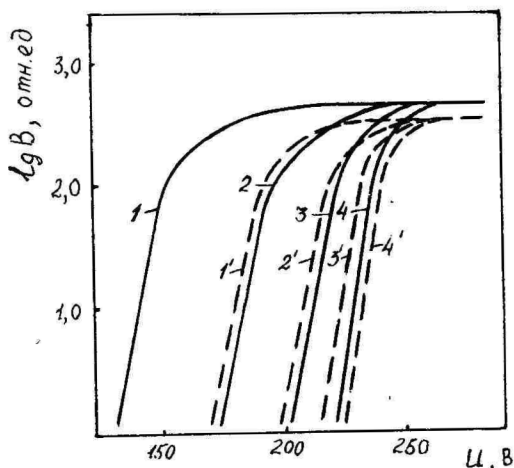


Рис. 1. Сдвиг ВЯХ образцов ТПЭЛС в процессе стабилизации. 1, 2, 3, 4 - температура термообработки 580°C, 1', 2', 3', 4' - температура термообработки 450°C. Время стабилизации 1, 1' - 0 часов, 2, 2' - 20 часов, 3, 3' - 80 часов, 4, 4' - 150 часов.

Fig. 1. Variation in the brightness-voltage characteristics ACTFEL samples after stabilization. 1, 2, 3, 4 - temperature 580°C. 1', 2', 3', 4' - temperature 450°C. Stabilisation time: 1, 1'-0hr.; 2, 2'-20hr.; 3, 3'-80hr.; 4, 4'-150hr.

На рис. 3 представлены ВЯХ образцов ТПЭЛС, полученных при тех же условиях, что и образцы, характеристики которых представлены на рис. 2, но прошедших последнюю термообработку при  $580^{\circ}\text{C}$ . Наблюдаемый после термообработки ТПЭЛС сдвиг ВЯХ и деградационный сдвиг ВЯХ после стабилизации приводит к тому, что ВЯХ-4 (рис. 3) практически совпадает с исходной ВЯХ-3 (рис. 2).

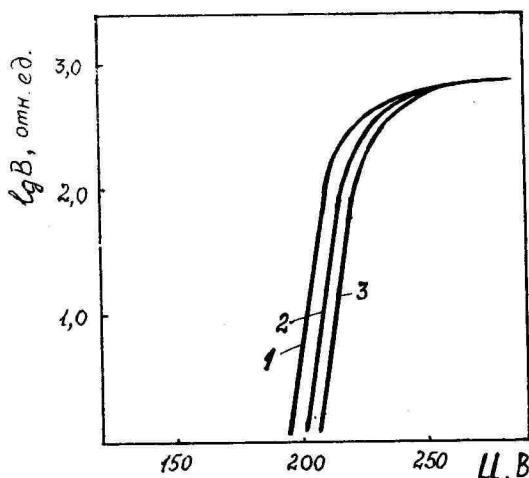


Рис. 2. Сдвиг ВЯХ образцов ТПЭЛС (не прошедших термообработку) в процессе стабилизации.

$T_{\text{подл.}} > 200^{\circ}\text{C}$ . Время стабилизации 1 - 0, 2 - 20, 3 - 150 час.

Fig. 2. Variations in the brightness-Voltage characteristics ACTFEL samples after stabilization (without temperature covering).

$T_{\text{subst.}} 200^{\circ}\text{C}$ . Stabilization times: 1 - 0hr; 2 - 20hr; 3 - 150 hr.

Таким образом, термообработка приводит к сдвигу ВЯХ в сторону меньших напряжений поджига, а последующая стабилизация - к исходному состоянию ВЯХ. Причем при температурах подложки  $> 200^{\circ}\text{C}$  эти ВЯХ ТПЭЛС (исходных и прошедших термообработку и стабилизацию) практически не отличаются ни крутизной, ни максимальной яркостью, ни рабочим напряжением.

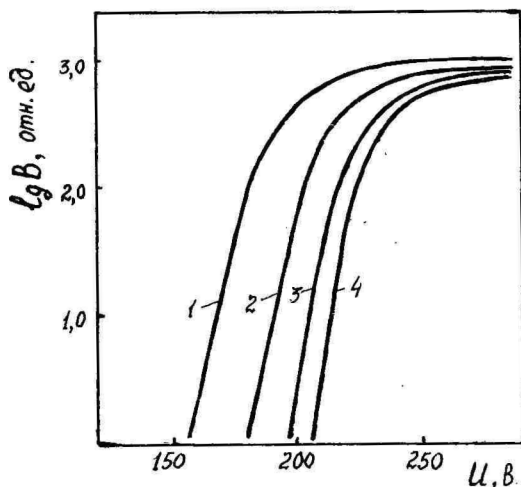


Рис. 3. Сдвиг ВЯХ образцов ТПЭЛМ (прошедших термообработку) в процессе стабилизации. Температура подложки -  $200^{\circ}\text{C}$ , термообработки -  $580^{\circ}\text{C}$ . Время стабилизации 1 - 0, 2- 20, 3- 80, 4 - 150 часов.

Fig. 3. Variations in the brightness-Voltage characteristics ACFEL (after temperature covering) in stabilization times.

$T_{\text{subst.}} 200^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{covering}} = 580^{\circ}\text{C}$ .

Stabilization time: 1 - 0hr; 2 - 20hr; 3 - 80hr; 4 - 150hr.

На рис. 4 представлены данные, полученные К. Okamoto и др. [6]. Авторы использовали ТПЭЛС с различными диэлектрическими слоями  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$ , резко отличающимися величиной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Исходя из того, что при использовании диэлектрика с большей диэлектрической проницаемостью  $\text{PbTiO}_3$  резко упал порог поджига, следует сделать вывод, что авторы в случае  $\text{PbTiO}_3$  использовали существенно меньший слой диэлектрика. Однако деградационный сдвиг при работе в течение 150 часов авторы приписали также использованию различных диэлектриков. В то же время температура отжига при использовании  $\text{Y}_2\text{O}_3$  составляла  $560^{\circ}\text{C}$ , а  $\text{PbTiO}_3 \sim 400^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, величина деградационного сдвига ВЯХ

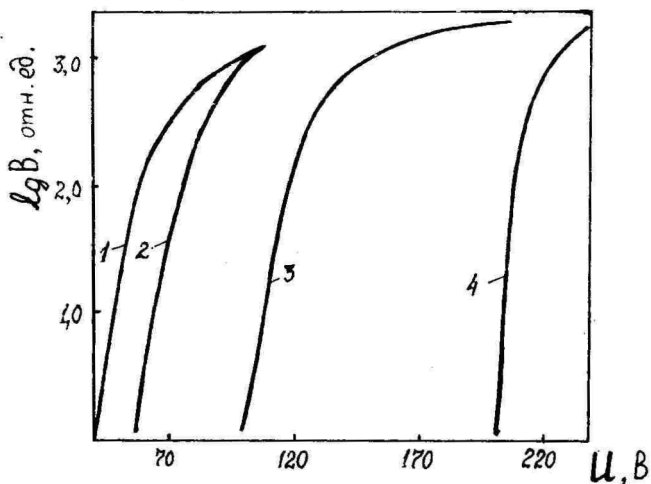


Рис. 4. Сдвиг ВЯХ образцов ТПЭЛС в процессе работы (стабилизации) по данным работы [13].  
 1, 2 - ТПЭЛС с диэлектрическими слоями  
 $T_{\text{отж.}} \sim 400^{\circ}\text{C}$   
 3, 4 - ТПЭЛС с диэлектрическими слоями  
 $T_{\text{отж.}} \sim 560^{\circ}\text{C}$   
 Время стабилизации 1,3 - 0 часов, 2,4 - 150 час.

Fig. 4. Variations in the brightness-Voltage characteristics ACTFEL samples during the work (stabilization) 12

1,2 - ACTFEL sample with insulation layers  
 $T_{\text{covering}} \quad 400^{\circ}\text{C}$   
 3,4 - ACTFEL sample with in solution layers  
 $T_{\text{covering}} \quad 560^{\circ}\text{C}$   
 Stabilization time: 1,3 - 0hr; 2,4 - 150hr.

зависела, как и в нашем случае (рис. 1), от температуры термообработки. Кроме того, использование более тонкого слоя диэлектрика [кривые 1, 2 (рис. 4)] привело, по-видимому, к тому, что резко снизилась надежность всей структуры, т.к. в приведенных ВЯХ не наблюдается выход на насыщение.

## Обсуждение результатов

Прежде чем анализировать полученные результаты, попробуем установить, на какие параметры ЭЛМ слоя или состава ТПЭЛС в целом может влиять термообработка и последующая стабилизация параметров ТПЭЛС.

В простейшем случае, если учитывать то, что все измерения ВЯХ ТПЭЛС проводились при одинаковых условиях возбуждения и на одинаковых структурах, яркость электролюминесценции  $B$  в каждый момент времени будет пропорциональна средней (по площади) плотности тока  $j_z$  концентрации эффективных центров электролюминесценции (ионов  $Mn^{+2}$ )  $N$  и сечению захвата  $C$  носителей (горячих электронов) данным центром электролюминесценции.

$$B \sim N, j_z, C.$$

Рассмотрим теперь, каким образом термообработка и стабилизация параметров ТПЭЛС могли оказать влияние на данные параметры, при условии, что вводимая концентрация  $Mn$  была постоянной во всех образцах ТПЭЛС, а средняя плотность тока в слое  $ZnS$  пропорциональна напряженности поля на этом слое. Отметим также, что, исходя из полученных экспериментальных данных, процессы, приводящие к сдвигу ВЯХ в сторону меньших напряжений поджига, практически полностью компенсируются (или нейтрализуются) последующей стабилизацией, что приводит к возврату ВЯХ к исходному положению.

### Влияние термообработки и стабилизации на сечение захвата носителей

Высокотемпературная ( $580^{\circ}C$ ) термообработка приводит к появлению в слое  $ZnS$  ( $Mn$ ) большого количества различного рода дефектов. В условиях повышенной температуры увеличивается способность как дефектов, так и различных примесей мигрировать по слою, особенно по границам и поверхностям кристаллитов. Попадая в зону расположения иона марганца  $Mn^{+2}$ , они (дефекты, примеси) могут комплексоваться, образуя сложный комплексный центр электролюминесценции. При этом увеличивается сечение захвата носителей таким центром, хотя излучение по-прежнему, как и в случае изолированного иона  $Mn$ , остается внутрицентровым. Увеличение сечения захвата

носителей центром после термообработки при прочих равных условиях может сдвинуть ВЯХ ТПЭС в сторону меньших напряжений поджига.

При стабилизации характеристик ТПЭС комплексы, попадая в сильное ( $> 2 \cdot 10^6$  В/см) знакопеременное поле, приводящее к тому же к довольно значительному нагреву слоя  $ZnS$ , должны распаться и довольно быстро, что может привести к деградационному сдвигу ВЯХ (особенно заметному в первые часы работы) к исходному положению.

#### Влияние термообработки и стабилизации на "эффективную" концентрацию центров свечения

Так как исходная концентрация марганца, вводимая в слой  $ZnS$ , постоянна, то можно предположить, что термообработка влияет только на "эффективную" концентрацию марганца.

Известно, что в процессе термообработки происходит сегрегация ионов марганца из середины кристаллов на границу зерен, причем концентрация ионов марганца на границах зерен в несколько раз превышает концентрацию внутри зерна. Таким образом, происходит как бы "эффективное" увеличение концентрации ионов  $Mn$  в местах, где имеется большая вероятность соударения с ними горячих электронов.

Кроме того, располагаясь по поверхности кристаллитов, ионы марганца улучшают условия выхода излучения из слоя  $ZnS$ , что также способствует увеличению  $\beta$ , связанной с концентрацией марганца.

Попадая в знакопеременное поле, в процессе стабилизации происходит обратный процесс (десегрегация) — ионы марганца равномерно располагаются по слою  $ZnS$ , уменьшая таким образом "эффективную" концентрацию центров электролюминесценции.

#### Влияние термообработки и стабилизации на плотность тока $j_z$ в $ZnS$

Влияние термообработки на плотность тока в слое  $ZnS(Mn)$  может быть обусловлено следующими механизмами.

I. При термообработке в решетке  $ZnS$  возникают дефекты типа изоэлектронных ловушек, которые находятся как в объеме слоя, так и на его поверхности. Их уровни располагаются вблизи валентной зоны (на  $\sim 0,2$  эВ от ее потолка) и проявляются в спектрах поглощения и возбуждения  $ZnS-Mn$  [2]. Эти

ловушки являются "поставщиками" свободных электронов и дырок в объеме слоя и увеличивает концентрацию электронов на поверхностных уровнях захвата, что при приложении поля увеличивает плотность тока через слой  $ZnS$ . При стабилизации дефекты тока изоэлектронных ловушек исчезают, они вытесняются на поверхность слоя, и начинает превалировать один механизм образования носителей, что в общем случае уменьшает плотность носителей тока.

Данный механизм имеет подтверждение в изменении крутизны ВЯХ.

2. При термообработке ионы  $Г_n$ ,  $Sn$  и др. примесей из проводящего слоя диффундируют [7] в приповерхностный слой диэлектрика, образуя целые ионные комплексы проводимости, что уменьшает эффективную толщину диэлектрического слоя и приводит к увеличению напряженности поля на слое  $ZnS$ , а следовательно, к увеличению плотности тока.

Знакопеременное поле (стабилизация) приводит к распаду ионных комплексов и восстановлению эффективной толщины диэлектрического слоя, а значит, к уменьшению плотности тока в  $ZnS$ .

### Выводы

Исследовано влияние стабилизации параметров ТПЭЛС на ВЯХ от условий получения и, в частности, температур термообработки и подложки. Установлено, что в случае напыления на "перегретую" подложку ( $T_{подл.} \geq 200^\circ C$ ) и отсутствия последующей термообработки деградационный сдвиг вольт-яркостных характеристик ТПЭЛС в течение 150 часов работы не наблюдается.

Проведенные термообработки сдвигают ВЯХ в сторону меньших напряжений, причем тем сильнее, чем выше температура термообработки. Последующая (в течение 80-150 часов) стабилизация возвращает ВЯХ ТПЭЛС в исходное (до термообработки) состояние.

Обсуждены возможные механизмы данного явления. Для уточнения вклада каждого из предложенных механизмов, либо установления иного механизма, необходимы более детальные исследования влияния каждого из них на ТПЭЛС в процессе изготовления и работы (стабилизации).

1. Mach R., Müller G.O. Physical concepts of high-field thin-film electroluminescence devices // Phys. Stat. Sol. (a). - 1982. - Vol. 69, N 11. - P. 11-66.
2. Власенко Н.А., Куриленко Б.В., Цыркунов Ю.А. Электролюминесцентные тонкопленочные излучатели и их применение. - Киев: Общество "Знание", 1981.
3. Власенко Н.А. Фото и электролюминесценция пленок // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1973. - Вып. 3: Тр. по электролюминесценции. - С. 3-68.
4. Kun Z.K., Leksell D., Malinberg R.P. et al. The influence of chlorine of crystal structure and electroluminescent behavior of ZnS:Mn films in thin film electroluminescent devise // J. Electronic Material. - 1981. - Vol. 10, N 287.
5. Inoguchi T. and Mito S. Phosphor films // Topics in Applied Physics. - Heidelberg: Springer Verlag. - 1977. - Vol. 17, p. 222.
6. Okamoto K. and Hamakava Y. Bright green electroluminescence in thin-film ZnS:TbF<sub>3</sub> // Applied Physics Letters. - 1979. - Vol. 35. - P. 508.
7. Власенко Н.А. О механизме старения электролюминесцирующих пленок сульфида цинка и путях повышения их долговечности // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1976. - Вып.5: Тр. по электролюминесценции. - С. 22-52.
8. Vlasenko N.A., Kopytko Yn.V., Pecar V.S. Concentration and field dependence of electroluminescence decay kinetic in ZnS:Mn thin-film structures // Phys. Stat. Sol. (a). - 1984. - Vol. 81. - P. 661.

THE INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT TEMPERATURE ON THE  
BRIGHTNESS-VOLTAGE CHARACTERISTICS SHIFT OF ZnS:Mn  
THIN-FILM ELECTROLUMINESCENT (ACTFEL) STRUCTURES

V. Rodionov, U. Cirkunov, V. Shari

S u m m a r y

The shift of brightness-Voltage characteristics of  $V_2O_3$  double insulating ZnS:Mn alternating current thin-film electroluminescent (ACTFEL) structures during the first 150 hours of operation is related to the structure preparation parameters such as substrate temperature during ZnS evaporation and the subsequent thermal treatment temperature.

The brightness-Voltage characteristic of ACTFEL shift to lower voltages by increasing temperature and time of thermal treatment but after the first 100-150 hours of operation it returns to the initial position. A possible mechanism of the observed phenomenon has been proposed.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК $ZnS$ , ПОЛУЧЕННЫХ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ПАРА ХЕЛАТНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (МОС)

А.И. Дяденко, Я.Ф. Кононец, М.Я. Рахлин, В.Е. Родионов

Из хелатных металлоорганических соединений (МОС) выращены пленки  $ZnS$ , опробована возможность их легирования в процессе роста. Проведены исследования кинетики роста, структуры и свойств пленок.

## Введение

Тонкие пленки  $ZnS$ , как легированные, так и нелегированные, находят широкое применение в различных областях оптоэлектроники [1, 2]: при изготовлении электролюминесцентных структур, фотоприемников в УФ-области, ИК-фильтров и др. Одним из наиболее перспективных методов получения пленок  $ZnS$  является "МОСVD" -метод [3, 4], заключающийся в использовании термоллиза паров металлоорганического соединения цинка (димети- или диэтилцинка) и сероводорода, доставляемых в зону осаждения потоком газа-носителя ( $Ar, N_2$ ), где поддерживается температура  $\sim 400\div 500^\circ C$ . Качество полученных "МОСVD"-методом пленок высокое, о чем свидетельствуют данные по свойствам эпитаксиальных пленок  $ZnS$ , выращенных на GaAs и GaP, поликристаллических пленок, осажденных на стекло, а также пленок  $ZnS$ , легированных марганцем [5]. Данный метод осаждения имеет ряд недостатков: относительно высокие температуры процесса осаждения, использование двух газовых компонент для осаждения одного соединения, токсичность исходных веществ.

В работе [6] показано, что пленки  $ZnS$ , полученные из хелатных МОС типа  $ML_2$  [7] (M - металл-комплексообразователь, L - серосодержащий лиганд) и отожженные в шихте, содержащей марганец, обнаруживают интенсивную электролюминесценцию. При этом высокотемпературный отжиг ( $500\div 600^\circ C$ ), необходимый для диффузионного введения марганца, лишает данную технологию

основных преимуществ: низкотемпературности, возможности контролируемого введения и распределения лигатуры.

В данной работе исследуются свойства пленок  $ZnS$ , выращенных из пара хелатов цинка, важные с точки зрения получения на их основе активных элементов тонкопленочных электролюминесцентных структур.

### Методика получения и исследования пленок $ZnS$

Тонкие пленки  $ZnS$  выращивались "MOCVD"-методом с использованием в качестве исходного пленкообразующего вещества пара хелатных МОС типа  $M_1L_2$ . Хелатные МОС указанного типа обладают, по данным термического анализа [7], значительной летучестью и разлагаются до сульфида цинка при термическом воздействии ( $T \geq 300^\circ C$ ). Осаждение проводили в вертикальном кварцевом реакторе с резистивным нагревом в квазизамкнутом объеме при атмосферном давлении. В качестве подложек использовали ситалл, кварцевое стекло, высокотемпературное стекло типа ЛК-7.

Толщина пленок определялась интерферометрическим методом с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Структура и фазовый состав пленок  $ZnS$  исследовались рентгеновским методом на установке ДРОН-3 с использованием  $Cu-K_\alpha$  излучения, а также электронографическим методом на отражение с помощью электронографа ЭГ-100А ( $L_\lambda = 26,35 \text{ мм/А}$ ). Оптическое пропускание пленок  $ZnS$  в диапазоне длин волн 300–1200 нм измеряли на спектрофотометре СФ-4, а пористость осажденных пленок — электрохимическим медно-желатиновым методом. Электрическая прочность пленок контролировалась по пробивному напряжению, измеряемому по методике, описанной в [8].

Спектральные зависимости фотолуминесценции чистых пленок  $ZnS$  и легированных марганцем измеряли на спектрофотометре ИСП-51 при возбуждении лазером с  $\lambda_{\text{возб}} = 0,34 \text{ мк}$ .

### Результаты и их обсуждение

Наблюдаемое постоянство скорости роста пленок  $ZnS$ , при неизменных температурах и давлении паров, для толщин от нескольких сотен ангстрем до нескольких микрон позволяет представить кинетику роста пленок  $ZnS$  (рис. 1) как зависимость скорости роста пленок от температуры и давления. Обработка экспериментальных результатов методом МНК показала, что за-

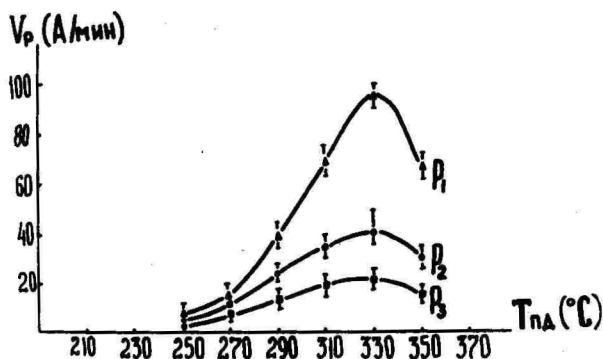


Рис. 1. Зависимость скорости роста пленок ZnS от температуры подложки и давления паров исходного вещества:  $P_1 > P_2 > P_3$ .

Fig. 1. The dependences of the ZnS-film growth rate on the substrate temperature and the initial substance:  $P_1 > P_2 > P_3$ .

зависимость  $V_p(T)$  носит Аррениусовский характер, а  $V_p(P)$  - линейный характер в диапазоне температур 240-320°C. Энергия активации процесса роста на линейном участке  $V_p(P)$  составляет  $20,3 + 0,8 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ . Линейный характер зависимости  $V_p(P)$ , а также величина энергии активации свидетельствуют о том, что на этом участке процесс роста лимитируется активированной адсорбцией комплексов  $M_L_2$ . Ход кривых на рис. 1 при  $T_{pd} \geq 330^\circ\text{C}$  свидетельствует об уменьшении вклада активированной адсорбции в ограничение скорости роста и переходе в этой области температур к преимущественному процессу гомогенного осаждения, что приводит к уменьшению скорости роста и получению мутных пленок с ухудшенной адгезией.

Данные структурных исследований, представленные на рис. 2 (электронограммы пленок ZnS, полученных при различной температуре) и на рис. 3 (рентгенограммы пленок ZnS различной толщины), свидетельствуют о том, что фазовый состав и структура пленок зависят от температуры подложки и толщины пленок (последний параметр для тонких пленок может трактоваться

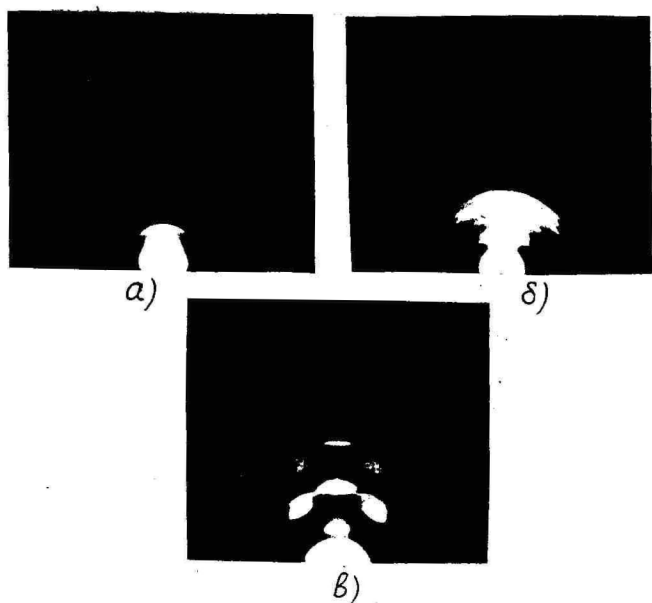


Рис. 2. Электронограммы неотожженных пленок, выращенных при различных температурах подложки:

2а - ZnS при  $T_{\text{пд}} = 260^{\circ}\text{C}$ ;  
 2б - ZnS при  $T_{\text{пд}} = 290^{\circ}\text{C}$ ;  
 2в - ZnS:Mn при  $T_{\text{пд}} = 310^{\circ}\text{C}$ .

Fig. 2. Electron microscope patterns of the unannealed films grown at various substrate temperatures:

2a - ZnS at  $T_{\text{sub}} = 260^{\circ}\text{C}$ ;  
 2b - ZnS at  $T_{\text{sub}} = 290^{\circ}\text{C}$ ;  
 2c - ZnS:Mn at  $T_{\text{sub}} = 310^{\circ}\text{C}$ .

также как термодинамический [9]). Пленки одинаковой толщины, полученные при низких температурах ( $T \leq 260^{\circ}\text{C}$ ), - двухфазные с преобладанием  $\alpha$ -фазы. При осаждении с температурой подложек  $T > 260^{\circ}\text{C}$  пленки ZnS растут однофазными  $\alpha$ -модификации. При этом температуры в области  $280\text{--}310^{\circ}\text{C}$  являются благоприятными для ориентированного роста. Если у тонких пленок ZnS ( $< 0,25$  мкм) наблюдаются различные направления ориентированного роста, то после достижения пленками толщины  $> 0,25$  мкм они проявляют в основном преимущественную ориентацию в направлении  $[00.2]$  перпендикулярно плоскости подложки. О высокой степени ориентации пленок и совершенстве их

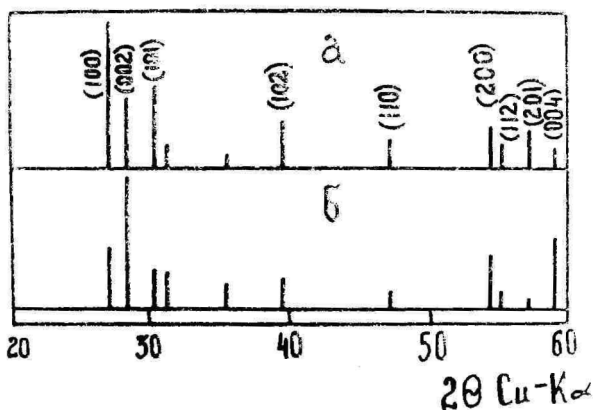


Рис. 3. Рентгенограммы неотожженных пленок  $ZnS$  различной толщины, выращенных при одинаковой температуре: а - д = 0,8 мкм; б - д = 1,5 мкм.

Fig. 3. The x-ray patterns of the unannealed  $ZnS$ -films of different thicknesses grown at the same substrate temperature: а - d = 0,8 m; б - d = 1,5 m.

структуры свидетельствует большая интенсивность отражения от плоскости (00.4), вторая по величине интенсивности линия на дифрактограммах после отражения от плоскости (00.2).

Введение марганца в пленки  $ZnS$  приводит к появлению некоторого количества  $\beta$ -фазы без нарушения степени текстурированности и ориентационных соотношений для  $\alpha$ -фазы. При этом ось текстуры  $\beta$ -фазы параллельна оси текстуры  $\alpha$ -фазы  $[III] \parallel [00.2]$ . Величина зерна в пленках различной толщины, осажденных в одинаковых условиях, по расчетным данным с помощью уравнения Шеррера для ширины рентгеновских рефлексов (00.4) изменяется от 500-700 Å (для пленок  $d \leq 0,25$  мкм) до 1700-2000 Å ( $d > 1,2$  мкм).

Спектры пропускания пленок  $ZnS$ , представленные на рис.4, свидетельствуют об их высокой прозрачности в области длин волн более 460 нм. Пленки толщиной менее 0,20 мкм (кривая I на рис. 4), полученные при низких температурах, имеют аморфную структуру и не имеют четкого края поглощения. У пленок

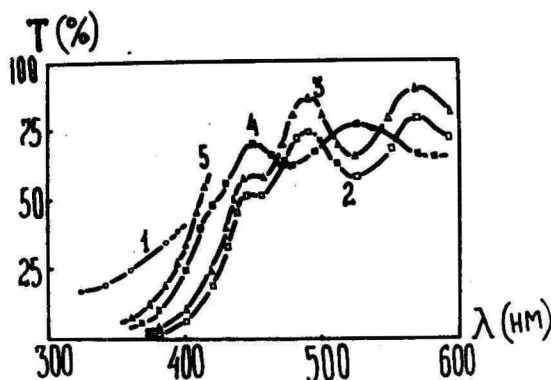


Рис. 4. Спектры пропускания пленок  $ZnS$   
 1 - тонкая неотожженная пленка  
 $d < 0,1$  мкм;  
 2,3 - неотожженные пленки различной  
 толщины;  
 4 - пленка, отоженная в вакууме;  
 5 - пленка, отоженная в аргонородо-  
 родной смеси.

Fig. 4. Transmission spectra of  $ZnS$  -films:  
 1 - thin unannealed film  $d = 0,10$   $\mu$ m;  
 2,3 - unannealed films of different thicknesses;  
 4 - vacuum-annealed film;  
 5 - the film annealed in the mixture of  
 argon and hydrogen.

$ZnS$  толщиной более  $0,25$  мкм появляется четко выраженный край поглощения, сдвинутый к  $400$  нм в зависимости от толщины пленки и температуры осаждения (кривые 2,3). Этот сдвиг, видимо, связан с тем, что термическая деструкция исходных комплексов на подложке происходит при избытке атомов серы в адсорбционном слое, которые и попадают в межкристаллитное пространство растущего поликристаллического слоя. В пользу данного предположения свидетельствуют следующие факты: 1) в исходном комплексе - два серосодержащих лиганда, разложение одного из которых может привести к образованию серы или сер-

ных ассоциатов; 2) на дифрактограммах пленок  $ZnS$  проявляются два четких рефлекса ( $2\theta = 31^{\circ}16'$ ;  $36^{\circ}16'$ ), которые нами индцированы как отражение от серной фазы; 3) при отжиге в вакууме ( $T = 580^{\circ}C$ ) или в аргоноводородной смеси ( $T = 600^{\circ}C$ ) в спектрах пропускания наблюдается сдвиг края в коротковолновую область (кривые 4, 5), а также резкое уменьшение интенсивности серных рефлексов на дифрактограммах; 4) зависимость положения края поглощения от толщины пленки и температуры осаждения: сдвиг края тем больше, чем больше толщина  $ZnS$  и  $T_{\text{ос}}$ ; 5) количественное содержание серы, приблизительно определяемое по сдвигу края поглощения и дифрактограммам, составляет величину порядка нескольких весовых процентов у неотожженных образцов.

Спектры фотолуминесценции исследованных пленок (зоназонное возбуждение,  $T = 300^{\circ}K$ ) приведены на рис. 5. Нелегированные пленки имеют слабое свечение с  $\lambda_m = 0,74$  мкм (кривая 1). Свечение пленок, легированных марганцем в процессе роста, на порядок величины интенсивнее, а спектр (кр. 2) состоит из полос с максимумами 0,58; 0,65; 0,74 мкм. Отжиг нелегированных пленок в вакууме или  $H_2$  при температуре, больше температуры получения, обычно приводит к ослаблению свечения. Аналогичный отжиг пленок, легированных марганцем, способствовал возрастанию более коротковолнового свечения (кривая 2).

Кривая 4 – спектр фотолуминесценции пленки  $ZnS:Mn$ , полученной вакуумным напылением, где подобные спектры достаточно хорошо изучены. Наблюдаемое соответствие спектров (кр. 2, 3 и кр. 4) позволяет утверждать, что полосы 0,58 и 0,65 мкм в наших пленках  $ZnS$  тоже обусловлены излучением ионов  $Mn^{2+}$ , т.е. легирование пленок марганцем имеет место в процессе роста. Однако доминирование в спектрах излучения таких пленок полосы 0,76 мкм обусловлено, как следует из особенностей ее поведения, дефектами пленок. Изучение природы дефектов, их влияния на излучение марганцевых центров в полученных пленках  $ZnS$  требует дополнительных исследований.

Пористость пленок  $ZnS$  контролировалась электрохимическим медно-желатиновым методом. Если у тонких пленок толщиной 0,10–0,25 мкм плотность пор составляла величину от нескольких единиц до десятков пор/ $cm^2$  с размерами менее 0,1 мкм, то для более толстых и текстурированных пленок ( $d \geq 0,4$  мкм) характерно увеличение как пористости (до 200 пор/ $cm^2$ ), так и размеров пор до 0,3 мкм и более. Приведенные значения

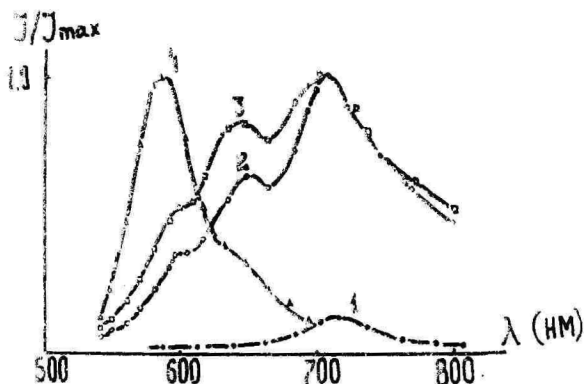


Рис. 5. Спектры фотолуминесценции пленок:  
 1 - нелегированная неотожженная пленка;  
 2 - легированная марганцем пленка до отжига;  
 3 - пленка 2 после отжига;  
 4 - легированная пленка, полученная вакуумным способом.

Fig. 5. Photoluminescence spectra of ZnS:Mn films:  
 1 - undoped unannealed ZnS -film;  
 2 - the Mn -doped film before annealing;  
 3 - the same film as 2 after annealing;  
 4 - the Mn -doped film produced by means of the vacuum deposition techniques.

пористости свидетельствуют об удовлетворительном качестве осаждаемых пленок, учитывая при этом, что значения пористости для вакуумных слоев ZnS той же толщины обычно значительно выше (на 1-2 порядка).

Электрическая прочность полученных пленок также зависит от условий получения и толщины. Пробивное напряжение для слоев ZnS толщиной  $0,10 \pm 0,25$  мкм составляет  $(5,0 \pm 6,0) \cdot 10^6$  В/см, а для более толстых ( $0,40 \pm 0,75$  мкм) - соответственно  $(2,1 \pm 4,0) \cdot 10^6$  В/см. Очевидно, снижение электрической прочности толстых пленок можно связать с появлением ориентированности у растущих слоев и увеличением числа микропор. Для выяснения причины такой корреляции электрических свойств и структуры пленок необходимы дополнительные исследования.

## Выводы

В результате исследования условий роста и свойств пленок  $ZnS$ , полученных модифицированным "MOCVD"-методом, показано, что: 1) высокотекстурированные однофазные пленки  $ZnS$  растут в высокотемпературной части кинетической области, где лимитирующей стадией роста является активированная адсорбция исходных комплексов; 2) структура и свойства пленок зависят как от условий осаждения, так и от толщины слоя; 3) наличие серной фазы в количестве нескольких процентов у пленок  $ZnS$ , которое зависит от толщины пленки и температуры осаждения; 4) данный метод позволяет получать слои  $ZnS$ , легированные в процессе роста.

## Литература

1. Физика и техническое применение полупроводников  $A^2B^6$  // 5-ое Всесоюзное совещание: Тез. докл. - Вильнюс, 1983.
2. Берченко Н.Н., Кревс В.Е., Средин В.Г. Полупроводниковые твердые растворы и их применение: Справочник. - М.: ВИМО, 1982. - С. 208.
3. Разуваев Г.А. и др. Металлоорганические соединения в электронике. - М.: Наука. 1972. - 479 с.
4. Cattell A.F., Cockayns B. Electroluminescence from films of  $ZnS:Mn$  Prepared by Organometallic CVD // IEEE Transaction on Electron Devices. - 1983. - ED-30, N 5, P.
5. Dean P.J. Comparison of MOCVD-Grown with Conventional II-VI materials parameters for EL thin films // Phys. Stat. Sol. (a). - 1984. - Vol. 81, N 2. - P. 625-646.
6. Свечников С.В., Савин А.К., Завьялова Л.Н. Характеристики электролюминесцентных излучателей на основе пленок сульфида цинка, полученных из хелатных МОС // XXX совещание по люминесценции: (Неорганические кристаллы): Тез. докл. - Ровно, 1984. - С. 154.
7. Свечников С.В. и др. Исследование кинетики роста пленок сульфидов кадмия и цинка, химически осажденных из металлоорганических соединений // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. - 1978. - Т. 14. - № 4. - С. 636.

8. Корзо В.Ф., Черняев В.Н. Диэлектрические пленки в микроэлектронике. - М.: Энергия, 1977. - 236 с.
9. Палатник Л.С., Папилов И.И. Эпитаксиальные пленки. - М.: Наука, 1971. - 480 с.

ZnS THIN FILMS INVESTIGATION PRODUCED BY  
VAPOUR DEPOSITION FROM CHELATE MOC

A. Dyadenko, Ya. Kononets, M. Rahlin, V. Rodionov

S u m m a r y

It is shown that the ZnS -films grown from the chelate MOC by the vapour thermodestruction techniques could be easily doped by  $Mn^{2+}$  during the growth process.

The undoped ZnS -films had almost no pin-holes with the breakdown field strengths ranging from  $2,1 \cdot 10^6$  V/cm to  $6,0 \cdot 10^6$  V/cm and were highly textured in the direction [0002] perpendicular to the substrate. The X-rays analysis and the study of the transition spectra revealed the formation of the sulphur phase during the ZnS -film growth.

The photoluminescence spectra of the ZnS:Mn films under study have rather complicated character and the further studies are necessary to identify the nature of the light emitting.

## ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $ZnS$ -ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРА С СУПЕРИОННЫМ ПРОВОДНИКОМ

Л.Д. Матизен, Э.К. Тальвисте, А.-А.А. Таммик

Приведены основные результаты работы, позволяющие установить зависимость яркости от электролюминесценции осаденных на зерна люминофора покрытий в виде молекулярных слоев.

Во многих случаях при исследовании характеристик кристаллофосфоров необходимо учитывать влияние на них состояния поверхности. Получен ряд данных, которые свидетельствуют о существенной роли поверхности в старении  $ZnS$ -электролюминофоров [1-3]. При исследовании процессов деградации в работе [4] делается вывод, что для обеспечения работоспособности электролюминесцентных изделий необходимо предупредить развитие предпробойных явлений, для чего вводятся защитные слои из электрически прочных материалов. Однако при этом происходит снижение яркости свечения.

Нами была сделана попытка создать электролюминесцентный элемент с высокой электрической прочностью и яркостью свечения. Для этого на люминесцентный материал был нанесен слой суперинного проводника  $KAg_4I_5$  в виде тонкой пленки. Толщина нанесенной пленки была не более 1 мкм.

На рис. 1 представлено электролюминесцентное устройство, в котором между диэлектриком и люминофором расположен слой суперинного проводника.

Возрождение интереса к физическим свойствам суперинных проводников связано с общим развитием физики некристаллических фаз и стимулируется технологическими применениями этих материалов в качестве твердых электролитов [5]. Наиболее характерными чертами суперинной фазы является комбинация в твердой фазе ионной проводимости  $\sigma = 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , похожей на ту, что имеется в расплавах с низкой энергией активации

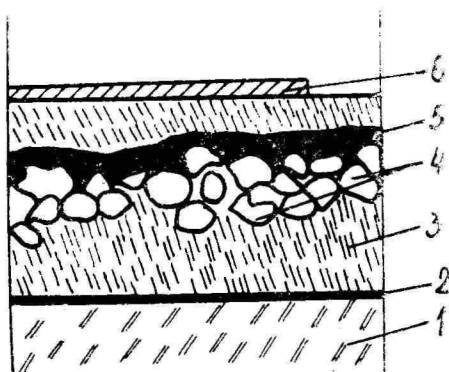


Рис. 1. Электролюминесцентный индикатор: 1 - прозрачная подложка, 2 - токопроводящая пленка, 3 - слой лака, 4 - слой люминофора, 5 - слой суперионного проводника, 6 - электрод.

Fig. 1. Electroluminescent indicator: 1 - transparent (substrate); 2 - current conductive film; 3 - lacquer layer; 4 - luminophore layer; 5 - superionic conductor layer; 6 - electrode.

( $10^{-1}$  эВ). То есть в данном случае речь идет о веществе, обладающем своеобразными гибридными свойствами - проводимостью жидкого расплава или раствора и механической прочностью и упругостью твердого тела. Это свойство позволило сформировать на  $ZnS$ -электролюминофоре твердый промежуточный слой с высокой проводимостью.

Ниже в табл. I приведены параметры предложенного люминесцентного устройства и устройства сравнения, снятые в режиме питания 115 В, 1 кГц переменного напряжения.

Из табл. I видно, что начальная яркость у электролюминесцентного индикатора с суперионным проводником значительно превышает яркость эталонного.

В то же время эффективная толщина рабочего слоя оказывается большей, о чем говорит уменьшенное на 10% значение электрической емкости, измеренной при низком напряжении. Средняя напряженность электрического поля в рабочем слое у экспериментального образца, следовательно, также на 10% меньше. Увеличение же при этом начальной яркости свидетель-

Таблица I

Параметры предложенного электролюминесцентного  
устройства и устройства сравнения  
(в режиме II5 В, I кГц)

Parameters of the proposed and reference  
electroluminescent devices

Образец	$V_0$ , кд/м <sup>2</sup>	$t_{1/2}$ , час	$C_{\text{раб.}}$ , мкф/м <sup>2</sup>	$C$ при низком напряж.	Потребл. мощность, мВт/2	Эффектив- ность устр., кд/мкф
Эталон	92	55	5,1	4,8	5,8	17,6
Предлож. устрой- ство	114	84	4,5	4,3	7,5	25,6

ствуует о более эффективном использовании излучательных ресурсов слоя люминофора при применении тонкого слоя материала с суперионной проводимостью. Эксплуатационная способность устройства в первую очередь характеризуется потреблением реактивного (емкостного) тока на единицу яркости. Соответствующий параметр - эффективность - рассчитан как отношение начальной яркости к емкости устройства в рабочем режиме.

Как видно из табл. I, у ЭИ индикаторов с суперионным слоем эффективность увеличивалась на 40%.

На рис. 2 предложены вольт-яркостные кривые в ходе непрерывной работы для испытываемого и эталонного индикаторов в режиме II5 В, 5 кГц при влажности среды 32%. Время спада яркости до 50% от ее начального значения является у предложенного устройства в 2,5 раза большим, а уровень яркости в момент  $t_{0.2}$  на 35% выше, чем у эталона.

Таким образом, можно предположить, что  $Ka_2I_5$  позволяет сформировать на люминофоре слой с ионной проводимостью, в результате на границе раздела суперионного проводника и люминофора образуется двойной электрический слой, что и способствует увеличению начальной яркости предложенного устройства. Из-за высокой ионной проводимости тонкий слой материала, введенный в электролюминесцентное устройство, является токорассеивающим слоем, что уменьшает вероятность локальных пробоев и тем самым повышает электрическую прочность.

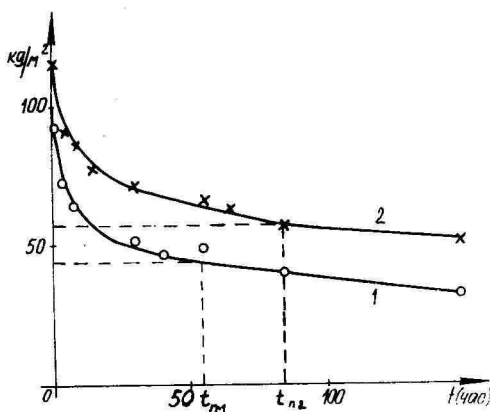


Рис. 2. Зависимость изменения яркости в ходе старения. 1 - исходный, 2 - испытываемый образец.

Fig. 2. Dependence of changes in brightness on ageing: 1 - initial stage; 2 - experimental sample;

Все это позволяет применить устройство в качестве визуального индикаторного прибора с повышенной эксплуатационной устойчивостью.

#### Литература

1. Социн Н.П., Тальвисте Э.К., Таммик А.-А.А. О стабильности порошковых электролюминофоров с защитными электрохимическими покрытиями // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1972. - Вып. 292. - С. 13-25.
2. Матизен Л.Д., Тальвисте Э.К., Таммик А.-А.А. Некоторые характеристики старения электролюминофоров с повышенной стабильностью // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1976. - Вып. 379. - С. 97-109.
3. Матизен Л.Д., Тальвисте Э.К., Таммик А.-А.А. Влияние адсорбции газов на электролюминесценцию порошковых ZnS-люминофоров // Вопросы физики электролюминесценции. - Киев: Наукова думка, 1975. - С. 158-161.

4. Веревкин Д.Н. Деградационные процессы в электролюминесценции твердых тел. - Л.: Наука, 1983. - 124 с.
5. Гуревич Д.Я., Харкац Д.И. Особенности термодинамики суперинных проводников // Успехи физ. наук. - 1982. - Т. 136. - № 4. - С. 693-728.

ELECTROLUMINESCENCE OF SUPERIONIC-COATED  
ZINC SULPHIDE PHOSPHORS

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

S u m m a r y

The brightness and stability of electroluminescence depend on nature of the material deposited on the phosphor particles. A layer of superionic compound -  $KAg_4I_5$  has been used as a coating. Then on the bounding surface a electrical double layer is formed, which enhances an initial brightness up to 20-30 %. Besides superionic acts as a current scatterer, diminishing the prebability of local brean-throughs and ingreasing electrical stability.

О МИКРОСТРУКТУРЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СЛОЯ  
 $ZnS:Mn$ , ЗАКЛЮЧЕННОГО МЕЖДУ СЛОЯМИ  $Y_2O_3$

И.Ф. Тигане

Рассматривается структура активного слоя пленочного электролюминесцентного конденсатора (ЭЛК) на основе  $ZnS:Mn$ . Предполагается связь ее с микроструктурой свечения.

В разработке тонкопленочных электролюминесцентных устройств переменного тока в последнее время достигнуты заметные успехи [1]. В области устройств с матричной адресацией они могут, по-видимому, конкурировать с плоскими индикаторными устройствами других типов (жидкокристаллические, газоразрядные и др.). Для дальнейшего их усовершенствования большой интерес представляет исследование свойств элементов многокомпонентных структур.

Объектом исследования являлись ЭЛК на основе тонкой пленки  $ZnS$ , легированной марганцем, находящейся между двумя диэлектрическими слоями  $Y_2O_3$ . Толщина пленки  $ZnS \sim 1$  мкм. Характер свечения ЭЛК после его формовки изменяется; свечение концентрируется в отдельных ярких точках.

Микроструктура поверхности ЭЛК изучалась в [2]. Было найдено, что в процессе электрической формовки, а также при нагреве более  $150^\circ C$  происходит образование крупных конгломератов, размеры которых соответствуют размерам светящихся точек  $0,5-1$  мкм. Наличие таких образований в поверхностной области ЭЛ слоя сказывалось и на структуре внешнего слоя  $Y_2O_3$ . Предполагалось, что различного рода дефекты, накапливаемые при росте пленки  $ZnS$  и остающиеся в неравновесном состоянии, при прогреве при температуре  $150-420^\circ C$  или электрической формовке (также сопровождающейся нагревом пленки до  $\sim 150^\circ C$ ) стремятся к состоянию равновесия и вызывают перестройку структуры слоя  $ZnS$ .

В данной работе изучалась структура активного слоя ЭЛК методом дифракции быстрых электронов на отражение. Для этого в структуре  $\text{ZnO} - \text{ZnS} : \text{Mn} - \text{ZnO}$  внешний диэлектрический слой удалялся травлением в уксусной кислоте.



Рис. 1. Электронограмма поверхности активного слоя  $\text{ZnS} - \text{Mn}$ .

Fig. 1. Electron-diffraction photo from the upper emission layer.

Представленная на рис. 1 электронограмма показывает, что пленка  $\text{ZnS}$  имеет текстурированное строение уже до отжига. Прогрев образцов при различных температурах не изменял существенно характера дифракционной картины.

На электронограмме, полученной от образца, отожженного при  $420^\circ\text{C}$  (рис. 2), дифракционные рефлекссы, относящиеся к верхнему слою, выражены более четко. Это говорит о том, что в приповерхностной области пленки  $\text{ZnS}$  произошло некоторое укрупнение блоков и их упорядочивание.

Известно [3], что пленки  $\text{ZnS} : \text{Mn}$ , выращенные на диэлектрической подложке ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), имеют стабильную мелкозернистую структуру в начальной стадии роста. Размер зерна на поверхности диэлектрика – порядка 5–10 нм, в зависимости от температуры подложки при выращивании. В процессе дальнейшего роста диаметр зерен увеличивается, по достижении толщины пленки  $\sim 200$  нм начинается столбчатый рост зерен, и диаметр их значительно не изменяется. При выращивании пленки методом атомной эпитаксии столбчатый рост зерен наблюдался с начала образования пленки [4].

Аналогичные результаты были получены в нашей лаборато-



Рис. 2. Электронограмма поверхности активного слоя  $ZnS-Mn$ , отожженного при  $420^{\circ}C$ .

Fig. 2. Electron-diffraction photo from the upper emission layer, annealed at temperature  $420^{\circ}C$ .

рии. Структуру активного слоя ЭЛ экрана исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии. Были изготовлены угольные реплики с поперечного скола ЭЛ структуры. Их анализ в основном подтвердил литературные данные о характере роста и структуре пленки  $ZnS$ , выращиваемой на диэлектрической подложке.

На микрофотографиях (рис. 3, 4) наблюдается мелкозернистый слой  $ZnS$  толщиной  $\sim 0,2$  мкм, из которого начинается столбчатый рост зерен. Однако на отдельных участках (рис. 3) толщина промежуточного слоя мала; почти сразу начинается столбчатый рост пленки. Диаметр столбиков —  $0,2-0,3$  мкм, что близко к размеру светящихся областей.

Сравнивая эти результаты с точечным характером свечения пленки [2], можно предположить, что структура свечения связана с выходом столбиков на поверхность активного слоя  $ZnS$ . При этом не все столбики вызывают появление светящихся точек, т.к. наблюдаются значительные темные участки.

Предполагается, что столбчатое строение зерна и текстурированная структура слоя  $ZnS:Mn$  связаны с сегнетоэлектрическими свойствами подложки  $Y_2O_3$ . Зернограничные дислокации вместе с сеткой поверхностных дислокаций определяют столбчатую-мозаичную структуру слоя  $ZnS:Mn$ , необходимую, по-видимому, для формирования благоприятных условий ЭЛ таких слоев.



Рис. 3, 4. Электронная микрофотография поперечного  
скола  $ZnS-Mn$ .

Fig. 3. Electron microphoto from the cross slide.

## Литература

1. Мозжухин Д.Д., Бараненков И.В. Тонкопленочные электролюминесцентные индикаторные устройства // Зарубежная радиоэлектроника. - 1985. - № 7. - С. 81-94.
2. Васильченко В.П., Матизен Л.Л., Тигане И.Ф. Микроструктура свечения тонкопленочных электролюминесцентных конденсаторов переменного тока // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1983. - Вып. 655. - С. 48-56.
3. Oppolzer H., Schild S., Verghaus H., Theis D. Microstructure and Mn-distribution of ZnS thin films for electroluminescent devices // Electron. Microsc. - 1982. - Vol. 2. - P. 421-422.
4. Theis D. Selected tools yield a better insight into EL thin films // Phys. Stat. Sol. (a). - 1984. - Vol. 81, N 2. - P. 647-655.

### ON THE MICROSTRUCTURE OF ELECTROLUMINESCENT LAYER ZnS:Mn, FIXED BETWEEN LAYERS $Y_2O_3$

I. Tigane

#### S u m m a r y

The structure of the emission layer of thin-film Zn:Mn based electroluminescent condenser, fixed between two dielectric layers  $Y_2O_3$ , has been examined. With the diffraction of highspeed, reflected electrons, it has been ascertained that the shaping or threshold, at temperatures 150-400° C, does not substantially change the structure of the uppermost layer (area) of ZnS. With the help of electro-microscopic investigation it has been found that the films grown on the dielectric layer  $Y_2O_3$  are columnar in structure beginning with thicknesses ~ 200 nm. The diameter of the columns ~ 0,2-0,3 mkm.

## ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ F- И F<sup>+</sup>-ЦЕНТРОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnS

К.Э. Таркпеа, А.Э.-Р. Отс

Методами оптического поглощения и ЭПР исследованы F- и F<sup>+</sup>-центры в аддитивно окрашенных монокристаллах ZnS. Путем сопоставления оптической плотности кристалла при 2,3 эВ, 2,9 эВ и 3,5 эВ с концентрацией F<sup>+</sup>-центров, определенной методом ЭПР, уточнена природа соответствующих полос поглощения. Показано, что полоса 2,3 эВ соответствует переходу электрона с основного уровня F<sup>+</sup>-центра на возбужденный уровень в запрещенной зоне. Полоса поглощения 3,5 эВ является полосой ионизации F-центра.

В настоящее время хорошо известно, что основные фоточувствительные полосы в спектре оптического поглощения аддитивно окрашенных или облученных высокоэнергетическими частицами монокристаллов ZnS расположены при энергиях кванта 2,3 эВ, 2,9 эВ и 3,5 эВ [1-6]. Облучение окрашенных кристаллов ZnS квантами 3,5 эВ приводит к обесцвечиванию соответствующей полосы поглощения и к увеличению интенсивности полос 2,3 и 2,9 эВ. Подсветка образцов в полосе 2,9 эВ, наоборот, вызывает уменьшение оптической плотности кристалла при 2,3 и 2,9 эВ и увеличение ее при 3,5 эВ. К такому же результату приводит отжиг кристалла ZnS, облученного квантами 3,5 эВ при низкой температуре. По данным большинства авторов [1, 3, 4], облучение кристаллов в полосе 2,3 эВ значительно не изменяет их оптическую плотность при 2,3 эВ. Единая интерпретация вышеописанных свойств рассматриваемых полос поглощения до сих пор отсутствует.

Интенсивные полосы в спектрах поглощения окрашенных монокристаллов A<sup>2+</sup>B<sup>6</sup>, как правило, связываются с F<sup>+</sup> и F-центрами, представляющими собой анионные вакансии с одним или двумя локализованными электронами соответственно. Методом ЭПР установлено [1, 7], что F<sup>+</sup>-центры сульфида цинка созда-

ются с максимальной эффективностью квантами 3,5 эВ и разрушаются при подсветке 2,9 эВ. На основе этого факта принято считать, что полоса поглощения 2,9 эВ является полосой ионизации  $F^+$ -центра. О происхождении более интенсивной видимой полосы поглощения 2,3 эВ высказано несколько различных гипотез [1, 2, 4, 6]. До сих пор меньше всего обсуждена природа центров окраски (ЦО), ответственных за полосу поглощения 3,5 эВ. Эта полоса приписывается вакансиям цинка [8, 9] или междоузельным ионам  $Zn^+$  [6].

В нашей предыдущей работе [10] методом ЭПР исследованы термостимулированные электронные и ионные процессы в аддитивно окрашенных кристаллах  $ZnS$  различных типов. Показано, что нагрев окрашенного кристалла  $ZnS$ , облученного при низкой температуре квантами 3,5 эВ, приводит к перезарядке  $F^+$ -центров в двухэлектронные  $F$ -центры. Эта перезарядка происходит в результате термического освобождения электронов с  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и других электронных центров, возникающих при подсветке 3,5 эВ. С целью уточнения природы полос поглощения 2,3, 2,9 и 3,5 эВ в настоящей работе исследовано изменение интенсивностей этих полос в термостимулированных электронных процессах перезарядки  $F^+$ -центров в  $F$ -центры, а также в ионных процессах.

Основные результаты настоящей работы получены путем импульсного нагрева кристалла с регистрацией спектров оптического поглощения и ЭПР после каждого термического "импульса". При исследовании изменения оптической плотности кристалла в электронных процессах образец облучался при 77 К в полосе 3,5 эВ, для получения каждой экспериментальной точки быстро нагревался до температуры отжига  $T$  и выдерживался при ней в течение двух минут. Затем кристалл быстро охлаждался до температуры 77 К, при которой регистрировались спектры поглощения. Изменение концентрации  $F^+$ -центров изучалось методом ЭПР на тех же образцах по аналогичной схеме. Различие заключалось лишь в том, что спектры ЭПР записывались при 20 К.

С целью наглядного представления результатов всегда регистрировалась разность спектров поглощения кристалла до и после очередного термического "импульса". Полученные изменения оптической плотности кристалла  $(\Delta D)_i$  суммировались. Число слагаемых  $n$  в сумме  $\sum_{i=1}^n (\Delta D)_i$  определялось температурой отжига кристалла  $T$  как число термических "импульсов", осуществленных для достижения температуры  $T$  в выбранном режиме нагрева. Мерой количества ЦО, концентрация кото-

рых уменьшалась в процессе отжига кристалла, была выбрана величина  $D^* = \alpha^* d$ , определяемая формулой

$$D^* = (D_{\max} - D_{\min}) - \sum_{i=1}^n (\Delta D)_i, \quad (1)$$

где через  $D_{\max} - D_{\min}$  обозначена вся возбужденная, т.е. светоувствительная, часть оптической плотности в данной точке спектра. Разность  $D_{\max} - D_{\min}$  считалась пропорциональной максимально возможному количеству светоувствительных ЦО, ответственных за поглощение при указанной энергии кванта. В случае увеличения оптической плотности кристалла в процессе отжига

$$D^* = \sum_{i=1}^n (\Delta D)_i. \quad (2)$$

Для регистрации спектра оптического поглощения использовался спектрофотометр "Hitachi 340", позволяющий измерять в спектральном диапазоне 20–850 нм оптическую плотность в пределах 0+4. Температура кристалла при этом поддерживалась азотным проточным криостатом. Для облучения кристаллов квантами 3,5 эВ в ходе экспериментов по оптическому поглощению применялись ксеноновая лампа мощностью 150 Вт и решеточный монохроматор флуоресцентного спектрофотометра "Hitachi 650-60" -60". Спектры ЭП регистрировались при помощи спектрометра трехсантиметрового диапазона с частотой модуляции магнитного поля 100 кГц. В установке применялся гелиевый проточный криостат "Oxford Instruments ESR-9". Кристаллы облучались в резонаторе спектрометра ЭП светом, который выделялся из спектра лампы ДКСШ-3000 монохроматором спектрофотометра СФ-4.

Объектами исследования служили кубические монокристаллы  $ZnS$ , выращенные из расплава под давлением инертного газа. Кристаллы содержали дефекты упаковки, а также примеси Fe, Cu, Mg, Cr, Mn и Al в концентрациях порядка  $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Кристаллы окрашивались аддитивно в течение часа в парах цинка при температурах 1100+1200 °C в запаянных кварцевых ампулах.

На рис. 1. приведены зависимости концентрации парамагнитных  $F^+$ -центров  $N_{F^+}$  и фотоувствительной оптической плотности образца  $\alpha^* d$  при 2,3, 2,9 и 3,5 эВ от температуры отжига. Как видно, оптическая плотность кристалла  $\alpha^* d$  в мак-

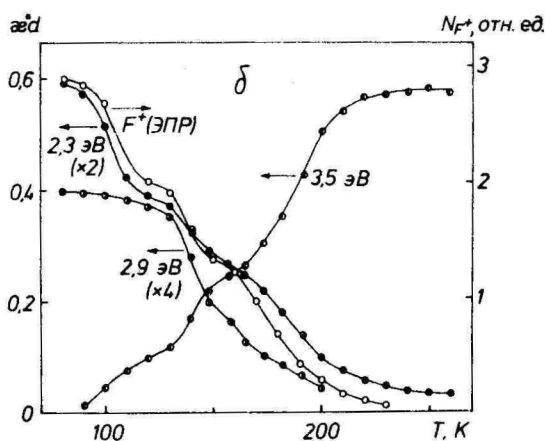
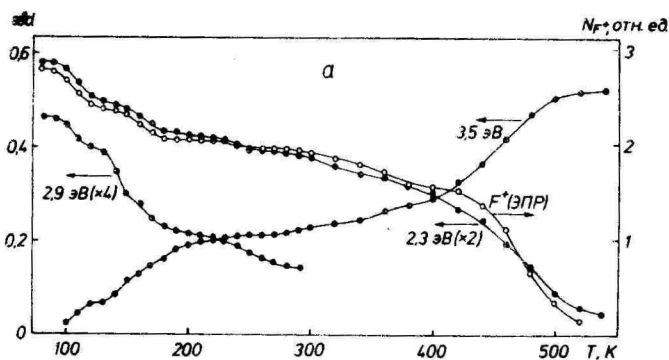


Рис. 1. Зависимости концентрации парамагнитных  $F^+$ -центров в аддитивно окрашенных кристаллах  $ZnS$  двух различных типов и фоточувствительной оптической плотности  $\alpha^*d$  тех же кристаллов при 2,3 эВ, 2,9 эВ и 3,5 эВ от температуры отжига кристалла. Толщина образца  $d = 1$  мм.

Fig. 1. Annealing temperature dependences of the paramagnetic  $F^+$  center concentration  $N_{F^+}$  and photosensitive optical density at 2,3 eV, 2,9 eV and 3,5 eV for the additively coloured  $ZnS$  crystals of two different types. Thickness of the sample  $d = 1$  mm.

Симуме полосы 2,3 эВ хорошо коррелирует с интенсивностью спектра ЭПР  $F^+$ -центров независимо от того, при каких температурах имеет место перезарядка  $F^+$ -центров в  $F^-$ -центры. Отсюда следует, что полоса поглощения 2,3 эВ не может быть приписана каким-то конкретным центрам, компенсирующим положительный заряд  $F^+$ -центров относительно кристаллической решетки и освобождающим электроны для перезарядки  $F^+ \rightarrow F^-$ . Остается сделать вывод, что эта полоса принадлежит  $F^+$ -центрам.

В исследуемых кристаллах при 2,9 эВ имеет место наложение, по крайней мере, двух полос возбужденного поглощения. Этот вывод хорошо согласуется с данными Сейлума [3], которым показано, что полоса поглощения 2,9 эВ состоит из двух подполос: широкой и узкой. Широкая полоса имеет одинаковую природу с полосой поглощения 2,3 эВ, а узкая полоса принадлежит какому-то другому дефекту решетки. Как видно из рис. 1, существенное уменьшение концентрации  $F^+$ -центров и интенсивности полосы поглощения 2,3 эВ в электронном процессе, связанном с термическим разрушением  $Fe^{2+}$ -центров при 90–120 К [II], сопровождается лишь незначительным изменением оптической плотности кристалла в области 2,9 эВ. Поглощение в максимуме узкой полосы 2,9 эВ даже увеличивается относительно фона (рис. 2). Отжиг кристалла до 150 К приводит к резкому уменьшению его оптической плотности при 2,9 эВ и к исчезновению узкой полосы из спектра поглощения. Отсюда следует, что узкая полоса поглощения 2,9 эВ принадлежит электронным центрам захвата, концентрация которых увеличивается при 90–120 К и уменьшается при 120–150 К. Последнее уменьшение, вероятно, связано с термическим разрушением этих центров. Тот факт, что оптическая плотность кристалла при 2,9 эВ по абсолютной шкале все-таки уменьшается в интервале температур отжига 90–120 К, обусловлен наличием второй, широкой полосы, интенсивность которой пропорциональна интенсивности полосы поглощения  $F^+$ -центров при 2,3 эВ.

Для того, чтобы уточнить расположение уровней энергии, между которыми происходят электронные переходы 2,3 и 2,9 эВ, нами методом ЭПР исследована зависимость концентраций  $F^+$  и примесных  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ -центров от энергии кванта света, которым облучался возбужденный фотонами 3,5 эВ кристалл  $ZnS$ . Перед регистрацией каждой экспериментальной точки кристалл возбуждался при 20 К УФ светом с энергией кванта 3,4–3,6 эВ до насыщения интенсивности всех спектров ЭПР во времени. Затем кристалл облучался светом с выбранной энергией кванта в

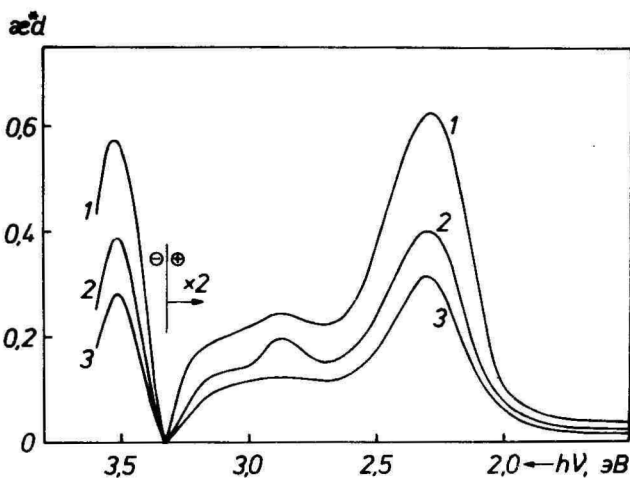


Рис. 2. Спектры фоточувствительного оптического поглощения аддитивно окрашенного и возбужденного УФ светом ( $h\nu = 3,4+3,6$  эВ) монокристалла  $ZnS$  непосредственно после возбуждения кристалла (1), после отжига до 120 К (2) и после отжига до 150 К (3). Спектры зарегистрированы при 77 К. Через (-) и (+) обозначены части спектра, оптическая плотность кристалла в которых соответственно уменьшается или увеличивается при УФ возбуждении. Направления осей ординат в этих двух частях противоположны.

Fig. 2. Photosensitive optical absorption spectra of the additively coloured and UV-excited (3,4: 3,6 eV)  $ZnS$  single crystal immediately after excitation (1), after annealing up to 120 K (2) and after annealing up to 150 K (3). The spectra are recorded at 77 K. The parts of the spectrum in which the optical density of the crystal decreases and increases at the UV-excitation are marked with (-) and (+) respectively. Directions of the ordinate axes of these parts are opposite.

течение промежутка времени, обеспечивающего постоянство числа фотонов, падающих на кристалл в каждой точке спектра разрешения парамагнитных центров (ПЦ). Концентрация сохранившихся ПЦ определялась по интенсивности спектра ЭПР при 20 К и нормировалась так, чтобы значению ординаты 1,0 соответствовала максимальная регистрируемая концентрация ПЦ данного типа. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 3.

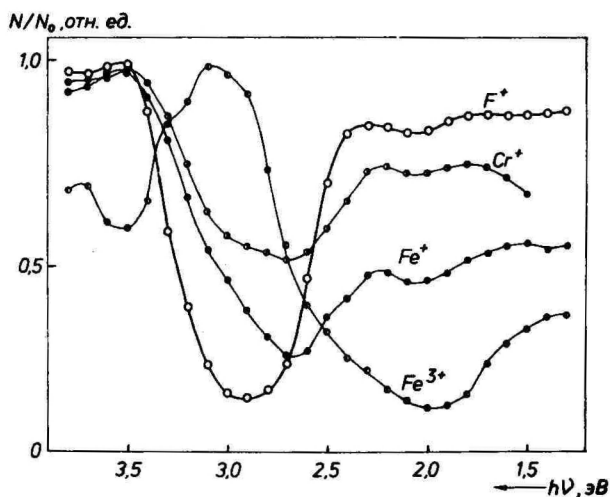


Рис. 3. Нормированные зависимости концентрации сохранившихся ПЦ от энергии кванта света, которым при 20 К облучался окрашенный и возбужденный фотонами 3,4–3,6 эВ кристалл ZnS.

Fig. 3. Normalized photoquenching spectra of the paramagnetic centers in the additively coloured and UV-excited (3,4–3,6 eV) ZnS crystal.

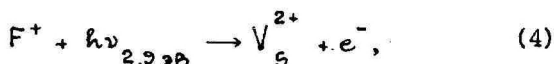
Как видно, облучение кристалла квантами 2,9 эВ приводит к резкому уменьшению концентрации  $F^+$ -центров. Подсветка в полосе поглощения 2,3 эВ, более интенсивной, чем 2,9 эВ, наоборот, не вызывает существенного изменения концентрации этих центров. Отсюда можно сделать вывод, что полоса поглощения 2,3 эВ соответствует переходу электрона с основного уровня  $F^+$ -центра на возбужденный уровень в запрещенной зоне.

Этот результат также согласуется с отсутствием фотопроводимости аддитивно окрашенных кристаллов при 2,3 эВ [1]. Термооптическая ионизация  $F^+$ -центров при подсветке 2,3 эВ маловероятна, по крайней мере, при  $T < 90$  К. Об этом свидетельствует тот факт, что кинетика фотостимулированных процессов, протекающих при подсветке 2,3 эВ и 2,9 эВ, не зависит от температуры кристалла в широком интервале температур 4+90 К.

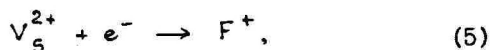
Природу процессов перезарядки  $F^+$ -центров при подсветке 2,9 эВ позволяет уточнить тот хорошо известный экспериментальный факт, что отжиг возбужденного кристалла и облучение его в полосе 2,9 эВ одинаково приводят к уменьшению концентрации  $F^+$ -центров. В первом случае это уменьшение является результатом термостимулированной перезарядки  $F^+$ -центра в  $F$ -центр согласно реакции



где  $e^-$  - электрон в зоне проводимости [10]. Отсюда следует, что подсветка 2,9 эВ должна в конечном счете также привести к образованию  $F$ -центров. Так как  $F^+$ -поглощение при 2,3 эВ имеет внутрицентральный характер, то вполне естественно приписать широкую полосу поглощения 2,9 эВ электронным переходам с основного уровня  $F^+$ -центра в зону проводимости. Согласно реакции

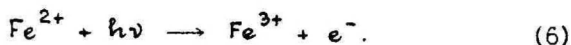


при этом возникают вакансии серы  $V_S^{2+}$  и электроны проводимости  $e^-$ . В дальнейшем возможна обратная реакция



или же захват освободившихся электронов другими центрами, в том числе  $F^+$ -центрами, которые перезаряжаются в  $F$ -центры (реакция 3). В последнем случае поглощение одного кванта 2,9 эВ может привести к уничтожению двух  $F^+$ -центров, что согласуется с наблюдаемым резким уменьшением концентрации этих центров.

Прямая фотоионизация  $F^+$ -центров не является единственной причиной уменьшения их концентрации при подсветке 2,9 эВ. В спектральной области 2,7–3,2 эВ перекрываются полосы ионизации нескольких различных центров. Например, облучение кристалла ZnS квантами с энергией  $h\nu > 2,5$  эВ приведет к фотоионизации  $Fe^{2+}$ -центров согласно реакции [12, 13]



О протекании реакции (6) в наших кристаллах свидетельствует увеличение концентрации  $Fe^{3+}$ -центров при подсветке 2,8–3,3 эВ, осуществленной после облучения кристаллов квантами 3,5 эВ (рис. 3). Кроме того, при 2,9 эВ расположена узкая полоса поглощения центров, освобождающих электроны для перезарядки  $F^+ \rightarrow F$  в интервале температур 120–150 К (рис. 2). Подсветка 2,9 может еще привести к ионизации  $Fe^{2+}$ -,  $Cr^{3+}$ - и других электронных центров, компенсирующих заряд  $F^+$ -центров относительно кристаллической решетки [10]. В результате всех этих процессов фотоионизации в зоне проводимости возникает значительная концентрация электронов, способствующая протеканию реакций (5) и (3), приводящих к перезарядке  $F$ -центров в  $F$ -центры.

Для того, чтобы проверить правильность вышеизложенных рассуждений и уточнить роль реакции (4), нами проведены эксперименты по изучению влияния подсветки 2,9 эВ на изменение концентрации  $F^+$ -центров в последующем электронном процессе переноса заряда. Возбужденные УФ светом ( $h\nu = 3,4$ – $3,6$  эВ) кристаллы облучались при 20 К квантами 2,9 эВ. Путем варьирования дозы этого облучения были достигнуты различные концентрации  $F^+$ -центров перед термическим освобождением электронов из ловушек. Результаты представлены на рис. 4. Если концентрация  $F^+$ -центров уменьшена подсветкой 2,9 эВ менее, чем на порядок, то при последующем отжиге кристалла доминирует реакция (3) (рис. 4.а, б, в). При уменьшении концентрации  $F^+$ -центров подсветкой 2,9 эВ более, чем на порядок, электронный процесс при температурах 90–120 К приведет к некоторому увеличению концентрации этих центров в результате реакции (5) (рис. 4.г). Это возможно лишь при наличии в кристалле вакансий серы  $V_S^{2+}$ , возникающих в ходе фотостимулированной реакции (4). Их концентрация все-таки настолько мала, что

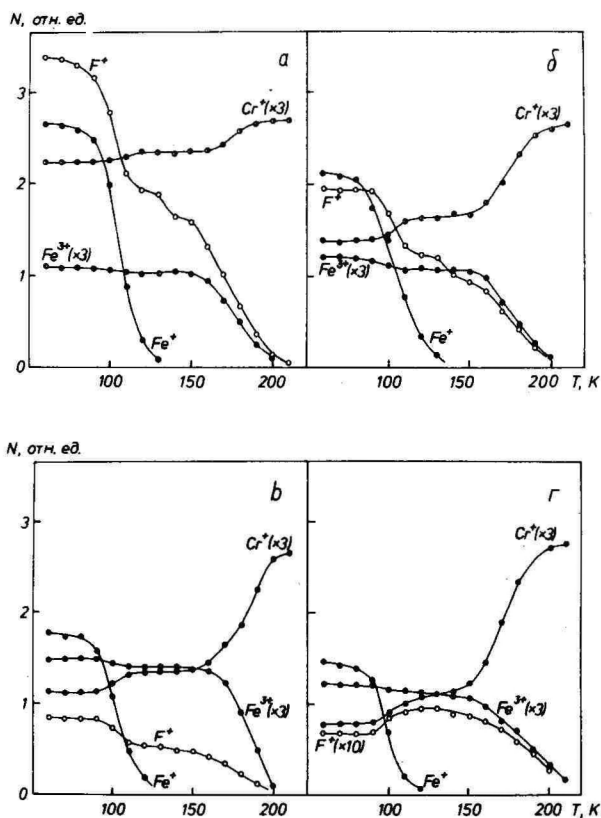


Рис. 4. Зависимости концентрации ПЦ от температуры отжига окрашенного и возбужденного кристалла ZnS, концентрация  $F^+$ -центров в котором не уменьшена (а) подсветкой 2,9 эВ перед отжигом, уменьшена на 40% (б), уменьшена в 2 раза (в), уменьшена в 50 раз (г).

Fig. 4. Annealing temperature dependences of the paramagnetic center concentration in the additively coloured and UV-excited ZnS crystal. On the case (a) the  $F^+$  center concentration in the crystal is not reduced by the 2,9 eV illumination before annealing, it is reduced 40 % ( б ), it is reduced twice ( в ), it is reduced 50 steps ( г ).

при более высоких температурах отжига реакция (5) прекращается. При 150–200 К концентрация  $F^+$ -центров уменьшается до нуля, что свидетельствует о доминирующей роли реакции (3) в соответствующем электронном процессе. Следует обратить внимание на тот факт, что существование вакансий серы в кристалле  $ZnS$  проявляется лишь после прекращения фотоионизации электронных центров. Следовательно, реакция (4) преобладает при подсветке 2,9 эВ над реакцией (5) в том случае, если концентрация фотоэлектронов в зоне проводимости мала.

Исследование термостимулированной перезарядки дефектов решетки окрашенного  $ZnS$  методами оптического поглощения и ЭПР дало нам возможность выяснить природу полосы поглощения 3,5 эВ. Из рис. 1 видно, что уменьшение оптической плотности кристалла в полосе 2,3 эВ и концентрации  $F^+$ -центров в результате реакции (3) всегда сопровождается соответствующим увеличением оптической плотности при 3,5 эВ. После полной перезарядки всех  $F^+$ -центров в  $F$ -центры увеличение интенсивности полосы поглощения 3,5 эВ прекращается. Следовательно, полоса 3,5 эВ принадлежит  $F$ -центрам, возникающим в термостимулированном электронном процессе на базе  $F^+$ -центров. В таком случае генерация  $F^+$ -центров при облучении окрашенного кристалла  $ZnS$  квантами 3,5 эВ обусловлена фотоионизацией  $F$ -центров и последующим захватом освобождающихся электронов ловушками.

Этот вывод подтверждается результатами экспериментов по фотосозданию ПЦ (рис. 5). Спектральная зависимость эффективности генерации  $F^+$ -центров УФ подсветкой имеет максимум при 3,5 эВ. Спектры генерации электронных  $Cr^{2+}$ - и  $Fe^{2+}$ -центров имеют в окрашенных кристаллах  $ZnS$  при 3,5 эВ максимум, а аналогичные спектры для дырочных  $Fe^{3+}$ - и  $A$ -центров — минимум. Такая особенность в спектрах генерации ПЦ отсутствует в случае неокрашенных кристаллов. Отсюда следует, что в полосе 3,5 эВ с  $F$ -центров действительно освобождаются электроны. Этот вывод хорошо согласуется с обнаруженной при 3,5 эВ электронной фотопроводимостью аддитивно окрашенных кристаллов  $ZnS$  [1].

Нами дополнительно исследован термостимулированный ионный процесс необратимого разрушения  $F^+$ -центров. При этом кристалл возбуждался в процессе отжига УФ светом ( $h\nu = 3,4-3,6$  эВ) после каждого термического "импульса" до насыщения интенсивности спектров ЭПР и полос фоточувствительного поглощения. Результаты эксперимента представлены на рис. 6. При

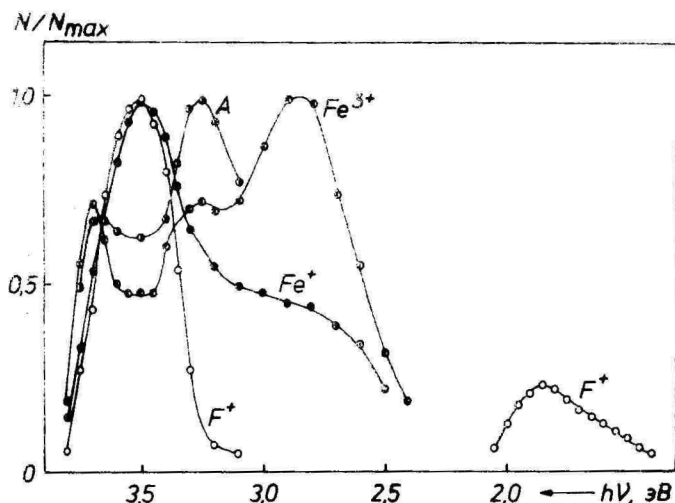


Рис. 5. Спектральные зависимости нормированной эффективности генерации ПЦ в аддитивно окрашенном кристалле ZnS.

Fig. 5. Normalized photogeneration spectra of the paramagnetic centers in the additively coloured ZnS crystal.

температурах отжига кристалла 700–1000 °C уменьшается до нуля концентрация дефектов решетки, являющихся основой для парамагнитных  $F^+$ -центров, а также и для центров окраски, полосы поглощения которых расположены при 2,3 эВ, 2,9 эВ и 3,5 эВ. Этими дефектами являются вакансии серы. Последний результат еще раз свидетельствует о том, что полосы поглощения 2,3 эВ и 2,9 эВ связаны с  $F^+$ -центрами, а полоса 3,5 эВ принадлежит  $F^-$ -центрам.

Результаты настоящей работы согласуются с данными по люминесценции окрашенных кристаллов. Как известно [14], фотолюминесценция аддитивно окрашенных или облученных нейтронами монокристаллов ZnS при энергиях кванта 1,1 эВ и 1,45 эВ возбуждается в полосе 2,9 эВ. При возбуждении квантами 2,3 эВ регистрируется только люминесценция 1,1 эВ, которую можно связать с переходом электрона из релаксированного первого возбужденного состояния  $F^+$ -центра в основное состояние.

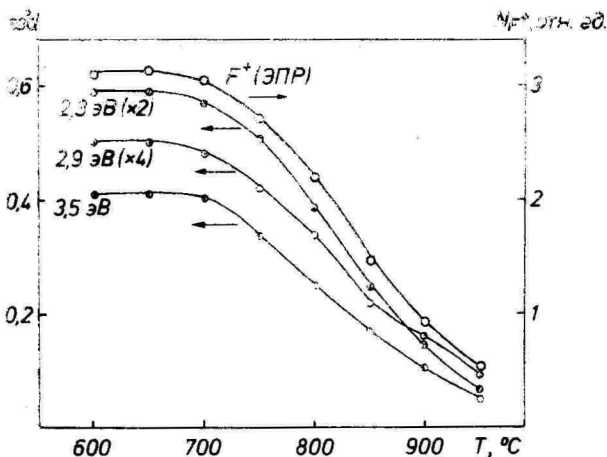


Рис. 6. Зависимости концентрации возникающих при УФ возбуждении ( $h\nu = 3,4-3,6$  эВ)  $F^+$ -центров  $N_{F^+}$  и фоточувствительной части оптической плотности  $\alpha^*d$  окрашенного кристалла  $ZnS$  при 2,3 эВ, 2,9 эВ и 3,5 эВ от температуры отжига  $T$ . Кристалл возбужден УФ светом в каждой экспериментальной точке.

Fig. 6. Annealing temperature dependences of the concentration of UV-generated (3,4:3,6 eV)  $F^+$  centers  $N_{F^+}$  and the photosensitive part of optical density at 2,3 eV, 2,9 eV and 3,5 eV of the coloured ZnS crystal. The crystal was UV-excited in the each experimental point.

Квант 1,45 эВ предположительно испускается в результате релаксации и перехода электрона с более высокого возбужденного уровня в зоне проводимости на основной уровень  $F^+$ -центра. Это происходит при возбуждении окрашенного кристалла  $ZnS$  в полосе 2,9 эВ. Так как электрон может перейти из зоны проводимости на первый возбужденный уровень  $F^+$ -центра, то при возбуждении 2,9 эВ возможна также люминесценция 1,1 эВ. Идентификация основных полос поглощения  $F$  и  $F^+$ -центров позволяет в дальнейшем приступить к более подробному изучению люминесценции этих центров.

## Литература

1. Leutwein K., Räuber A., Schneider J. Optical and photoelectric properties of the F-centre in ZnS // Sol. St. Commun. - 1967. - Vol. 5, N 9. - P. 783-786.
2. Лахов В.М., Пилипенко Г.И. ЭПР и оптическое поглощение монокристаллов сульфида цинка, облученных быстрыми нейтронами // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. - Свердловск, 1979. - Вып. I. - С.32-40.
3. Seiyama T. Color centers induced by neutron irradiation in ZnS single crystals // J. Phys. Soc. Jap. - 1967. - Vol. 23, N 3. - P. 525-536.
4. Matsuura K., Tsurumi I., Takeda F. Optical absorption and lattice defects induced by neutron irradiation and heat treatment in ZnS crystals // Phys. Stat. Sol. (a). - 1975. - Vol. 28, N 1. - P. 379-385.
5. Matsuura K., Teratani S., Kishida S., Tsurumi I. Temperature dependence of the half-width of the 2,3 eV optical absorption band in neutron-irradiated ZnS // Phys. Stat. Sol. (a). - 1976. - Vol. 35, N 1. - P. K57-K60.
6. Laiho R., Ots A. On the magneto-optical properties of additively coloured ZnS single crystals // Phys. Stat. Sol. (b). - 1975. - Vol. 71, N 2. - P. K135-K137.
7. Shono Y. Electron spin resonance study of electron-irradiated ZnS crystals containing stacking faults // J. Phys. Soc. Jap. - 1979. - Vol. 47, N 2. - P.590-598.
8. Оконечников А.П., Гаврилов Ф.Ф., Пилипенко Г.И. Взаимодействие между центрами люминесценции и захвата в облученных нейтронами монокристаллах ZnS // Материалы XIX совещ. по люминесценции. - Рига, 1970. - Т. 2. - С. I6I-I63.
9. Оконечников А.П. Взаимодействие между центрами люминесценции и захвата в облученных нейтронами монокристаллах сульфида цинка: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. - Свердловск: УПИ, 1971. - 18 с.

10. Таркпеа К.Э., Отс А.Э.-Р. Термостимулированная перезарядка  $F^+$ -центра в  $F$ -центр в аддитивно окрашенных монокристаллах  $ZnS$  // ФТТ. - 1985. - Т. 27, вып. II. - С. 3306-3309.
11. Tarkpea K.E., Ots A.E.-R. Thermal stability of  $Fe^+$  centres and thermoluminescence of  $ZnS$  single crystals // Phys. Stat. Sol. (b). - 1985. - Vol. 129, N 2. - P. 799-803.
12. Skowronski M., Godlewski M. On the position of the  $Fe^{2+}$  energy level in  $ZnS$  // J. Phys. C. - 1984. - Vol. 17, N 16. - P. 2901-2904.
13. Zimmermann H., Boyn R., Nagel N. Photoinduced absorption spectra of  $ZnS:Fe$  crystals // Phys. Stat. Sol. (b). - 1983. - Vol. 117, N 1. - P. 229-239.
14. Matsuura K., Teratani S., Kishida S., Tsurumi I. Near-infrared emissions in additively coloured or neutron-irradiated  $ZnS$  // Inst. Phys. Conf. Ser. N 31. - 1977. - Chapter 6. - P. 418-425.

OPTICAL ABSORPTION OF THE  $F$  AND  $F^+$  CENTERS  
IN  $ZnS$  SINGLE CRYSTALS

K. Tarkpea, A. Ots

S u m m a r y

In this work  $F$  and  $F^+$  centers in additively coloured  $ZnS$  single crystals have been studied by the methods of optical absorption and EPR. It is established that the 2,3 eV absorption band is caused by the electronic transition from the ground state level of the  $F^+$  center into the excited state level in the band gap. The 2,9 eV band is connected with electronic transitions from the ground state level of the  $F^+$  center into the higher excited levels in the conduction band. It is shown that the 3,5 eV absorption band belongs to the two-electron  $F$  center.

О ПРИРОДЕ ДЛИННОВОЛНОВОГО КРАЯ НЕПРЯМОГО  
ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СУЛЬФИДОВ  
КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

И.Е. Яэк

Обсуждается роль непрямого экситонного поглощения в формировании длинноволнового края собственного поглощения  $\text{CaS}$  и  $\text{SrS}$ .

Люминофоры на основе  $\text{CaS}$  и  $\text{SrS}$  известны как эффективные фото-, радио-, катодо- и электролюминофоры. Механизм возбуждения этих видов люминесценции существенным образом зависит от специфики зонной структуры этих веществ.

После того как было выяснено, что длинноволновой край фундаментального поглощения этих веществ обусловлен непрямыми межзонными переходами [1, 2], встает вопрос о вкладе не прямых экситонных переходов в это поглощение. Такое поглощение в веществах с непрямыми переходами в принципе может существовать (см., напр. [3, 4]), однако в отношении  $\text{CaS}$  и  $\text{SrS}$  прямых экспериментальных данных по этому поводу нет.

Один из возможных путей обнаружения не прямых экситонов — детальное изучение люминесцентных явлений, возбуждаемых в области края фундаментального поглощения.

В работе [5] было предложено определить спектральное положение начала межзонных переходов по резкому росту, эффективности возбуждения рекомбинационной люминесценции; этот метод осуществлен в [5] на примере  $\text{KI} \cdot \text{I}_2$ .

Аналогичную методику мы применили при изучении свойств  $\text{CaS}$  и  $\text{SrS}$ . Именно таким путем были получены веские аргументы в пользу интерпретации длинноволнового края фундаментального поглощения этих веществ как непрямого края. Однако сведений о присутствии непрямого экситонного поглощения здесь таким методом получено не было.

Задачу разграничения генерации бесточковых возбуждений — экситонов — от случая возникновения разделенных электронно-дырочных пар в принципе можно решить путем изучения кинетики

разгорания люминесценции (см., напр., [6]). При отсутствии перекрытия края собственного поглощения с активаторным поглощением (а активатор нужен в качестве люминесцирующего зонда) медленное разгорание служит индикатором осуществления электронно-дырочных процессов, безынерционный компонент в разгорании свидетельствует о рождении подвижных бестоковых возбуждений, которые без участия ионизационных процессов передают энергию возбуждения люминесцирующему зонду.

По имеющимся данным, подходящей примесью - активатором - является марганец, который, внедряясь в  $\text{CaS}$  и  $\text{SrS}$  в виде ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , не имеет в актуальной спектральной области около 4 эВ собственных полос поглощения (которые соответствовали бы разрешенным в дипольном приближении переходам).

Именно на основании того, что в  $\text{SrS-Mn}$  в указанной спектральной области наблюдалось безынерционное разгорание люминесценции ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , авторы работы [7] высказали предположение, что здесь проявляются не прямые экситонные переходы. Исходя из тех соображений, что в работе [7] не обсуждалась роль сенсбилизационных механизмов передачи энергии на ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , которые, по-видимому, весьма эффективно функционируют в разных системах в качестве акцепторов энергии (см., напр., [8, 9] и ссылки в них), мы сочли необходимым дальнейший анализ ситуации.

Сопоставляя (см. рисунок) спектр поглощения монокристаллов  $\text{CaS}$  со спектром возбуждения медленного компонента в разгорании  $\text{CaS-Mn}$  и спектром возбуждения термолюминесценции этого же объекта, можно легко убедиться, что в области - 4,0-4,5 эВ ход этих спектров одинаков, что указывает на осуществление в этой области межзонных переходов. Тем не менее, быстрый компонент разгорания свечения ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в указанной области все же существует (максимум в спектре при 4,1 эВ).

В отношении безоговорочного приписывания возбуждения этого вида свечения созданию не прямых экситонов настораживает то обстоятельство, что около 3,75 эВ, где безынерционный компонент свечения ионов  $\text{Mn}^{2+}$  еще эффективно возбуждается, в поглощении монокристаллов  $\text{CaS}$  наблюдается дополнительная полоса, которая вряд ли может быть интерпретирована как связанная с созданием экситонов. Вероятнее всего, она связана с поглощением около собственных дефектов решетки, в частности, около анионных вакансий (аналог  $\alpha$ -полосы в ШТК) [10]. В близкой этой полосе спектральной области ожидается

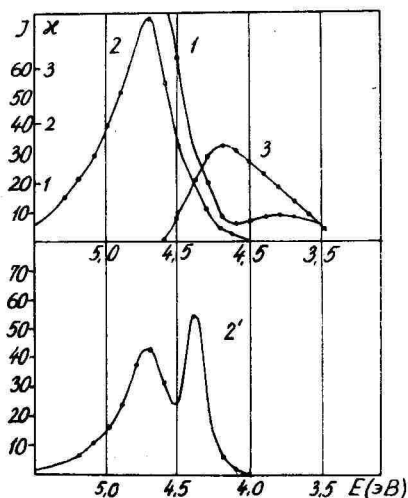


Рис. 1. -Спектр поглощения монокристалла CaS при 300 К [2].

- 2 - Спектр возбуждения для медленного компонента в разгорании люминесценции фосфора CaS-Mn при 300К.
- 2'-Спектр возбуждения для медленного компонента в разгорании люминесценции фосфора CaS-Eu при 300 К.
- 3 -Спектр возбуждения для быстрого компонента в разгорании CaS-Mn .

Fig. 1 -Absorption spectrum of CaS single crystal at 300K 2 .

- 2 -Excitation spectrum for the slow component in luminescence build-up curve of CaS-Mn phosphor.
- 2'-The same for CaS-Eu phosphor.
- 3 -The same for the fast component in luminescence build-up curve of CaS-Mn.

возникновение связанных экситонов и около других дефектов решетки, возможно, — около самих ионов  $Mn^{2+}$ .

Именно так следует трактовать полосы возбуждения в спектре  $CaS-In$  при 4,3 эВ (см. рис.), с той лишь разницей, что теперь процесс сопровождается ионизацией активатора.

Отметим, что полосы возбуждения аналогичной природы наблюдались и для других активаторов в  $CaS$  [II]. Все они группируются в спектральной области около 4,2 эВ. Таким образом, обнаружение слабых эффектов от возникших непрямых экситонов по люминесцентным явлениям в образцах, содержащих большое количество дефектов представляется затруднительным. Тем не менее, дальнейшие попытки обнаружить непрямые экситоны в  $CaS$  и  $SrS$ , привлекая другие методы, следует считать весьма нужными.

Определенный интерес в этом отношении представляло бы исследование спектров поглощения монокристаллов  $CaS-Mn$ , что позволило бы более определенно установить положение полосы поглощения, связанной с созданием околосеребряных возбуждений. Не менее нужным является исследование сенсibilизованной люминесценции  $Mn^{2+}$ -центров в  $CaS$  и  $SrS$ .

Автор признателен И. Лебедевой за помощь в проведении экспериментов.

### Литература

1. Реало К., Як И. Спектры отражения и поглощения монокристаллов  $CaS$  вблизи края фундаментального поглощения // Изв. АН ЭССР. физ. мат. — 1978. — Вып. 23. — С. 79.
2. Як И.В., Реало К.В., Кузнецов А.С. Спектры отражения и возбуждения рекомбинационной люминесценции  $SrS$  и  $CaS$  в области до 6 эВ // Тр. ин-та физики АН ЭССР. — 1981. — № 52. — С. 93-100.
3. Дж. Гарлик. Излучательная рекомбинация в полупроводниках. — М.: Наука, 1972.
4. Белоус В.М., Барда Н.Г., Долбинова Э.А. и др. Электронные возбуждения, люминесценция и образование скрытого изображения в галогенидах серебра // ЛИН и ПФЖК. — 1978. — Т. 23. — С. 460.
5. Лийдя Г.Г., Як И.В. Возбуждение рекомбинационной люминесценции в фундаментальных полосах некоторых галлоидов // Опт. и спектр. — 1960. — Т. 8. — С. 142.

6. Мелешкин В.И., Михайлин В.В., Ореханов П.В. и др. Использование синхротронного излучения для исследования люминесценции кристаллов // Тр. физич. ин-та академии наук. - 1975. - Т. 80. - С. 140.
7. Алтухова Ф.Д., Пийр К.Ю., Савихин Ф.А. Электронные возбуждения и рекомбинационная люминесценция сульфида стронция // Тр. ин-та физики АН ЭССР. - 1983. - Т. 54. - С. 188.
8. Соовик Х.А. Внутрицентровка и междоузельная миграция энергии в полиактивированных щелочно-галогидных кристаллофосфорах // Тр. ин-та физики и астрономии АН ЭССР. - 1963. - № 23. - С. 78-96.
9. Язк И.В. Сенсibilизованная фосфоресценция  $\text{NaCl}-\text{Te}$ ,  $\text{Mn}$  // Тр. ин-та физики и астрон. АН ЭССР. - 1960. - № 12. - С. 278.
10. Кузнецов А.С. -центры и электронные возбуждения около анионной вакансии в сульфидах щелочно-земельных элементов // Тр. ИФА АН ЭССР. - 1975. - № 43. - С. 192.
- II. Язк И.В., Хютт Г.И. Примесные дефекты в  $\text{CaS}$ -фосфорах // Изв. АН СССР. Сер. физ. - 1971. - Т. 35. - С. 1505.

ON THE LONGWAVE EDGE OF INDIRECT FUNDAMENTAL ABSORPTION  
IN CALCIUM AND STRONTIUM SULPHIDES

I. Yaek

S u m m a r y

The luminescence build-up curves of  $\text{CaS}-\text{Mn}$  and  $\text{CaS}-\text{Eu}$  have been measured. Then using the obtained data the role of indirect excitation processes in the formation of fundamental absorption longwave edge in  $\text{CaS}$  and  $\text{SrS}$  has been discussed.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{CaS}$

К.В. Реало, И.В. Яэк

Измерены спектры фото- и катодолюминесценции монокристаллов  $\text{CaS}$ , выращенных двумя различными способами. С целью выделения краевой люминесценции  $\text{CaS}$  анализируется природа наблюдаемых полос свечения и возбуждения фотолюминесценции.

В последнее время все яснее становится перспективность сульфида кальция как эффективного электролюминофора, имеющего ряд привлекательных особенностей [1-3]. Несмотря на значительное число работ, посвященных разным аспектам создания эффективных электролюминофоров на основе  $\text{CaS}$ , механизм электролюминесценции в нем далеко не выяснен.

Известный вклад в решение этой задачи может внести исследование явлений катодо- и фотолюминесценции. Как катодовозбуждение, так и фотовозбуждение в глубине фундаментального поглощения генерируют быстрые зонные электроны, что в некоторых отношениях может моделировать процессы, происходящие при электролюминесценции. Особый интерес в этом отношении представляет изучение люминесцентных свойств монокристаллов. Здесь обнаруживаются особенности люминесцентных явлений, связанные со спецификой зонной структуры  $\text{CaS}$ . Как сообщалось ранее [4, 5], длинноволновый край собственного поглощения  $\text{CaS}$  связан с непрямыми  $\Gamma$ - $X$  межзонными переходами. Выяснение этого обстоятельства во многом базировалось на результатах исследования рекомбинационных процессов в порошкообразных и монокристаллических образцах  $\text{CaS}$  (см., напр., [5]). Люминесценция монокристаллов  $\text{CaS}$  в момент возбуждения осталась менее изученной, хотя и здесь имеется ряд интересных задач принципиального значения, например, обнаружение собственной люминесценции  $\text{CaS}$ .

Целью настоящей работы является исследование и сравнение люминесцентных свойств монокристаллов  $\text{CaS}$  при фото-, рентге-

но- и катодовозбуждении для получения новой информации о механизме люминесценции  $\text{CaS}$ , а также о структуре и совершенстве самих монокристаллов.

### Объекты исследования и методика эксперимента

Монокристаллы  $\text{CaS}$  были получены двумя способами:

1) методом химических транспортных реакций с йодом (ХТР) [6] и

2) из расплава модифицированным методом Штебера (Р) [7].

Выращивание кристаллов  $\text{CaS}$  (ХТР) проводилось в запаянных кварцевых ампулах, расположенных горизонтально в области температурного градиента двухзонной электропечи. Линейные размеры кристаллов составляли в среднем 1 мм. По данным ЭПР, кристаллы  $\text{CaS}$  из парамагнитных примесей содержали лишь  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в концентрациях  $10^{15}$ – $10^{16}$   $\text{см}^{-3}$  ( $4 \cdot 10^{-6}$ – $4 \cdot 10^{-5}$  %), а концентрация иодных парамагнитных центров составляла  $\leq 10^{16}$   $\text{см}^{-3}$  ( $10^{-4}$  %). Содержание примесей  $\text{Mg}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Cu}$  в кристаллах  $\text{CaS}$  оказалось на грани чувствительности метода полуколичественного спектрального анализа ( $\leq 10^{-4}$  %).

Выращивание кристаллов  $\text{CaS}$  (Р) было осуществлено в электродуговой печи с графитовыми электродами в графитовом тигле, окруженном теплоизоляцией из порошка  $\text{MgO}$ . Плавнение и охлаждение осуществлялись в атмосфере аргона. В результате были получены параллельные сростки столбчатых кристаллов  $\text{CaS}$  размерами до 5 мм. По данным полуколичественного спектрального анализа, монокристаллы  $\text{CaS}$  содержали примесь магния в значительной концентрации ( $\geq 10^{-2}$  %), в то время как содержание примесей  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  оказалось на грани чувствительности метода ( $\leq 10^{-4}$  %). Согласно результатам исследований ЭПР, концентрация парамагнитных примесей  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaS}$ , а также центров окраски в бесцветных кристаллах, оценивалась меньшей  $10^{15}$   $\text{см}^{-3}$ . В некоторых кристаллах  $\text{CaS}$  по спектру поглощения ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 2,5$  эВ) и по интенсивным сигналам ЭПР обнаружены  $\text{F}^+$ -центры в концентрации  $\sim 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ , созданные по аддитивному механизму окрашивания.

Регистрация спектров рентгенолюминесценции производилась через монохроматор спектрофотометра СФ-4 при возбуждении образцов с помощью рентгеновской установки УРС-55 с трубкой 08БСВ2- $\text{W}$  или 5СР-2  $\text{Mo}$ . Спектры фотолюминесценции и соответствующие спектры возбуждения измерялись на установках из

двух монохроматоров ФМ-4 и МДР-3 или из двух монохроматоров ДМР-4. В качестве источников возбуждения использовались ксеноновая лампа ДКСШ-1000 и дейтериевая лампа ДДС-400. Приемниками излучения, в зависимости от условий эксперимента, служили ФЭУ-39А, ФЭУ-М12 PQS -35 и ФЭУ-79, сигнал от которых через усилитель регистрировался самописцем, а в некоторых случаях применялась регистрация с помощью системы счета фотонов. Все приведенные в работе спектры возбуждения исправлены на спектральное распределение излучения лампы и дисперсию возбуждающего монохроматора. Спектры катодоллюминесценции измерялись на двойном монохроматоре ДМР-4. Возбуждение осуществлялось электронной пушкой специальной конструкции с ускоряющим напряжением 5-10 кэВ.

Спектры отражения измерялись на двойном монохроматоре при 77 К и 16 К. Источником света служила дейтериевая лампа ДДС-400, регистрация осуществлялась с помощью счета фотонов. Спектры поглощения кристаллов  $CaS$  измерялись с помощью спектрофотометров HITACHI -340 и BECKMAN АСТА VII.

### Экспериментальные результаты и их анализ

На рис. 1 приведены спектры рентгенолюминесценции монокристаллов  $CaS$  и исходного материала (порошкообразный  $CaS$ ), использованного при выращивании монокристаллов. Наблюдается сильное (по крайней мере на порядок) уменьшение интенсивности люминесценции в монокристаллах, которое мы связываем с очисткой материала в процессе выращивания кристаллов. Кроме того, в спектрах свечения монокристаллов теряются многие детали, что может быть связано с уменьшением спектрального разрешения (использовались максимальные ширины щелей монохроматора), а частично - с избирательностью процесса очистки.

Спектры люминесценции монокристаллов с лучшим разрешением получаются при электронном (катодо-) возбуждении. На рис. 2 приведены данные о спектральном составе свечения монокристаллов  $CaS$  двух типов при энергии возбуждающих электронов  $\sim 6$  кэВ. По сравнению с порошкообразным объектом, исследованным в идентичных условиях, интенсивность свечения монокристаллов также на порядок меньше.

В спектрах катодоллюминесценции монокристаллов можно условно выделить четыре области, центры которых расположены при 3,5; 3,0; 2,5 и 2,0 эВ ( $< 2,0$  эВ). Спектры кристаллов,

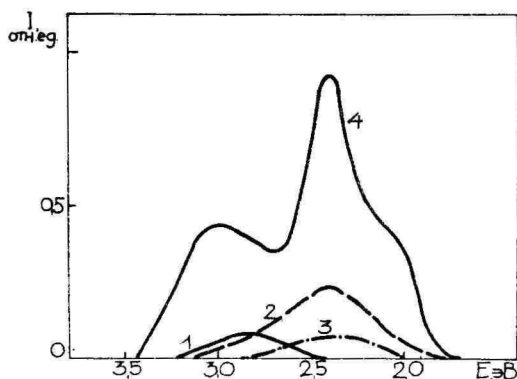


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции монокристаллов  $\text{CaS}$  (ХТР) (1),  $\text{CaS}$  (P) (2),  $\text{SrS}$  (ХТР) (3) и порошкового  $\text{CaS}$ -фосфора (4 - уменьшение 6 раз).

Fig. 1. Luminescence spectra under x-ray excitation of the single crystals: 1 -  $\text{CaS}$  grown by chemical transport reaction (CTR), 2 -  $\text{CaS}$  grown from the melt (M), 3 -  $\text{SrS}$  grown by CTR. Curve 4 shows a spectrum of powder  $\text{CaS}$ -phosphor (intensity is reduced 6 times).

выращенных из расплава, отличается от кристаллов, выращенных газотранспортным методом, в основном соотношением интенсивностей полос. В  $\text{CaS}$  (ХТР) - кристаллах доминирует полоса свечения при 3 эВ, область при 3,5 эВ подавлена. В  $\text{CaS}$  (P) - кристаллах основной является полоса при 2,5 эВ, в области 3,5 эВ наблюдаются намеки на более тонкую структуру.

Основываясь на литературных данных, можно рассматривать ряд правдоподобных вариантов интерпретации. При этом в первую очередь следует учесть возможное участие собственных дефектов решетки (вакансии и междоузельные ионы) и вносимых процедурой выращивания примесей в формирование центров свечения. В качестве первых несомненно вклад анионных вакансий, междоузельных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{F}^+$ -центров (напоминаем склонность монокристаллов к аддитивному окрашиванию с образованием  $\text{F}^+$ -центров).

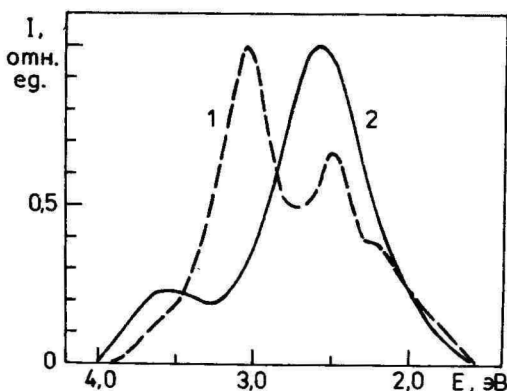


Рис. 2. Спектры стационарной катодолуминесценции кристаллов  $\text{CaS}$  (ХТР) (1) и  $\text{CaS}$  (Р) (2).  $T = 67\text{K}$ .

Fig. 2. Cathodoluminescence spectra: 1 -  $\text{CaS}$  (CTR) and 2 -  $\text{CaS}$  (M) crystals  $T=67\text{K}$ .

В качестве вносимых примесей служит иод в  $\text{CaS}$  (ХТР) - кристаллах и магний в  $\text{CaS}$  (Р) - кристаллах. В последнем случае не исключены также следы кислорода.

Перечислим некоторые наиболее часто встречающиеся в сульфиде кальция центры люминесценции с указанием положения максимума спектра излучения.

По данным работы [8], в области 3,5 эВ наблюдается свечение ионов  $\text{SH}^-$ , в работе [9] отмечалось стимулирующее действие цинка, а может быть, и других двухвалентных примесей на свечение в этой области.

В спектральной области около 3 эВ можно ожидать свечения центров, аналогичных А-центрам в  $\text{ZnS}$ , которые, как известно [10], содержат в качестве одного из компонентов ионы галогенидов (в актуальном для  $\text{CaS}$  (ХТР) - кристаллов - иод). Отметим, что хлоросодержащие А-центры в  $\text{CaS}$  имеют полосы люминесценции при 3,1 и 3,4 эВ [11], однако кроме этого введение хлора стимулирует более длинноволновую полосу при 2,2 эВ. В области 3 эВ наблюдалась одна из полос, связанная с кислородом [12].

Около 2,5 эВ наблюдались полосы весьма разного происхождения. Эта спектральная область практически всегда представлена в свечении преднамеренно неактивированных образцов CaS, причем при комнатной температуре эти полосы часто являются доминирующими. Здесь наблюдалось также свечение различных ассоциатов дефектов, например,  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  [II], кислородосодержащих анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и др. В связи с тем, что свечение в этой области усиливается в изготовленных в парах серы (особенно при повышенных давлениях и температурах) объектах, можно думать, что соответствующие центры имеют в своем составе катионные вакансии или междоузельные атомы серы.

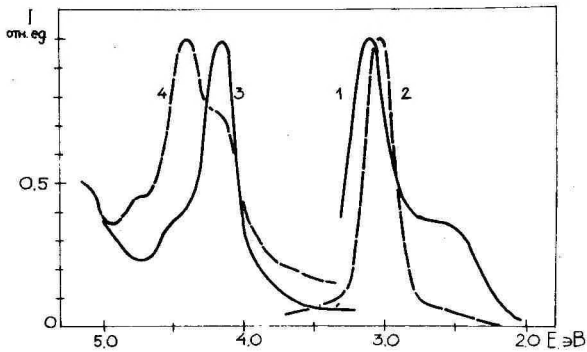


Рис. 3. Люминесцентные характеристики кристаллов CaS (ХТР). Спектры излучения  $E_{\text{возб.}} = 4,2$  эВ (1) и  $E_{\text{возб.}} = 4,4$  эВ (2); и возбуждения  $E_{\text{изл.}} = 2,5$  эВ (3) и  $E_{\text{изл.}} = 3,0$  эВ (4).  $T = 80$  К.

Fig. 3. Photoluminescence of CaS (CTR) crystals: emission spectra excited 1 - at  $E_{\text{exc.}} = 4,2$  eV, 2 - at  $E_{\text{exc.}} = 4,4$  eV and excitation spectra for emission 3 - of  $E_{\text{em.}} = 2,5$  eV, 4 - of  $E_{\text{em.}} = 3,0$  eV.  $T = 80$  K.

Опираясь на данные работы [13], можно предполагать, что длинноволновая часть спектра с  $E_{\text{изл.}} < 2$  эВ связана с наличием в образцах анионных вакансий (конкретнее  $\text{F}^+$  - центров) и междоузельных ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Такая интерпретация подтверж-

дается тем, что монокристаллы  $\text{CaS}$  склонны к аддитивному окрашиванию уже при небольших механических напряжениях.

Дальнейшую информацию о природе полос люминесценции можно извлечь из анализа спектров возбуждения соответствующих полос фотолюминесценции.

Отметим, что спектры фотолюминесценции содержат те же полосы, что и спектры катодолюминесценции. Их соотношение, однако, зависит в общем случае от длины волны возбуждающей радиации. Спектры фотолюминесценции монокристаллов  $\text{CaS}$ , полученных в последнее время в других лабораториях [14, 15], не отличаются существенно от спектров наших монокристаллов.

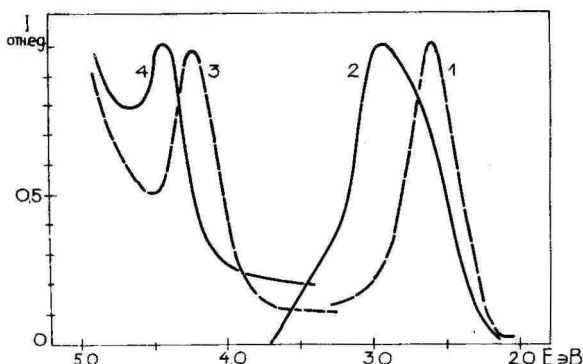


Рис. 4. Люминесцентные характеристики кристаллов  $\text{CaS}$  (P). Спектры излучения  $E_{\text{возб.}} = 4,2$  эВ (1) и  $E_{\text{возб.}} = 4,4$  эВ (2); и возбуждения  $E_{\text{изл.}} = 2,5$  эВ (3)  $E_{\text{изл.}} = 3,0$  эВ (4).  $T = 80\text{K}$ .

Fig. 4. Photoluminescence of  $\text{CaS}$  (M) crystals: emission spectra excited 1 - at  $E_{\text{exc.}} = 4,2$  eV, 2 - at  $E_{\text{exc.}} = 4,4$  eV and excitation spectra for emission 3 - of  $E_{\text{em.}} = 2,5$  eV, 4 - of  $E_{\text{em.}} = 3,0$  eV.  $T = 80\text{K}$ .

Спектры возбуждения фотолюминесценции наших кристаллов  $\text{CaS}$  приведены на рис. 3 и 4. Положение полос возбуждения относительно собственного поглощения  $\text{CaS}$  можно определить, используя данные рис. 5 и 6, где приведены спектры отражения и поглощения монокристаллов.

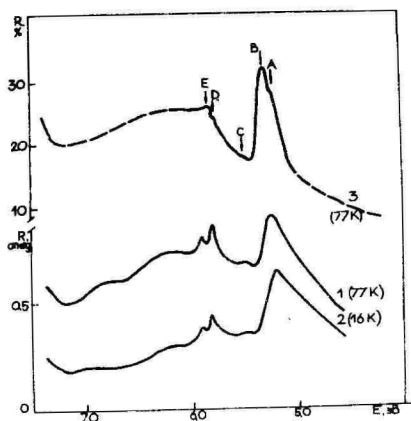


Рис. 5. Спектры отражения кристаллов  $\text{CaS}$  (P) при  $T = 77\text{K}$  (1),  $T = 16\text{K}$  (2) и  $T = 77\text{K}$  (3) (3 - по данным [21]).

Fig. 5. Reflection spectra of  $\text{CaS}$  (M) crystals measured: 1 - at 77 K, 2 - at 16 K and 3 - at 77 K [21].

Спектры возбуждения монокристаллов  $\text{CaS}$  отличаются тем, что они не содержат специфических для каждого центра люминесценции полос; люминесценция всех их возбуждается в области фундаментального поглощения или на его краю, в области  $\sim 4,5$  и  $\sim 4,2$  эВ. Такое явление уже ранее отмечалось для целого ряда центров люминесценции в порошкообразных объектах [16]. Тем не менее, многие центры люминесценции имеют характерные полосы в области прозрачности  $\text{CaS}$ .

Такое различие в спектрах возбуждения люминесценции центров разной природы позволяет исключить из списка возможных люминесцирующих дефектов в монокристаллах  $\text{CaS}$  центры типа  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SH}$  [8] и др., спектр возбуждения свечения  $E_{\text{изл.}} < 2$  эВ требует дальнейшего уточнения.

Таким образом, люминесценция монокристаллов  $\text{CaS}$  вероятнее всего обусловлена комплексными дефектами, в состав которых входят собственные дефекты. Конкретная структура этих центров не совсем ясна. Более определенным кажется положение в  $\text{CaS}$  (XTP) - кристаллах, в которых явно проявляются связанные с иодом центры ( $\sim 3$  эВ). Такое заключение подтверждается дополнительно тем, что в свечении этих объектов выде-

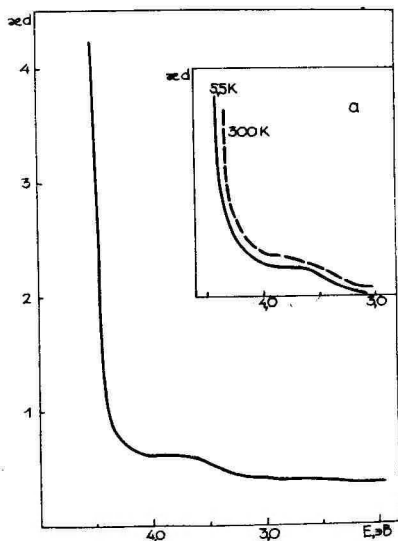


Рис. 6. Спектры поглощения монокристаллов CaS (P) при  $T = 300\text{K}$ . Сдвиг спектра при понижении температуры - а.

Fig. 6. Absorption spectra of CaS (M) crystals measured at  $T = 300\text{K}$ . а - a shift of the spectrum with lowered temperature.

ляется полоса при 2,2 эВ (см. рис. 2), которая, как отмечалось выше, также может быть связана с влиянием галогенидов. Большой интерес представляло бы обнаружение свечений, не связанных с дефектами решетки, т.н. краевого излучения (многда под термином "краевое излучение" подразумевают также свечение экситонов, связанных на одиночных дефектах или донор-акцепторных парах [17]).

На рис. 7 приведен спектр свечения CaS (ХТР) - кристалла, возбуждаемого квантами энергии 5,4 эВ в области фундаментального поглощения, более точно - в области прямого экситонного поглощения (см., напр., [5]). Кроме уже описанных выше полос фотолюминесценции при 3,5, 3,0 и 2,5 эВ, спектр содержит узкую (полуширина  $\delta = 0,1$  эВ) полосу при 4,2 эВ.

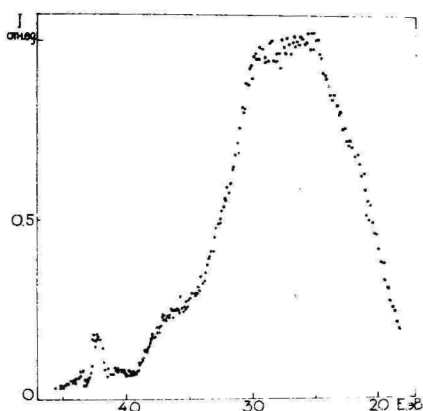


Рис. 7. Спектр излучения CaS (ХТР) - кристаллов.  
 $E_{\text{возб.}} = 5,4$  эВ.  $T = 4,2$  К.

Fig. 7. Emission spectrum of CaS (CTR) crystals excited at  $E_{\text{exc.}} = 5,4$  eV.  $T = 4,2$  K.

Такая же полоса была зафиксирована также в спектре катодоллюминесценции одного из порошкообразных объектов. К сожалению, отсутствие детального спектра возбуждения этого свечения и тауметрических данных пока еще не позволяет конкретизировать природу этой полосы. По положению и полуширине она напоминает краевое свечение во многих других материалах.

Спектры фотовозбуждения в коротковолновой области для некоторых типов свечения ( $Bi^{3+}$ -центра, полосы при 3,3 эВ, связанной с введением цинка и т.д., но не для краевого свечения) измерены в [18, 19]. Самый существенный результат этих работ - установление порога фотонного умножения -  $h\nu_{\phi} = 10,5-11$  эВ, а в работе [20] - для висмутового свечения  $h\nu_{\phi} = 8,5$  эВ.

Считая ширину запрещенной зоны  $E_g$  известной, можно вычислить из этих данных соотношение эффективных масс электрона и дырки  $\frac{m_n}{m_p}$ . Из законов сохранения энергии и импульса можно получить формулы для  $\frac{m_n}{m_p}$ :

$$\frac{m_n}{m_p} = \frac{h\nu_{\phi}}{E_g} - 2 \quad (I)$$

в случае размножения электронно-дырочных пар, и

$$\frac{m_n}{m_p} = \frac{\hbar \omega \Phi - E_a}{E_g} - 1 \quad (2)$$

в случае ударного возбуждения активатора ( $E_a$  - энергия, необходимая для создания первого возбужденного состояния активатора).

Получим, что в  $\text{CaS}$   $\frac{m_n}{m_p} = 0,4 \div 0,5$ .

Представляется несомненным, что дальнейшее исследование люминесцентных свойств монокристаллов  $\text{CaS}$ , особенно их собственной люминесценции, позволяет выяснить новые детали зонной структуры сульфидов щелочно-земельных металлов и тем самым лучше понять механизмы преобразования энергии при катодо-, электро-, фото и других видах возбуждения.

Авторы благодарны И.Л. Куусманну с сотрудниками и А.А. О'Коннелль-Бронину за предоставленную возможность использовать свои экспериментальные установки и за оказанную ими помощь при проведении измерений.

### Литература

1. Vecht A., Waite M.S., Highton M., Ellis R. DC electroluminescence in alkaline earth sulphides // J. Lum. - 1981. Pt. 2. - Vol. 24/25. - P. 917-920.
2. Shanker V., Tanaka S., Shiiki M., Deguchi H., Kobayashi H., Sasakura H. Electroluminescence in thin-film  $\text{CaS:Ce}$  // Appl. Phys. Lett. - 1984. - Vol. 45, N 9. - P. 960-961.
3. Ogawa M., Shimouma T., Nakada S., Yoshioka T. Electroluminescence of devices with thin-film  $\text{CaS:Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$  as the active luminescent layer // Jap. J. Appl. Phys. - 1985, Pt. 1. - Vol. 24, N 2. - P. 168-172.
4. Реало К., Язк И. Спектры отражения и поглощения монокристаллов  $\text{CaS}$  вблизи края фундаментального поглощения // Изв. АН Эст.ССР. Физ.Матем. - 1978. - Т.27. - № I. - С. 79-84.
5. Язк И.В., Реало К.В., Кузнецов А.С. Спектры отражения и возбуждения рекомбинационной люминесценции  $\text{SrS}$  и  $\text{CaS}$  в области до 6 эВ // Тр. ин-та физики АН ЭССР. - 1981. - Т. 52. - С. 93-100.

6. Реало К.В. Монокристаллы на основе сульфида кальция // Тр. ин-та физики АН ЭССР. - 1975. - 1975. - Т. 43. - С. 260-270.
7. Realo K., Maargoos A., Naav A., Jaek I. Growth and some properties of calcium sulphide single crystals // J. Cryst. Growth. - 1982. - Vol. 56, N 3. - P. 639-641.
8. Партс Т.М., Кузнецов А.С., Яэк И.В. Атомарные и молекулярные центры кислорода в  $CaS$  // Тр. ин-та физики АН ЭССР. - 1979. - Т. 50. - С. 133-146.
9. Яэк И.В., Лайсаар Т.Д. Особенности синтеза многопримесных кальцийсульфидных легинов // Тр. ин-та физики АН ЭССР. - 1975. - Т. 43. - С. 234-246.
10. James J.R., Nicholls J.E., Gavenett B.C., Davies J.J., Dunstan D.J. Donor-acceptor nature of the blue self-activated emission in ZnS-crystals // Sol. St. Commun. - 1975. - Vol. 17, N 8. - P. 966-972.
11. Партс Т.М. Химия дефектов в кристаллах  $CaO$  и  $CaS$ : Дис. канд. хим. наук. - Тарту, 1979. - 156 с.
12. Аллсаду М.-Л.Д., Педак Э.Д., Реало К.В., Яэк И.В. О роли кислорода при формировании свойств  $CaS$ -фосфоров // Тр. ин-та физики АН ЭССР. - 1972. - № 41. - С. 66-78.
13. Кузнецов А., Яэк И., Семан В., Пунг Л. Люминесценция и ЭПР аддитивно окрашенных сульфида и оксида кальция // Изв. АН Эст.ССР. Физ. Матем. - 1974. - Т. 23. - № 1. - С. 33-40.
14. Brightwell J.W., Ray B., Buckley C.N. Preparation, crystal growth and luminescence in calcium sulphide /// J. Cryst. Growth. - 1982. - Vol. 59, N 1/2. - P. 210-216.
15. Sweet M.A.S., Aust C., Liddell I.T., Ray B. Thermoluminescence studies of  $CaS$  single crystals in the temperature range 8 to 275 K // Phys. Stat. Sol. (a). - 1984. - Vol. 84, N 1. - P. K 75-79.
16. Яэк И.В., Аллсаду М.-Л.Д., Педак Э.Д., Хьтт Т.И. Влияние одно-, двух- и трехвалентных примесей на создание центров люминесценции в фосфорах  $CaS$  // Тр. ин-та физики и астрономии АН ЭССР. - 1972. - № 39. - С. 277-291.  
Хьтт Г.И. Исследование природы примесных дефектов легированного сульфида кальция: Дис. канд. физ.-мат. наук. - Тарту, 1972. - 174 с.

17. Холстед Р.Е. Излучательная рекомбинация в области край  
полосы поглощения // Физика и химия соединений А<sup>II</sup>В<sup>VI</sup>  
/Под ред. С.А. Медведева. - М., 1970. - С. 296-333.
18. Луцки Н.Е., Луцки Ч.Б., Мерилоо И.А., Соовик Х.А. Мигра-  
ция энергии и фотонное умножение в кристаллофосфо-  
рах, активированных марганцем // Тр. ин-та физики и  
астрономии АН ЭССР. - 1966. - № 34. - С. 49-67.
19. Михайлин В.В. Электронная структура и люминесценция  
кристаллофосфоров класса IIA-VIB // Изв. АН СССР.  
Сер. физ. - 1973. - Т. 37. - № 2. - С. 444-447.
20. Кинк М.Ф. Спектры возбуждения люминесценции фосфоров на  
основе окиси и сульфида кальция в области энергии  
3-II эВ // Тр. ин-та физики АН ЭССР. - 1975. - Т. 43.  
- С. 179-191.
21. Kaneko Y., Morimoto K., Koda T. Optical reflection spectra  
of CaS in the synchrotron radiation region of 5-35 eV  
// J. Phys. Soc. Jap. - 1981. - Vol. 50, N 4. - P.  
1047-1048.

## LUMINESCENCE PROPERTIES OF CaS SINGLE CRYSTALS

K. Realo, I. Yaek

### S u m m a r y

The photo - and cathodoluminescence spectra of CaS single crystals grown by two different methods have been measured. The origin of the obtained bands of photoluminescence and excitation spectra has been analysed in order to find the edge luminescence in CaS.

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИНЕЙНОГО КОЭФФИЦИЕНТА РАСШИРЕНИЯ $Al_{5b}$

Х.-Л.Р. Типп, Я. Фридентал, К.Р. Хансен

Рентгенографическое определение зависимости несоответствия постоянных решетки подложки и пленки гетероэпитаксиальной структуры  $Al_x Ga_{1-x} Sb / GaSb$  от температуры позволило установить, что линейный коэффициент расширения  $Al_{5b}$  является в температурном интервале от 20 °С до 555 °С постоянным и его значение  $(4,5 \pm 0,24) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ .

Для изготовления методом жидкостной эпитаксии свободных от напряжений гетероструктур (ГС) необходимо знать линейные коэффициенты расширения (ЛКР) как подложки, так и веществ, применяемых в качестве эпитаксиальных слоев. Целью настоящей работы явилось экспериментальное определение ЛКР  $Al_{5b}$  по разности ЛКР в ГС  $Al_x Ga_{1-x} Sb / GaSb$  с различным составом твердого раствора.

Известные из литературы значения ЛКР  $Al_{5b}$  ( $\alpha$ ) заметно отличаются друг от друга. В справочнике [1] для  $\alpha$   $Al_{5b}$  дано значение  $4,18 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  для температуры 300 К. В книге [2] приведены значения  $\alpha$   $Al_{5b}$  при температурах 300 К и 350 К соответственно  $4,08 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  и  $4,14 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  и среднее значение ЛКР в интервале температур от комнатной до температуры плавления ( $T_{пл} = 1323$  К):  $4,88 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Измерения проводились компараторным методом. В монографии [3] разность ЛКР ( $\Delta \alpha$ ) для исследуемой гетеропары  $Al_{5b} / GaSb$  дана равной  $-2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  (300 К), что дает для  $\alpha$   $Al_{5b}$  значение  $4,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . ЛКР  $\alpha$   $GaSb$  известен из работы [4]:  $(6,6 \pm 0,17) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . В работе [5] рентгенографическим методом определена зависимость несоответствия постоянных решетки подложки и пленки ГС  $Al_x Ga_{1-x} Sb / GaSb$  от температуры в интервале от 20 °С до 400 °С. По изложенным данным нами вычислено значение  $\Delta \alpha$   $Al_{5b} / GaSb \approx 6,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , которое в три раза превышает данные работы [3].

Линейный коэффициент расширения  $Al_5Sb$  определяли рентгенографическим методом по температурным зависимостям несоответствия постоянных решетки подложки и пленки ГС  $Al_xGa_{4-x}Sb/Ga_5Sb$ . Эпитаксиальные слои  $Al_xGa_{4-x}Sb$  толщиной  $\approx 2$  мкм были выращены методом жидкостной эпитаксии при температуре  $470^\circ C$  на подложках  $Ga_5Sb$  с ориентацией (001). Исследования проводились на двухкристальном рентгеновском спектрометре УРДТ. Было использовано  $Cu K_{\alpha 1}$ -излучение. Нами разработана высокотемпературная камера [6], позволяющая проводить измерения в диапазоне температур от  $20^\circ C$  до  $600^\circ C$ , при этом точность определения и поддержания температуры была не хуже  $\pm 1^\circ C$ . Точность высокотемпературных измерений параметров ГС определялась конструкцией УРДТ и не изменялась при высоких температурах.

Несоответствие постоянных решетки и параметры деформированного состояния эпитаксиальных пленок изучались по рефлексам (004), (115) и (115) по методике, изложенной в работе [6]. На рис. 1 представлены температурные зависимости несоответствия постоянных решетки свободного (недеформированного) слоя и подложки  $(\Delta a/a)_0$  для трех ГС с концентрацией  $Al$  в пленке  $x = 0,11, 0,17$  и  $0,41$ .

Вычисление  $(\Delta a/a)_0$  проводилось по формуле

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_0 = \frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{\Delta a^+}{a} + \frac{2\nu}{1+\nu} \frac{\Delta a''}{a}, \quad (1)$$

где  $\nu$  - коэффициент Пуассона,

$\Delta a^+/a, \Delta a''/a$  - относительные разности параметров решетки пленки и подложки ГС в перпендикулярном и параллельном направлениях к гетерогранице.

С каждым образцом проводились 6-9 последовательных высокотемпературных измерений. На рис. 1 представлены средние данные измерений, при которых после охлаждения ГС до комнатной температуры восстанавливалось начальное значение параметров ГС. Заметная релаксация упругих напряжений в пленке происходила при первом нагреве, в дальнейшем изменения деформаций были незначительны.

Температурные зависимости несоответствий постоянных решетки подложки и пленки линейные и хорошо описываются функцией

$$\left(\frac{\Delta a(x)}{a}\right)_0(T) = \Delta\alpha(x)T + \left(\frac{\Delta a(x)}{a}\right)_0(0^\circ\text{C}), \quad (2)$$

где  $\Delta\alpha(x)$  - разность ЛКР пленки и подложки,  
 $T$  - температура измерений ( $^\circ\text{C}$ ).

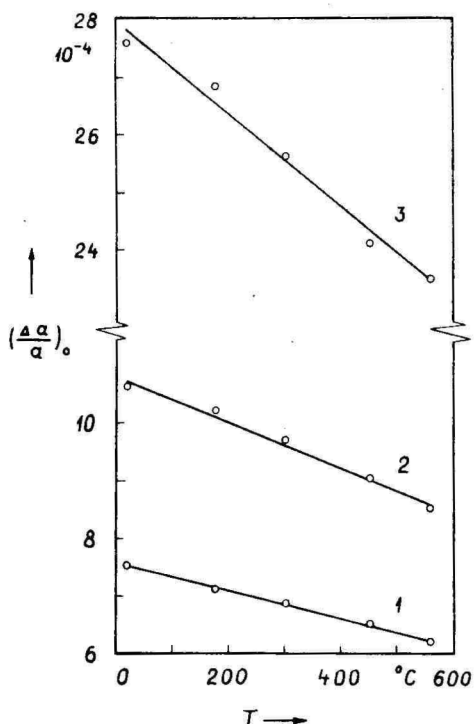


Рис. 1. Зависимость  $(\Delta a/a)_0$  от температуры:

1 -  $\text{Al}_{0,11}\text{Ga}_{0,89}\text{Sb}$ , 2 -  $\text{Al}_{0,17}\text{Ga}_{0,83}\text{Sb}$ ,  
 3 -  $\text{Al}_{0,41}\text{Ga}_{0,59}\text{Sb}$ .

Fig. 1. Temperature dependence of  $(\Delta a/a)_0$  (relative lattice parameter variation between the epilayer and the substrate for strain-free materials). 1 - epilayer  $\text{Al}_{0,11}\text{Ga}_{0,89}\text{Sb}$ , 2 -  $\text{Al}_{0,17}\text{Ga}_{0,83}\text{Sb}$ , 3 -  $\text{Al}_{0,41}\text{Ga}_{0,59}\text{Sb}$ .

Величина разности ЛКР  $\Delta\alpha(x)$  определялась по экспериментальным зависимостям (рис. 1) путем расчета их параметров на ЭВМ методом наименьших квадратов. В табл. I приведены значения  $\Delta\alpha(x)$  и  $\Delta\alpha(x)/x$  при  $x = 0,11, 0,17, 0,41$ .

Таблица I

Зависимости разности ЛКР  $\Delta\alpha$  и отношения  $\Delta\alpha/x$  от концентрации  $x$ .

The dependence of the difference in TEK  $\Delta\alpha$  and ratio  $\Delta\alpha/x$  on  $x$  concentration

	0,11	0,17	0,41
$-\Delta\alpha(x) \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	$2,37 \pm 0,07$	$3,94 \pm 0,26$	$7,97 \pm 0,62$
$-\Delta\alpha(x)/x \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	$2,13 \pm 0,06$	$2,32 \pm 0,17$	$1,94 \pm 0,15$

В пределах ошибки величины  $\Delta\alpha(x)/x$ , полученные для разных ГС, совпадают. Причиной ошибки (кроме ошибок измерений) является незначительная неоднородность  $x$  и  $\Delta\alpha$  по площади пленки. Зависимость  $\Delta\alpha$  от концентрации Al в твердом растворе пленки линейная. Поэтому для определения ЛКР AlSt использовали интерполяционный метод [7]:

$$\alpha(x) = \alpha_1 + (\alpha_1 - \alpha_2)x, \quad (3)$$

где  $\alpha_1$  - ЛКР GaSt (подложка),

$\alpha_2$  - ЛКР AlSt,

$\alpha(x)$  - ЛКР пленки при концентрации Al  $x$ .

Отсюда, учитывая, что

$$\Delta\alpha(x) = \alpha_1 - \alpha(x), \quad (4)$$

найдем формулу для определения  $\alpha_2$ :

$$\alpha_2 = \Delta\alpha(x)/x + \alpha_1. \quad (5)$$

Чтобы сравнить все результаты, соединяем формулы (2) и (5):

$$\frac{(\Delta\alpha(x)/\alpha)_0(T)}{x} = (\alpha_2 - \alpha_1)T + \frac{(\Delta\alpha(x)/\alpha)_0(0^\circ\text{C})}{x}. \quad (6)$$

Для уменьшения ошибок от неоднородностей пленок при каждой температуре найдено среднее значение от измерений всех ГС величины  $(\Delta\alpha(x)/\alpha)_0/x$ :  $(\Delta\alpha(x)/\alpha)_0/x = f$ . Температурная зависимость величины  $f = f(T)$ , приведенная на рис. 2,

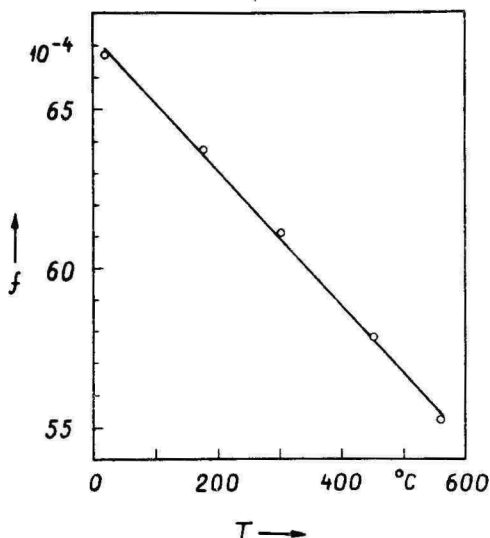


Рис. 2. Зависимость среднего значения  $(\Delta\alpha(x)/\alpha)_0/x = f$  всех измерений от температуры.

Fig. 2. Temperature dependence of  $(\Delta\alpha(x)/\alpha)_0/x = f$  (average results from investigations of the heterostructures  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}/\text{GaSb}$  with  $x = 0,11, 0,17, 0,41$ ).

линейная с наклоном  $(-2,13 \pm 0,06) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $= \Delta\alpha(x)/x = \Delta\alpha \text{ AlSb}/\text{GaSb}$ ). Отсюда по формуле (6) и из результатов [4] найдено  $\alpha_2 = \alpha \text{ AlSb} = (4,5 \pm 0,24) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . По рис. 2 можно заключить, что найденный ЛКР AlSb, как и ЛКР GaSb, является в температурном интервале от 20 °C до 555 °C в пределах ошибок постоянным. Полученный результат совпадает с данными из книги [3] и имеет близкое значение для  $\Delta\alpha \text{ AlSb}/$

$\alpha_{GaSb}$  с данными справочника [1], где  $\alpha_{AlSb} = 4,18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$   
и  $\alpha_{GaSb} = 6,10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и соответственно  $\Delta\alpha_{AlSb/GaSb} =$   
 $= -1,92 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

### Литература

1. Баранский П.И., Ключков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов: Справочник. - Киев: Наукова думка, 1975. - 703 с.
2. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. - М.: Наука, 1974. - 291 с.
3. Тхорик Ю.А., Хазан Л.С. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетерозпитаксиальных системах. - Киев: Наукова думка, 1983. - 304 с.
4. Хаав А.А. Рентгенографическое определение зависимости линейного коэффициента расширения  $GaSb$  от температуры // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1983. - Вып. 655: Структура электролюминесцирующих материалов. - С. 43-47.
5. Вигдорович С.В., Бублик В.Т., Долгинов Л.М. и др. Напряжения и дефекты структуры в эпитаксиальных изопериодических гетерокомпозициях на основе тройных твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}Sb$  и  $Al_xGa_{1-x}As$ . // Электронная техника. - 1978. - Сер. 6. - Вып. 10. - С. 58-64.
6. Типп Х.Л., Хансен К.Р. Высокотемпературная камера для двухкристального рентгеновского спектрометра. - В печати.
7. Аарик Я., Бергман Я., Долгинов Л. и др. Некоторые вопросы жидкостной эпитаксии  $AlGaSb$  и  $AlGaAsSb$ . // Изв. АН ЭССР. Физ. Матем. - 1984. - Т. 33. - № 1. - С. 1-13.
8. Долгинов Л.М., Елисеев П.Г., Мильвидский М.Г. Многокомпонентные полупроводниковые твердые растворы и их применение в лазерах // Квантовая электроника. - 1976. - Т. 3. - № 7. - С. 1381-1393.

DETERMINING THE THERMAL EXPANSION COEFFICIENT  
OF AlSb BY X-RAY DIFFRACTION

H. Tipp, J. Friedenthal, K. Hansen

S u m m a r y

The relative lattice parameter variation between the epilayer and the substrate of heterostructure  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}/\text{GaSb}$  with  $x=0,11, 0,17, 0,41$  has been investigated in the temperature interval from  $20^\circ\text{C}$  to  $560^\circ\text{C}$ , using the x-ray double-crystal spectrometer URDT and the constructed high temperature camera. For this purpose  $\text{Cu}$  radiation from a monochromator crystal has been used.

The difference of thermal expansion coefficients between the epilayer and the substrate ( $\alpha$ ) has been determined from the temperature dependence of relative lattice parameter variation for strain-free materials ( $\Delta a/a$ )<sub>0</sub> (Fig.1).

On the basis of the experimental results, presented in Table 1 and in Fig. 2, and from the value of  $\alpha_{\text{GaSb}}$  (Ref. 4) it can be concluded that in the temperature interval the AlSb does not depend on temperature, and its value is equal to  $(4,5 \pm 0,24) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . This agrees well with the data of Ref. 3.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ КВАЗИПОТЕНЦИАЛ В ТЕОРИИ  
ВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНОК

Ю.Я. Лембра

С помощью фотометрического скалярного квазипотенциала вычисляется поверхностная плотность осажденной массы на подложке при вакуумном нанесении пленки из дискового косинусного источника конечного радиуса.

В работах [1, 2] указано на возможность использования методов теоретической фотометрии в теории вакуумного нанесения пленок при выполнении косинусоидального закона. Найдено соответствие между светимостью и массой, испущенной с единицы площади источника, а также между освещенностью и поверхностной плотностью осажденной массы на подложке. Это обстоятельство позволяет в теории вакуумного нанесения пленок ввести молекулярный вектор  $\vec{\sigma}$ , который является аналогом светового вектора  $\vec{E}$  в фотометрии. Согласно [1], поверхностная плотность массы  $\sigma_n$  на подложке выражается формулой

$$\sigma_n = \vec{\sigma} \vec{n}_n, \quad (1)$$

где  $n_n$  — единичный вектор нормали подложки.

Для плоского излучателя существует в фотометрии скалярный квазипотенциал  $W$  такой, что световой вектор выражается как

$$\vec{E} = -\frac{1}{\mu} \text{grad } W, \quad (2)$$

где  $\mu$  — интегрирующий множитель [3, с. 78].

Ниже мы иллюстрируем эту возможность на примере дискового излучателя с радиусом  $a$ . Для описания произвольной точки поля введем декартовы координаты  $(x, y, z)$  с началом в центре диска. Ось  $Oz$  направим перпендикулярно к плоскости диска. Мы используем здесь систему обозначений, принятую в статье [4]. При интегрирующем множителе  $\mu = \frac{1}{z}$  квазипотенциал

$W$  выражается, согласно [3, с. 213], следующим образом:

$$W = \frac{M}{2} \chi, \quad (3)$$

где  $M$  - светимость, а функция  $\chi$  определяется по формуле:

$$\chi = \ln \frac{\sqrt{(v^2 - s^2)^2 + 4s^2 z^2} - v^2 + 2z^2 + s^2}{2z^2}. \quad (4)$$

Здесь, как обычно, введено обозначение

$$v = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \quad (5)$$

С учетом вышеизложенных соответствий между величинами фотометрии и теории нанесения пленки найдем из (2) и (3) молекулярный вектор в форме

$$\vec{\delta} = - \frac{\Gamma \tau z}{2} \text{grad } \chi, \quad (6)$$

где  $\Gamma$  - скорость испарения массы [5, с. 12] и  $\tau$  - время испарения.

Вычисляя с помощью формулы (4) производные, получим составляющие молекулярного вектора:

$$\begin{aligned} \delta_x &= - \frac{\Gamma \tau x z \omega_-}{2(v^2 - z^2)} \\ \delta_y &= - \frac{\Gamma \tau y z \omega_-}{2(v^2 - z^2)} \\ \delta_z &= \frac{\Gamma \tau \omega_+}{2}, \end{aligned} \quad (7)$$

где величины  $\omega_{\pm}$  подчиняются формуле

$$\omega_{\pm} = \pm \frac{v^2 \mp s^2}{\sqrt{(v^2 - s^2)^2 + 4s^2 z^2}}. \quad (8)$$

Из формулы (8) непосредственно вытекает, что  $\omega_+$  является положительной величиной. Если же заметить, что подкоренное выражение можно представить в форме  $(v^2 + s^2) - 4s^2(v^2 - z^2)$ , то станет ясно, что  $\omega_-$  является отрицательной величиной.

Далее предполагаем, что подложка является плоской. Тогда, согласно [4], единичный вектор нормали подложки выражается в виде

$$\vec{n}_n = -\sin \varepsilon \vec{i} + \cos \varepsilon \vec{k}, \quad (9)$$

где  $\varepsilon$  — угол наклона источника. В формуле (9) допускается, что ось  $Ox$  направлена вдоль прямой, вдоль которой плоскость, определяемая нормалью к источнику и нормалью к подложке, пересекает плоскость источника (см. рис. I из [4]).

С точки зрения техники эксперимента удобно еще на поверхности подложки ввести полярные координаты  $(l, \beta)$  с полюсом в центре подложки. Полярную ось выберем вдоль прямой, вдоль которой пересекаются плоскость подложки и плоскость, определяемая нормалью к подложке и нормалью к источнику. Используем из [4]

$$\begin{aligned} x &= l \cos \varepsilon \cos \beta \\ y &= l \sin \beta \\ z &= R + l \sin \varepsilon \cos \beta, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $R$  — расстояние центра подложки от центра источника.

Путем использования формулы (I), получим из формул (6) — (10), что

$$\phi_n = \frac{\Gamma \cos \varepsilon}{2} \left[ w_+ + \frac{\sin \varepsilon \cos \beta (R + l \sin \varepsilon \cos \beta) w_-}{l(1 - \sin^2 \varepsilon \cos^2 \beta)} \right], \quad (II)$$

где теперь формула для  $w_{\pm}$  принимает вид

$$w_{\pm} = 1 - \frac{l^2 + R^2 + 2lR \sin \varepsilon \cos \beta \mp s^2}{\sqrt{(l^2 + R^2 + 2lR \sin \varepsilon \cos \beta - s^2)^2 + 4s^2(R + l \sin \varepsilon \cos \beta)^2}} \quad (12)$$

Подчеркиваем, что формула (II) (с учетом обозначений (12)) дает в замкнутой форме поверхностную плотность массы, которая осаждается из дискового косинусного источника конечного радиуса  $s$  на неподвижную плоскую подложку в точке  $(l, \beta)$ . В частном случае  $\varepsilon = 0$  получим из (II) известную фор-

мулу [5, с. 81] для случая, когда плоскость подложки параллельна плоскости источника. Если же исходить из малых значений  $\alpha$  и ввести разложение в ряд с точностью до членов  $\alpha^2$ , то из формулы (II) получится формула наклонного источника с малой площадью [6].

Представляет интерес нахождение поверхностной плотности массы вблизи центра подложки, где  $l$  является малой величиной. Если в разложении функции  $\omega_+$  учесть точность порядка  $l$ , а в разложении  $\omega_-$  — точность порядка  $l^2$ , то получим  $\delta_v$  в линейном приближении:

$$\delta_n = \frac{M_e \cos \varepsilon}{\pi(R^2 + \alpha^2)} \left( 1 - \frac{3Rl \sin \varepsilon \cos \beta}{R^2 + \alpha^2} \right), \quad (I3)$$

где  $M_e \approx \pi R \tau \alpha^2$  есть полная масса, испущенная из дискового источника.

В частном случае, если  $l = 0$ , получим для центра подложки

$$\delta_{n0} = \frac{M_e \cos \varepsilon}{\pi(R^2 + \alpha^2)}. \quad (I4)$$

Здесь и в дальнейшем индекс 0 указывает на величины в центре подложки.

Найдем с помощью (I3) относительную толщину пленки  $\delta = d/d_0$ , где  $d$  — толщина в точке  $(l, \beta)$ . Так получим

$$\delta = 1 - \frac{3 \varepsilon \sin \varepsilon \cos \beta}{1 + \rho^2}, \quad (I5)$$

где величину  $\varepsilon = l/R$  можно назвать относительным расстоянием от центра подложки, а величину  $\rho = \alpha/R$  — относительным радиусом источника.

Формула (I5) отличается от соответствующей формулы работы [6], в которой изучается источник с малой площадью тем, что во втором члене правой части добавляется множитель  $1/(1 + \rho^2)$ , который меньше единицы. Таким образом, при использовании источника конечного радиуса неоднородность пленки вблизи центра подложки уменьшается в  $1 + \rho^2$  раз по сравнению с источником с малой площадью.

В качестве другого аспекта использования формулы (I3)

рассмотрим еще бегло случай вращающейся подложки. Если время испарения намного больше периода вращения подложки, то, согласно 4, поверхностную плотность массы  $\bar{\delta}_n$  на вращающейся подложке можно вычислить из формулы:

$$\bar{\delta}_n = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \delta_n d\beta. \quad (16)$$

Если взять  $\delta_n$  из формулы (13), то формула (16) дает

$$\bar{\delta}_n = \frac{M_e \cos \varepsilon}{\pi (R^2 + \Delta^2)}. \quad (17)$$

Этот результат не зависит от  $\ell$  и совпадает с поверхностной плотностью массы в центре неподвижной подложки. Полученный результат иллюстрирует, как на вращающейся подложке можно получить более однородную пленку, чем на неподвижной подложке.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что использование фотометрического квазипотенциала позволяет существенно упростить теорию вакуумного нанесения пленки из дискового источника конечного радиуса.

### Литература

1. Лембра Ю.Я. Фотометрический векторный потенциал Фока в теории вакуумного нанесения пленок // Изв. АН ЭССР. Физика. Математика. - 1985. - Т. 34. - № 4. - С. 435-437.
2. Лембра Ю.Я. Методы теоретической фотометрии в теории вакуумного нанесения пленок // Тез. докл. к расширенному заседанию секции электролюминесценции Научного совета по люминесценции АН СССР, посвященному 60-летию открытия электролюминесценции. - Тарту: ТТУ, 1985. - С. 83.
3. Сапожников Р.А. Теоретическая фотометрия. - 3-е изд. - М., 1977. - 264 с.
4. Лембра Ю.Я., Сиймон Х.В. К теории вакуумного нанесения пленок на подложку при наклонном положении источника. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1982. - Вып. 592: Физика пленочных и гетероструктур. - С. 35-46.

5. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга.  
- М., 1977. - Т.1. - 664 с.
6. Лембра Ю.Я. К оценке неоднородности пленки в методе эпитаксии молекулярных пучков // Поверхность. - 1985. - №9. - С. 81-85.

PHOTOMETRIC QUASIPOTENTIAL IN THE THEORY OF  
VACUUM DEPOSITION OF LAYERS

J. Lembra

S u m m a r y

Correspondencies between the luminous emission and the evaporated mass per unit source area and between the intensity of illumination and surface density of the evaporated mass on the substrate have been taken in account. Making use of these correspondencies by means of photometric quasipotential the formula (11) for the surface density of mass on the planar substrate evaporated from discshaped source with finite radius has been derived. For the neighbourhood of the center of substrate this formula is simplified to formula (13). The following notations have been used: - evaporated mass per unit source area and per unit time, - time of evaporation, - the radius of the disc, - inclination angle of source, - the distance between the centers of source and substrate, - the distance from substrate center, - polar angle on the substrate (polus is located at substrate center).

## К ТЕОРИИ ВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНКИ НА ВРАЩАЮЩИЙСЯ ЦИЛИНДР

Ю.А. Лембра, У.Э. Кальюлайд

Изучается теория вакуумного нанесения пленки на вращающийся цилиндр из косинусного источника в форме узкой ленты. Более подробно рассмотрен случай бесконечно длинной узкой ленты.

В связи с потребностями электрофотографической технологии в работе [1] изучается вакуумное нанесение пленки на вращающийся цилиндр. В этой работе приведена без вывода формула для оценки толщины пленки, причем четко не указаны свойства источника. Такое обстоятельство дало нам повод для более подробного теоретического изучения данного метода нанесения пленки. Мы преследуем цель изложить основы теории вакуумного нанесения пленки на вращающийся цилиндр из косинусного источника в форме узкой ленты.

### Исходные положения

Исходим из установки, схема которой изображена на рис.1, и изучим сначала случай неподвижного цилиндра.

Введем декартову систему координат  $\{\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\}$  с началом отсчета в центре цилиндра, а ось  $Ox$  направим перпендикулярно к плоскости узкой ленты - источника, находящегося от поверхности цилиндра на расстоянии  $h$ . Декартовы координаты произвольной точки обозначим  $(x, y, z)$ , а цилиндрические координаты этой же точки -  $(s, \alpha, z)$ . Пусть  $E$  - произвольная точка источника с декартовыми координатами  $(s+h, 0, l)$ , а  $R$  - произвольная точка цилиндра с декартовыми координатами  $(s \cos \alpha, s \sin \alpha, L)$ . Длину ленты и образующей цилиндра обозначим соответственно через  $2a$  и  $2b$ .

Пусть  $\vec{r}$  - вектор, направленный из точки  $E$  в точку  $R$ ; тогда

$$\vec{r} = (s \cos \alpha - s - h) \vec{i} + s \sin \alpha \vec{j} + (L - l) \vec{k}. \quad (1)$$

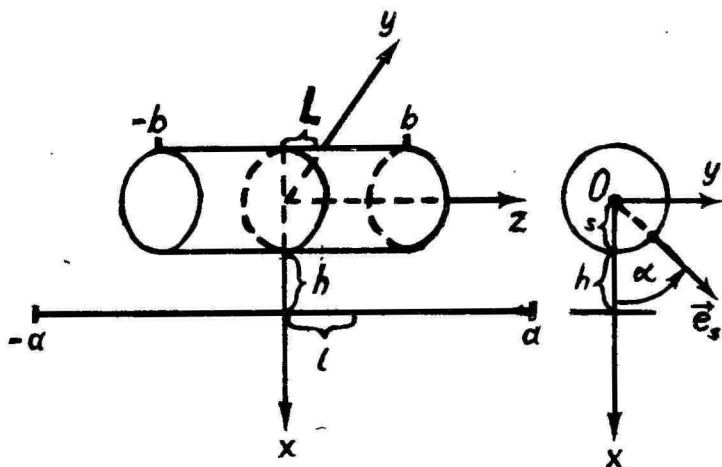


Рис. 1. Схема установки нанесения пленки на поверхность цилиндра.

Fig. 1. Scheme of the device for the deposition of the layer on the surface of the cylinder.  
 0 - center of the cylinder; s - radius of the cylinder; h - distance of the source from the surface of the cylinder

По аналогии с [2] введем также единичный вектор

$$\vec{l}_n = \frac{1}{n} \vec{n}. \quad (2)$$

Тогда легко найти углы испарения  $\varphi$  и падения  $\theta$  :

$$\cos \varphi = -\vec{i} \vec{l}_n, \quad (3)$$

$$\cos \theta = -\vec{l}_s \vec{l}_n, \quad (4)$$

где

$$\vec{l}_s = \cos \alpha \vec{i} + \sin \alpha \vec{j} \quad (5)$$

является единичным вектором нормали к поверхности цилиндра.

Из (1), (2) и (3) находим

$$\cos \varphi = \frac{h + 2s \sin^2 \frac{\alpha}{2}}{r} . \quad (6)$$

Из соотношения (6), в частности, следует  $\cos \varphi > 0$ ; так и должно быть по физическому содержанию.

Из (1), (2), (4) и (5) получаем

$$\cos \Theta = \frac{h \cos \alpha - 2s \sin^2 \frac{\alpha}{2}}{r} . \quad (7)$$

Добавим, что по физическому содержанию косинус угла падения должен быть положительным. Если учесть, что  $\cos \alpha > 0$  (см. правую часть рис. 1), то требование  $\cos \Theta > 0$  выполняется, если  $\alpha < \alpha_0$ . Здесь

$$\cos \alpha_0 = \frac{\delta}{1 + \delta} , \quad (8)$$

где введена безразмерная величина

$$\delta = \frac{s}{h} . \quad (9)$$

Согласно [3], а также по формуле (1) из [2] в случае косинусного источника на элемент поверхности  $dA_n$ , окружающий точку R поверхности цилиндра, осадается масса

$$dM'_n = \frac{dA_n dM_e \cos \varphi \cos \Theta}{\pi r^2} . \quad (10)$$

Здесь  $dM_e$  — масса вещества, испаренного с элемента поверхности  $dA_e$ , окружающей точку E ленты-источника.

Если интегрировать формулу (10) по поверхности ленты, получим полную массу, осадившуюся на элемент поверхности  $dA_n$ . Если эту величину, в свою очередь, разделить на  $dA_n$ , получим поверхностную плотность  $\delta_n$  осадившейся массы в точке R на поверхности цилиндра

$$\delta_n = \frac{1}{\pi} \int \frac{dM_e \cos \varphi \cos \Theta}{r^2} . \quad (11)$$

(лента)

Путем введения скорости испарения массы  $\Gamma$  можно написать  $dM_e = \Gamma dt dA_e$ , где  $dt$  - время испарения. Величину  $dA_e$  можно выразить как  $dA_e = dy_E dl$ . Следовательно,  $dM_e = \Gamma dt dl$ , где  $\Gamma = \Gamma dy_E$  есть масса, испущенная с единицы длины ленты в единицу времени. Величина  $\Gamma$  имеет размерность  $\frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}}$ . Подставляя выражения  $\nu$ ,  $\cos \varphi$  и  $\cos \Theta$  соответственно из формул (I), (6) и (7) в выражение (II), получим при постоянной скорости испарения массы, что

$$\delta_\nu = \frac{\Gamma \tau J}{\pi}, \quad (\text{I2})$$

где  $\tau$  - время испарения. Величину  $J$  удобно представить в виде произведения двух множителей

$$J = GK, \quad (\text{I3})$$

где

$$G = h^2 \cos \alpha - 4s(s+h) \sin^4 \frac{\alpha}{2}; \quad (\text{I4})$$

интегрирование вдоль ленты включено в множитель

$$K = \int_{-a}^a \frac{dl}{[h^2 + 4s(s+h) \sin^2 \frac{\alpha}{2} + (L-l)^2]^2}, \quad (\text{I5})$$

где  $2a$  - длина ленты.

Интеграл (I5) вычисляется элементарно и дает следующий результат

$$K = \frac{1}{A^2} \left[ \frac{a(A^2 - L^2 + a^2)}{(A^2 + L^2 + a^2)^2 - 4L^2 a^2} + \frac{1}{2A} \left( \arctan \frac{L+a}{A} - \arctan \frac{L-a}{A} \right) \right], \quad (\text{I6})$$

где

$$A = \sqrt{h^2 + 4s(s+h) \sin^2 \frac{\alpha}{2}}. \quad (\text{I7})$$

### Учет вращения цилиндра

Переходим к изучению случая, когда цилиндр-подложка вращается вокруг своей оси  $Oz$  с постоянной угловой скоростью  $\omega$ .

Для вычисления поверхностной плотности массы  $\bar{\sigma}_v$  на вращающемся цилиндре исходим из формулы (II). Учитываем, что величины  $\tau$ ,  $\varphi$  и  $\Theta$  зависят, согласно формулам (I), (6) и (7), от угла  $\alpha$ . При вращении цилиндра этот угол изменяется с течением времени по закону

$$\alpha = \beta + \omega t, \quad (18)$$

где  $\beta$  — начальное значение.

Поэтому вместо формулы (I2) получим теперь

$$\bar{\sigma}_v = \frac{r}{\pi} \int_0^{\tau} J dt. \quad (19)$$

Предположим еще, что время испарения  $\tau$  намного больше периода вращения цилиндра  $T$ . Тогда можно величину  $\tau$  представить в форме  $\tau = nT + \Delta t$ , где целочисленное  $n \gg 1$  и  $0 < \Delta t < T$ . При таком предположении формула (19) дает

$$\bar{\sigma}_v = \frac{r}{\pi} \int_0^{nT} J dt. \quad (20)$$

Переходя с помощью формулы (18) к интегрированию по  $\alpha$ , находим

$$\bar{\sigma}_v = \frac{r}{\pi \omega} \int_{\beta}^{\beta + 2\pi n} J d\alpha. \quad (21)$$

С учетом соображения угла падения функция  $J$  отлична от нуля только в отрезках  $[2\pi k + \beta, 2\pi k + \alpha_0]$  и  $[2\pi k - \alpha_0, 2\pi k + \beta]$ , где  $k = 0, 1, 2, \dots, n-1$ , а угол  $\alpha_0$  определяется из условия (8). Так как внутри этих отрезков  $J$  является периодической функцией с периодом  $2\pi$ , то из формулы (21) получим

$$\bar{\delta}_v = \frac{r\tau}{\pi\omega} \left( \int_{\beta}^{\alpha_0} J d\alpha + \int_{-\alpha_0}^{\beta} J d\alpha \right). \quad (22)$$

Отсюда в свою очередь вытекает

$$\bar{\delta}_v = \frac{r\tau}{2\pi^2} \int_{-\alpha_0}^{\alpha_0} J d\alpha. \quad (23)$$

Подчеркиваем, что, согласно формуле (23), поверхностная плотность массы  $\bar{\delta}_v$  на вращающемся цилиндре не зависит от начального значения угла  $\alpha$ . Таким образом, при заданном расстоянии  $l$  получается одинаковая поверхностная плотность массы на всех азимутах, если время испарения значительно больше периода вращения цилиндра.

В заключение этого раздела отметим, что из сравнения формул (12) и (23) вытекает свойство

$$\bar{\delta}_v = \frac{1}{2\pi} \int_{-\alpha_0}^{\alpha_0} \delta_v d\alpha. \quad (24)$$

Формула (24) показывает, что поверхностную плотность на вращающемся цилиндре можно толковать как среднее значение поверхностной плотности на неподвижном цилиндре.

#### Бесконечно длинная лента-источник

В качестве иллюстрации к вышеприведенной теории рассмотрим случай бесконечно длинной ленты-источника.

Если  $a \rightarrow \infty$ , то формула (16) дает

$$K = \frac{\pi}{2A^3}. \quad (25)$$

Подставляя этот результат в формулу (13), получим с учетом формул (12), (14), (17) поверхностную плотность массы на неподвижном цилиндре

$$\delta_v = \frac{r\tau [h^2 \cos \alpha - 4s(s+h) \sin^4 \frac{\alpha}{2}]}{2 [h^2 + 4s(s+h) \sin^2 \frac{\alpha}{2}]^{3/2}}. \quad (26)$$

Поверхностную плотность массы  $\bar{\sigma}_v$  на вращающемся цилиндре можно получить, исходя из формулы (24). Подставляя туда  $\bar{\sigma}_v$  из формулы (26), получим

$$\bar{\sigma}_v = \frac{r\tau}{2\pi} \int_0^{\alpha_0} \frac{h^2 \cos \alpha - 4s(s+h) \sin^4 \frac{\alpha}{2}}{[h^2 + 4s(s+h) \sin^2 \frac{\alpha}{2}]^{3/2}} d\alpha. \quad (27)$$

С учетом формул (9) и (27) проблема нахождения поверхностной плотности массы на вращающемся цилиндре от бесконечно длинной ленты-источника сводится к вычислению интеграла

$$I(\alpha_0) = \int_0^{\alpha_0} \frac{1 - 2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} - 4\delta(\delta+1) \sin^4 \frac{\alpha}{2}}{[1 + 4\delta(\delta+1) \sin^2 \frac{\alpha}{2}]^{3/2}} d\alpha, \quad (28)$$

ибо

$$\bar{\sigma}_v = \frac{r\tau}{2\pi h} I(\alpha_0). \quad (29)$$

Полагая

$$a^2 = 4\delta(\delta+1), \quad k^2 = \frac{a^2}{a^2+1}, \quad k'^2 + k^2 = 1 \quad (30)$$

и сделав в интеграле (28) замену переменной по формуле  $v = \cos \frac{\alpha}{2}$ , приходим к интегралу

$$I(\alpha_0) = 2k' \int_{\cos \frac{\alpha_0}{2}}^1 \frac{1 - 2(1-v^2) - a^2(1-v^2)^2}{1 + a^2(1-v^2)} \frac{dv}{\sqrt{(1-v^2)(1-k^2v^2)}}. \quad (31)$$

Следуя [4, с. 46-50], представим рациональную функцию

$$\phi(v^2) = \frac{1 - 2(1-v^2) - a^2(1-v^2)^2}{1 + a^2(1-v^2)} \quad (32)$$

в виде

$$\phi(v^2) = t(v^2) + \frac{r(v^2)}{q(v^2)}, \quad (33)$$

где  $p$ ,  $q$  и  $t$  — многочлены от  $v^2$ , причем  $\deg p < \deg q$ .  
 Затем преобразуем полученное выражение с учетом соотношений (30) к виду

$$f(v^2) = -\frac{1-k^2v^2}{k^2} - \frac{1}{a^2(1-k^2v^2)}. \quad (34)$$

Результат этого вычисления позволяет интеграл  $I(\alpha_0)$  записать в виде

$$I(\alpha_0) = (-2k') \cdot \left[ \frac{1}{k^2} \left( \int_0^1 \frac{(1-k^2v^2)dv}{\sqrt{(1-v^2)(1-k^2v^2)}} - \int_0^{\cos \frac{\alpha_0}{2}} \frac{(1-k^2v^2)dv}{\sqrt{(1-v^2)(1-k^2v^2)}} \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{a^2} \left( \int_0^1 \frac{dv}{(1-k^2v^2)\sqrt{(1-v^2)(1-k^2v^2)}} - \int_0^{\cos \frac{\alpha_0}{2}} \frac{dv}{(1-k^2v^2)\sqrt{(1-v^2)(1-k^2v^2)}} \right) \right]. \quad (35)$$

Если согласно [5, с. 15] исходить из интегралов

$$\tilde{E}(k, \alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{\sqrt{1-k^2x^2}}{\sqrt{1-x^2}} dx \quad \text{и} \quad \tilde{\Pi}(n, k, \alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{dx}{(1+n^2x^2)\sqrt{(1-x^2)(1-k^2x^2)}} \quad (36)$$

то замена переменной по формуле  $x = \sin \Phi$  приводит их к нормальным интегралам Лежандра второго и третьего рода

$$E(k, \Phi) = \int_0^{\Phi} \Delta(k, \Phi) d\Phi \quad \text{и} \quad \Pi(n, k, \alpha) = \int_0^{\Phi} \frac{d\Phi}{(1+n^2 \sin^2 \Phi) \Delta(k, \Phi)}, \quad (37)$$

$$\text{где} \quad \Delta(k, \Phi) = \sqrt{1-k^2 \sin^2 \Phi}. \quad (38)$$

Формулы (37) и (38) позволяют интеграл  $I(\alpha_0)$  записать в терминах интегралов Лежандра:

$$I(\alpha_0) = (-2k') \left[ \frac{1}{k^2} \left( E(k, \frac{\pi}{2}) - E(k, \frac{\pi}{2} - \frac{\alpha_0}{2}) \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{a^2} \left( \Pi(-k^2, k, \frac{\pi}{2}) - \Pi(-k^2, k, \frac{\pi}{2} - \frac{\alpha_0}{2}) \right) \right]. \quad (39)$$

Однако, согласно [6, с. 23], имеем

$$k' \cdot \Pi(-k^2, k, \Phi) = E(k, \Phi) - (1 - k^2 \sin^2 \Phi)^{-\frac{1}{2}} k^2 \sin \Phi \cos \Phi. \quad (40)$$

Поэтому формула (39) преобразуется к виду

$$I(\alpha_0) = \left(-\frac{2k'}{k^2}\right) \left[ E\left(k, \frac{\pi}{2}\right) - E\left(k, \frac{\pi}{2} - \frac{\alpha_0}{2}\right) \right] + \frac{2}{a^2 k'} \left[ E\left(k, \frac{\pi}{2}\right) - E\left(k, \frac{\pi}{2} - \frac{\alpha_0}{2}\right) \right] + \frac{2k^2}{a^2 k'} \cdot \frac{\cos \frac{\alpha_0}{2} \cdot \sin \frac{\alpha_0}{2}}{\sqrt{1 - k^2 \cos^2 \frac{\alpha_0}{2}}}, \quad (41)$$

откуда в силу соотношений (30) выводим, что

$$I(\alpha_0) = \frac{k^2}{a^2 k'} \cdot \frac{\sin \alpha_0}{\sqrt{1 - k^2 \cos^2 \frac{\alpha_0}{2}}}. \quad (42)$$

Преобразуем теперь правую часть равенства (42), учитывая формулу (8),

$$I(\alpha_0) = \frac{1}{1 + \delta}. \quad (43)$$

В итоге найден интеграл (28) как функция параметра  $\delta$ . Поэтому из формул (9), (29) и (43) получим окончательный результат

$$\bar{\delta}_v = \frac{\sqrt{\tau}}{2\pi(\Delta + k)}. \quad (44)$$

Формула (44) согласуется с соответствующей формулой работы [1]. Однако там она не представлена в такой простой форме, как здесь. В частности, из нашей формулы следует любопытный вывод, что с точки зрения геометрии источника толщина пленки на вращающемся цилиндре зависит только от расстояния между источником и осью цилиндра. При этом имеет место простая обратно пропорциональная зависимость.

## Литература

1. Jansen F., Melnik A.R. // Vac. Sc. Techn. - 1984. - Vol. A2, N 3. - P. 1248-1251.
2. Лембра Ю.Я., Сиймон Х.В. К теории вакуумного нанесения пленок на подложку при наклонном положении источника // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1982. - Вып. 592: Физика пленочных и гетероструктур. - С. 35-46.
3. Технология тонких пленок: Справочник / Под ред. Л. Майсела, Р. Гленга. - М., 1977. - Т. I.
4. Журавский А.М. Справочник по эллиптическим функциям. - М.-Л., 1941.
5. Нансок Н. Elliptic integrals. - New York: Dover Publ., 1917.
6. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. - М.: Наука, 1967. - Т. 3.

### ON THE THEORY OF VACUUM DEPOSITION OF LAYER ON THE ROTATING CYLINDRICAL SUBSTRATE

J. Lembra, U. Kaljulaid

#### S u m m a r y

In connection with the electrophotographic technology the theory of vacuum deposition of layer on the cylindrical substrate has been studied. The cosine source in form of the narrow band which is located outside the cylinder, parallel to its axis has been shown. The long time of evaporation in comparison with the period of rotation of the cylinder has also been shown. For surface density of evaporated mass on the rotating cylinder the formula (23) has been derived, where the function and the angle are defined by formulae (13) and (8) correspondingly. In the special case of infinite long narrow source, simple formula (44) has been deduced, where is the time of evaporation and is the evaporated mass per unit source length and per unit time.

## ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ ТЕРМОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ

Л.И. Кромонов, А.-А.А. Таммик

Рассмотрена конструкция тонкопленочного термоэлектрического преобразователя (ТПП). Приведены основные характеристики ТПП.

Интенсивное развитие радиоволновой и вычислительной техники, средств связи и многих других областей науки и техники связано с необходимостью измерения переменных напряжений произвольной формы в широких диапазонах уровней и частот. Наиболее информативным параметром переменного напряжения произвольной формы является его среднеквадратическое значение. Точность и быстродействие, частотный диапазон вольтметров для измерения среднеквадратических значений напряжения и ряда других устройств переменного тока в значительной степени определяется метрологическими характеристиками применяемых квадратирующих устройств.

Задача улучшения метрологических характеристик квадраторов, в том числе имеющих широкое применение термоэлектрических преобразователей (термопреобразователей), в настоящее время сохраняет свою актуальность [1]. Перспективным направлением в ее решении является применение пленочных термопреобразователей, позволяющее сочетать высокие метрологические, эксплуатационные характеристики и технологичность производства. В отечественном приборостроении в последние годы разработаны пленочные дифференциальные термопреобразователи, предназначенные для работы по методу одновременного сравнения [2, 3]. Тонкопленочные нагреватель и термобатарея в этих конструкциях расположены на противоположных поверхностях диэлектрической подложки.

В данной работе рассматривается тонкопленочный термопреобразователь (ТПП), предназначенный для вольтметра переменного напряжения с одновременным сравнением неизвестного измеряемого и известного образцового напряжений.

При разработке термопреобразователей в тонкопленочном исполнении возникают проблемы двойного характера: во-первых, специфичные вообще для конструкций пленочных термоэлектрических устройств, а во-вторых, специфичные для термопреобразователей как квадратирующих устройств. Известно, что в конструкциях пленочных термоэлектрических устройств, в отличие от объемных, большую роль играют паразитный теплоперенос на подложке и теплообмен с окружающей средой [4]. Снижение доли теплопереноса по подложке может быть достигнуто, например, уменьшением толщины подложки и выбором материала с минимальной теплопроводностью. Отрицательное влияние теплообмена с окружающей средой может быть уменьшено большей компактностью конструкции.

На эти общие проблемы, связанные с задачей повышения термоэлектрической эффективности, накладываются проблемы, связанные со взаимодействием нагревателя и термопар в тепловом и электрическом отношениях. В конструкции ТТП необходимо, например, обеспечить малое тепловое сопротивление между нагревателем и горячими спаями термопар и, одновременно, малое значение емкости между ними. Первое необходимо для повышения чувствительности (коэффициента преобразования) термопреобразователя, а второе — для снижения его частотной погрешности [5]. Кроме того, конструкция ТТП должна обладать достаточной механической прочностью и технологичностью производства. Столь широкий круг проблем, по нашему мнению, предполагает различные пути поиска конструктивных решений ТТП, что до сих пор остается важной задачей.

В разработанной нами конструкции ТТП тонкопленочные элементы (нагреватель, термопарная батарея и их контактные площадки) расположены на одной стороне диэлектрической подложки (рис. 1). Нагреватель и горячие спаи термопар взаимодействуют через дополнительно введенный в термопреобразователь слой диэлектрика. Поскольку здесь подложка не влияет, в основном, на емкостную связь между нагревателем и термопарами, то толщина подложки лимитируется лишь ее механической прочностью, что дает возможность, например, повысить быстродействие. В данной конструкции при изготовлении слоя диэлектрика из материала с высокой теплопроводностью, превышающей теплопроводность подложки, улучшается тепловая связь между нагревателем и термопарами при снижении шумирования теплового потока подложкой. Кроме того, у рассматриваемого ТТП расположение тонкопленочных элементов на одной стороне подложки по-

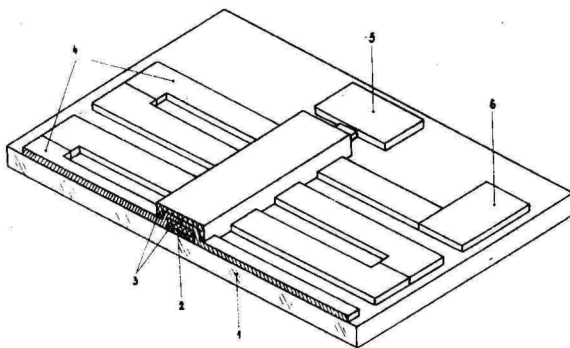


Рис. 1. Схематическое устройство тонкопленочного термопреобразователя.

1 - подложка, 2 - нагреватель, 3 - слой диэлектрика, 4 - термопарная батарея, 5 - контактная площадка нагревателя, 6 - контактная площадка термобатарей.

Fig. 1. Schematic design for thin-film thermoelectric condenser.

1 - base, 2 - heater, 3 - dielectric layer, 4 - contact platform of the heater, 5 - contact platform of thermo battery.

вышает технологичность как при нанесении элементов на подложку, так и при монтаже в корпус и присоединении проводников к контактным площадкам.

Для подложки ТПП нами используется тонкий скол слюды, толщиной 10-12 мкм. Тонкопленочная структура ТПП размещена на подложке с размерами 6x6 мм. Нагреватель изготовлен из нихрома. Термопарная батарея содержит 20 термопар сурьма-висмут. Для нанесения элементов на подложку применяется метод термовакуумного испарения. Задача создания компактной конструкции ТПП решается нами применением прецизионных масок для формирования рисунка тонкопленочной структуры. Ширина линии нагревателя ТПП составляет 30 мкм, а ширина линий термопар и промежутков между ними - 50 мкм.

Преимущественное значение тех или иных характеристик термопреобразователя определяется его конкретным применением. У изготовленных ТТП измерялись основные метрологические и эксплуатационные характеристики.

Значения сопротивлений нагревателя и термопарной батареи существенно определяются требованиями со стороны усилителя, следующего за термопреобразователем.

ТТП изготавливается с сопротивлением нагревателя  $(120 \pm 10)$  Ом и сопротивлением термопарной батареи  $(2 \pm 0,2)$  кОм.

Измерения выходного напряжения ТТП при уровнях входного сигнала от 0,03 В до 1 В показали, что чувствительность ТТП имеет значение 4В/Вт. Отклонение от квадратичности преобразования не превышает 0,5%.

Выше отмечалось большое влияние подложки на характеристики ТТП, что наглядно иллюстрируется изменением чувствительности. Экспериментальные образцы ТТП данной конструкции, с использованием тех же материалов, но изготовленные на слюдяной подложке толщиной 7 мкм, имели чувствительность 6В/Вт. А у образцов ТТП, изготовленных на полиамидной пленке толщиной 8 мкм, значение чувствительности составило 8,5 В/Вт.

Одним из основных источников погрешности термопреобразователей при включении их в цепь постоянного тока является погрешность асимметрии, обусловленная эффектами Пельтье и Томсона и проявляющаяся в зависимости значения выходного напряжения от направления тока в нагревателе [5, 6]. Конструктивное решение рассматриваемого ТТП позволило данную погрешность практически исключить.

Одним из условий, определяющих возможность использования термопреобразователя при измерениях на высоких частотах, является малая емкость между нагревателем и термопарами (проходная емкость). Снижение проходной емкости необходимо для уменьшения токов утечки, проникающих в термопары и вызывающих их дополнительный нагрев [5, 7]. Проходная емкость ТТП имеет значение около 1 пФ. Частотная погрешность на частоте 1 МГц не превышает 0,05%, на частоте 10 МГц - 0,2%.

Тепловая постоянная времени ТТП определяется его конструктивным решением и теплофизическими свойствами применяемых материалов. Измерения показали, что постоянная времени рассматриваемого ТТП не превышает 80 мс.

Одной из важных эксплуатационных характеристик термопреобразователя является перегрузочная способность. Рассматриваемые ТТП выдерживали без изменения основных характеристик

тик входное напряжение до 3 В, т.е. их перегрузочная способность - около 800% значения номинального тока

Основные характеристики рассматриваемого ТП сведены в табл. I.

Таблица I

Основные характеристики тонкопленочного  
термопреобразователя  
The basic characteristics of thin-film  
thermocondenser

Сопротивление нагревателя	(120±10) Ом
Сопротивление термопар	(2±0,2) кОм
Чувствительность	4 В/Вт
Погрешность асимметрии	±0,001%
Высота между нагревателем и термопарами	1 мФ
Постоянная времени	80 мс
Перегрузочная способность	800%

Из приведенных результатов видно, что разработанный ТП обладает достаточной чувствительностью, исключительно низкой погрешностью асимметрии, малой частотной погрешностью, высоким быстродействием, что позволяет рекомендовать его для использования в вольтметре переменного напряжения и в других устройствах измерения переменного напряжения.

Дальнейший интерес представляет работа, направленная на повышение метрологических характеристик рассмотренного ТП, как путем поиска новых конструктивных решений, так и применения новых материалов.

#### Литература

1. Вопросы теории и проектирования электронных вольтметров и средств их поверки: Тез. докл. республиканской научно-технической конф. - Таллин: НТО РЭС им. А.С. Попова, 1985. - 165 с.
2. Гуревич М.Л., Кудрявцев О.А., Муравьев Б.Д., Русейкин П.Н. Автоматизированный прибор для точного измерения широкополосных напряжений // Техника средств связи. Сер. Радиоизмерительная техника. - 1979. - Вып. 7. - С. 102-108.

3. Арчаков А.А., Вельдер Д.Р., Горбачев Д.И., Григоршин И.Л., Сенько Е.К., Черняев П.А. Дифференциальный пленочный термоэлектрический преобразователь для измерительной техники // Техника средств связи. Радиоизмерительная техника. - 1983. - Вып. 5. - С. 30-37.
4. Гольдман Б.М., Дашевский З.М., Кайданов В.И., Коломоец Н.В. Пленочные термоэлементы: Физика и применение. - М.: Наука, 1985. - 232 с.
5. Рождественская Т.Б. Электрические компараторы для точных измерений тока, напряжения и мощности. - М.: Стандартгиз., 1964. - 187 с.
6. Акнаев Р.Ф., Рождественская Т.Б. Новая аппаратура для измерения действующего значения напряжения в широком диапазоне частот // Измерительная техника. - 1970. - № 5. - С. 55-59.
7. Свиридовский И.С., Лопань В.Р. Погрешность термопреобразователей, обусловленная дополнительным подогревом термодар // Измерительная техника. - 1975. - № 1. - С. 63-64.

#### THIN-FILM THERMOCONDENSER

L. Kromonov, A.-A. Tammik

#### S u m m a r y

The construction of thin-film thermo-electric condenser (TTC) designated for voltmeter of medium-quadratic magnitude at alternating current has been studied. Thin-film structures (TTC) have been created on one side of the micaceous substrate by thermovacuum evaporation method with the application of precise screens. The basic characteristics of (TTC) have also been given.

## МАТРИЧНЫЙ ЭКРАН НА ОСНОВЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

А.С.Беляков, Г.Ф.Тюленев, А.-А.А.Тамшик, В.Л.Хаськович

Анализируются возможности увеличения срока годности ЭЛ индикаторов на основе практических решений. Даются возможные рекомендации решения проблемы.

После некоторого спада интереса к средствам отображения информации (СОИ) на основе электролюминесценции, присущего 70-м годам, сейчас происходит бурное развитие нового поколения приборов, в основе работы которых лежит тонкопленочная электролюминесценция переменного тока.

При этом необходимо отметить, что приборы на основе порошковой электролюминесценции, перестав на сегодня интересовать специалистов по разработке матричных экранов, находят все более широкое применение в мнемосхемах индивидуального и коллективного пользования, индикаторах подсветки и т.д., т.е. в тех областях, где к СОИ предъявляются повышенные требования по устойчивости к механическим и климатическим воздействиям, многоцветности, отсутствию катастрофических отказов и т.д.

Хотя в основе физики работы приборов на основе порошковой и тонкопленочной электролюминесценции переменного тока лежит одно и то же явление, механизмы взаимодействия электрического поля с носителями, возбуждения свечения, деградации яркости и конструкция приборов имеют существенные различия. Если в кристаллофосфорах люминесценция возникает в результате излучательной рекомбинации электронов и дырок на расположенных в пределах запрещенной зоны локальных уровнях дефектов, то для люминесценции тонких пленок характерен механизм ударного возбуждения центров свечения.

В то время как деградация приборов на основе порошковой электролюминесценции характеризуется постепенным спадом яркости, при отсутствии локальных пробоев, для приборов на ос-

нове тонкопленочной электролюминесценции характерна высокая стабильность яркости, но увеличенная вероятность возникновения пробоев.

Существенные различия имеет и конструкция прибора.

Конструкция тонкопленочного электролюминесцентного матричного экрана состоит из матричной системы прозрачных и отображающего (поглощающего) электродов, между которыми находится излучательная структура, состоящая из слоя ZnS активированного заключенного между диэлектрическими слоями  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  и  $SiO_2$ .

Для повышения надежности конструкции предусматривается многократное резервирование, обеспечивающее локализацию пробоя и устранения возможного выпадения строк (столбцов).

Герметизация рабочих слоев осуществляется жидким кремнеорганическим материалом, обеспечивающим теплоотвод от рабочей структуры и демпфирование колебания слоев, возникающего за счет воздействия поляризационных зарядов на границе раздела полупроводник-диэлектрик.

Несмотря на визуальную симметричность, данная конструкция имеет ряд факторов, приводящих к асимметрии внутреннего электрического поля и возникновению постоянной составляющей тока.

К таким факторам относятся:

- различная работа выхода электронов из материалов электродов;
- разница толщины, состояния и типа материалов нижних и верхних диэлектриков;
- разное состояние границы нижних и верхних разделов полупроводник-диэлектрик;
- принципы построения схемы электрического возбуждения свечения.

Наличие асимметрии приводит к тому, что имеющиеся в излучательной структуре ионы активатора, соактиватора и примесей в зависимости от заряда имеют постоянную направленность к условному "катоду" или "аноду".

Вследствие этого существует вероятность скопления этих ионов на границе раздела диэлектрик-полупроводник, диффузия через диэлектрик, и как следствие пробой структуры.

Наличие этого явления накладывает чрезвычайно высокие требования к чистоте используемых материалов, которые должны содержать не менее 99,999% основного материала, к технологии изготовления экрана, которая должна быть низкотемпературной,

и к электрической схеме возбуждения, которая должна предусматривать уменьшение постоянной составляющей. Однако наиболее важной проблемой, определяющей качество экрана, является получение кристаллической, желательно гексагональной, структуры слоя  $ZnS:Mn$ , т.к. известно, что подвижность носителей в аморфной пленке на 1-2 порядка ниже, чем в кристаллической.

Проведенные исследования показали, что при увеличении степени кристалличности структуры  $ZnS:Mn$  резко повышается крутизна вольт-яркостной характеристики, снижается величина опорного и управляющего напряжений, повышается яркость и эффективность люминесценции и снижается потребляемая мощность.

Вместе с тем увеличение крутизны вольт-яркостной характеристики ППД экранов влечет за собой увеличение неравномерности яркости свечения вдоль столбцов и строк экрана, т.к. при сопротивлении более  $2-3 \text{ ом/см}^2$  за счет падения напряжения вдоль электродов яркость отдельных элементов уменьшается от места контактирования электрода к его концу. В зависимости от величины сопротивления равномерность яркости вдоль электрода может достигать 30-40%. Уменьшение сопротивления электродов является обязательным условием создания экранов с информативной емкостью  $256 \times 256$ ,  $256 \times 512$ ,  $512 \times 512$  элементов разложения. Особенно велико значение сопротивления электродов для телевизионных экранов, обладающих градицией яркости, и крупноформатных экранов, имеющих площадь свечения  $1 \text{ м}^2$  и более.

Проблема совершенствования электродных структур возникает также при создании экранов, работающих при уровнях внешней освещенности более 20.000 кл, где, вероятно, потребуются замена отражающего электрода (Al) на поглощающий.

Экраны, в которых обычно используются типовые электродные материалы  $In_2O_3$ ;  $SnO_2$ ; Al, не полностью отвечают требованиям потребителя по неравномерности яркости и работоспособности при высоких уровнях внешней освещенности.

Проведенные исследования позволили определить путь решения этой проблемы.

Тонкопленочный электролюминесцентный матричный экран характеризуется следующими параметрами:

- |   |           |
|---|-----------|
| - количество элементов разложения   | 256x256   |
| - яркость свечения в режиме постро-<br>ного сканирования, кд/м <sup>2</sup> | более 100 |

- собственный яркостный контраст экрана	не менее 40
- уровень рабочей внешней освещенности, лк	25.000
- неравномерность яркости по полю экрана	не более $\pm 10\%$
- габаритные размеры, мм	140x140x3,5
- рабочее поле, мм	100x100
- диапазон рабочих температур, $^{\circ}\text{C}$	от -10 до +75
- максимально-допустимые температуры, $^{\circ}\text{C}$	
- механический удар многократного действия,	15
- вес, г	не более 200
- потребляемая мощность, не более	10 Вт
- минимальная наработка, час	10.000

Одновременно с работами по созданию ТПЭД матричного экрана ведутся работы по разработке на его основе видеоустройств для вычислительной техники, товаров народного хозяйственного потребления (медицинская техника, дефектоскопы) и т.д.

#### MATRIX SCREEN ON THE BASIS OF AC THIN-FILM ELECTROLUMINESCENCE

A. Belyakov, G. Tjulenev, A.-A. Tammik  
V. Haskovitch

#### S u m m a r y

The paper describes the problems and possibilities of applying powdered and thin-film electroluminescent screens (ELE), for displaying information. It gives a detailed account of the ELE thin-film structure and ways of increasing its reliability.

It has been shown that the weakest film in the structure is the "dirty" electroluminescent layer, which should contain no less than 99,999 per cent of the basic material.

On the basis of the paper's practical results it has been ascertained that the technology for preparing the screen should be under low temperature; that the electric excitement scheme should foresee lessening of constant components; and the layer should have better crystalline, preferably hexagonal structure.

## СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИНДИКАТОРНЫХ УСТРОЙСТВ

Ф.В. Сорокин, В.И. Овчинников

Приведен анализ развития ЭЛ техники индикации за 50–80-е годы. Обсуждаются конструкция, материалы, технология и технические характеристики.

Средства отображения информации (СОИ) находят все более широкое применение в науке и технике. Для построения СОИ может применяться целый ряд индикаторных приборов и устройств, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

Для создания СОИ широко используются электролюминесцентные индикаторы ЭЛИ на основе порошковых электролюминофоров переменного тока.

Анализируя развитие ЭЛ техники индикаций за 50–80-е годы, можно показать ее достоинства по сравнению с другими средствами индикации.

Основные пути совершенствования конструкции и технологии изготовления ЭЛИ заключаются в следующем:

- увеличение уровня яркости ( $40-70 \text{ кд/м}^2$  - для зеленого и желтого,  $30-50 \text{ кд/м}^2$  - для синего и голубого,  $20-30 \text{ кд/м}^2$  - для красного цветов свечения), достигаемое за счет использования специально разработанных связующих материалов с высокими диэлектрическими характеристиками и высокочастотных электролюминофоров;

- использование нейтрального стекла с коэффициентом пропускания 50%, обеспечивающего увеличение яркостного контраста и работу аппаратуры в условиях повышенной внешней освещенности (до 500–1000 лк);

- увеличение сроков службы (до 5000–7000 ч) за счет перехода на новые конструктивные решения и внедрение прогрессивной герметизации методом триплексования;

- разработка высоковольтных элементов коммутации, совместимых с типовыми полупроводниковыми элементами и разработка микросборки управления;

- разработка конструктивных решений, обеспечивающих создание ЭЛИ большой площади - до 400х300 мм;
- освоение методов автоматизированного проектирования ЭЛИ;

- разработка унифицированных технических решений РЭА, обеспечивающих типовые конструкции блоков управления, вне зависимости от вида информационной модели, реализуемой ЭЛИ;

- решение проблем отображения значительного объема буквенно-цифровой информации, совмещенной с цветной мнемонической за счет выполнения окон сквозного наблюдения в ЭЛИ, допускающих создание комбинированных пространственно совмещенных средств, в которых опорная и многоцветная мнемоническая информация отображается на ЭЛИ, а необходимое количество буквенно-цифровой информации - другими средствами (ГИП, СД), наблюдаемыми через окна сквозного наблюдения в ЭЛИ.

На основе анализа современного состояния СОИ может быть определена и область применения ЭЛИ: устройства отображения мнемонической информации и формализованной текстовой.

Есть большой интерес представляют исследования по разработке конструкций СОИ с применением крупногабаритных многоэлементных, многоцветных ЭЛИ.

THE CONDITION, DEVELOPMENT PERSPECTIVES AND APPLICATION  
OF ELECTROLUMINESCENT INDICATOR STRUCTURES

F. Sorokin, V. Ovtšinnikov

S u m m a r y

In brief report the problems concerning the means for displaying information (SOI) by using electroluminescent indicators (ELI) on the basis of AC powdered electroluminophores have been summed up.

The ways of perfecting the structure and technology of the preparation of ELI, have been described:

- the use of specially elaborated binding materials with high dielectric characteristics and high-frequency electroluminophores;
- the use of neutral glass with transmission factor 50 per cent;
- the introduction of progressive sealing by triplex method;
- the elaboration of high-voltage elements of commutation and of driving micro scheme.

Different variants of SOI structure with the application of largesize, multi-unit, multi-coloured ELI have also been discussed.

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ПЕРЕБРОСА НА ЗАВИСИМОСТЬ  
ИНТЕНСИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОТ НА-  
ПРЯЖЕНИЯ. Фок М.В., Львова Е.П. // Уч.  
зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 779. -  
С. 6-21.

Теоретически рассмотрено влияние эффекта переброса и электрон-фононного взаимодействия на распределение электронов по энергиям во второй половине зоны Бриллюэна при действии электрического поля. Исследованы кристаллы со структурой зон подобной структуре зон гексагонального  $ZnS$ . Показано, что в определенном интервале напряженностей поля в таких кристаллах рассеяние электронов ослабляет вредное влияние эффекта переброса на вероятность приобретения энергии электронами. При увеличении напряженности поля вероятность рассеяния электронов уменьшается, что приводит к парадоксальному явлению - относительному уменьшению высокоэнергетического крыла функции распределения электронов по энергиям. Это предсказание подтверждено экспериментально по зависимости от напряжения относительной интенсивности полос электролюминесценции ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $ZnS-Cu, Tm$ .

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ЭЛЕКТРО-  
 ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ  $ZnS$ .  
 Васильченко В.П., Матизен Л.Л., Войханский М.А.  
 // Уч. зап. Тарт. ун-та - 1987. - Вып. 779. -  
 С. 22-31.

В работе изучалась зависимость переносимого через слой полупроводника заряда от амплитуды импульсов возбуждающего напряжения для электролюминесцирующих структур  $Y_2O_3 - ZnS - Y_2O_3$  и  $Y_2O_3 - ZnS:Mn - Y_2O_3$ . Установлено, что отклонение этой зависимости от теоретической обусловлено токами утечки через диэлектрик и полупроводник, а также неравномерностью слоя  $ZnS$ .

Высказано предположение, что токи утечки через  $ZnS$  обусловлены наличием уровней захвата электронов, создающихся при легировании слоя сульфида цинка марганцем. Обсуждается применимость модели НСА для объяснения механизма отрицательного дифференциального сопротивления.

Илл. - 5. Библ. - 6 назв.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ  
 КОНДЕНСАТОРЫ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗБУЖ-  
 ДЕНИИ. Васильченко В.П., Матизен Л.Л.,  
 Войханский М.А. // Уч. зап. Тарт.  
 ун-та. - 1987. - Вып. 779. - С. 32-  
 49.

В работе проведен расчет эквивалентной схемы электролюминесцентного конденсатора при импульсном режиме возбуждения. На основе расчета построена временная диаграмма токов и напряжений на активном слое и диэлектрике. Определяются параметры эквивалентной схемы и зависимость яркости свечения от параметров импульсов возбуждающего напряжения.

Илл. - 9. Библ. - 8 назв.

УДК. 535.373.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА СДВИГ ВОЛЬТ-ЯРКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ  $ZnS(Mn)$  В ПРОЦЕССЕ РАБОТЫ. Родионов В.Е., Цыркунов Д.А., Шарый В.М. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 779. - С. 50-60.

Исследовалось изменение вольт-яркостных характеристик (ВЯХ) электролюминесцентных структур в процессе стабилизации (работы) в течение  $0\pm 150$  часов в зависимости от технологических условий изготовления, в частности, температур подложки в процессе напыления слоя  $ZnS$  и последующего термического отжига. Наблюдался сдвиг вольт-яркостных характеристик при термообработке в сторону меньших рабочих напряжений, тем больший, чем выше была температура отжига. При последующей стабилизации в течение  $0\pm 150$  часов работы ВЯХ возвращается в исходное состояние. Приводятся возможные механизмы, объясняющие эти закономерности. Для уточнения механизма явления требуются дополнительные исследования.

Илл. - 4. Библи. - II назв.

УДК 621.383:315

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК  $ZnS$  ПОЛУЧЕННЫХ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ПАРА ХЕЛАТНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (МОС). Дяденко А.И., Кононец Я.Ф., Рахлин М.Я., Родионов В.Е. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 779. - С. 61-70.

Показано, что пленки  $ZnS$ , выращенные методом термической деструкции паров хелатных МОС, можно легировать марганцем  $Mn^{2+}$  в процессе роста. Полученные нелегированные пленки  $ZnS$  практически беспористые с пробивным напряжением  $(2,1\pm 6,0)\cdot 10^6$  В/см и имеют высокую степень текстурированности в направлении  $[00,2]$  перпендикулярно подложке. В результате рентгеноструктурных исследований и исследований спектров пропускания выявлено образование серной фазы в процессе роста пленок  $ZnS$ . Спектры фотолюминесценции пленок  $ZnS$ , легированных марганцем, имеют сложный характер и для выяснения природы центров свечения необходимы дополнительные исследования.

УДК 535.376

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ  $ZnS$ -ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРА С СУПЕРИОННЫМ ПРОВОДНИКОМ. Матизен Л.Д., Тальвисте Э.К., Таммик А.-А.А. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 779. - С. 71-75.

Показано, что введение суперионного полупроводника  $KAg_4I_6$  на слой люминофора в виде тонкой пленки увеличивает яркость ЭЛИ. Увеличение яркости связывают с образованием на границе раздела суперионного проводника и люминофора двойного электрического слоя.

Илл. - 2. Табл.-1. Библ. - 5 назв.

УДК 535.37

О МИКРОСТРУКТУРЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СЛОЯ  $ZnS:Mn$ , ЗАКЛЮЧЕННОГО МЕЖДУ СЛОЯМИ  $Y_2O_3$ . Тигане И.Ф. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 779. - С. 76-80.

Исследовалась структура активного слоя тонкопленочного электролюминесцентного конденсатора на основе  $ZnS:Mn$  заключенного между двумя диэлектрическими слоями  $Y_2O_3$ . Дифракцией быстрых электронов на отражение установлено, что электрическая формовка или отжиг при температурах 150-400°C не изменяют существенно структуры приповерхностной области  $ZnS$ . С помощью электронно-микроскопических исследований найдено, что пленки, выраженные на диэлектрическом слое  $Y_2O_3$ , имеют столбчатое строение, начиная с толщины  $\sim 200$  нм. Диаметр столбиков  $\sim 0,2-0,3$  мкм.

Илл. - 4. Библ. - 4 назв.

УДК 548.4

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ F- И F<sup>+</sup>-ЦЕНТРОВ В МОНО-  
КРИСТАЛЛАХ ZnS. Таркпеа К.Э., Отс. А.Э.-Р. //  
Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 779. - С.81  
-96.

Методами оптического поглощения и ЭПР исследованы F- и F<sup>+</sup>-центры в аддитивно окрашенных монокристаллах ZnS. При изучении роли этих центров в термостимулированных электронных и ионных процессах сопоставлены изменения оптической плотности кристаллов и концентрации парамагнитных F<sup>+</sup>-центров в тех же кристаллах. Показано, что полоса поглощения 2,3 эВ соответствует переходу электрона с основного уровня F<sup>+</sup>-центра на первый возбужденный уровень в запрещенной зоне, а полоса 2,9 эВ - электронным переходам с основного уровня F<sup>+</sup>-центра в зону проводимости. Полоса F<sup>+</sup>-центра 2,9 эВ сильно перекрывается полосами ионизации других, преимущественно электронных центров. Полоса поглощения 3,5 эВ является полосой ионизации F-центров.

УДК 535.338.1

О ПРИРОДЕ ДЛИННОВОЛНОВОГО КРАЯ НЕПРЯМОГО ФУНДА-  
МЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СУЛЬФИДОВ КАЛЬЦИЯ И  
СТРОНЦИЯ. Яэк И.В. // Уч. зап. Тарт. ун-та. -  
1987. - Вып. 779. - С. 96-100.

Измерены кривые разгорания люминесценции CaS-Mn и CaS-Eu при разных длинах волны возбуждающего света. На основе анализа спектров возбуждения медленного и быстрого компонентов в разгорании, а также соответствующих литературных данных, обсуждается роль непрямого экситонного поглощения в формировании длинноволнового края собственного поглощения CaS и ZnS.

Библ. - II назв. Рис. - I.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ  $\text{CaS}$ .  
Реало К.В., Як И.В. // Уч. зап. Тарт. ун-та.  
- 1987. - Вып. 779. - С. 101-113.

Измерены спектры фото- и катодolumинесценции монокристаллов  $\text{CaS}$ , выращенных двумя различными способами. С целью выделения краевой люминесценции  $\text{CaS}$  анализируется природа наблюдаемых полос свечения и возбуждения фотolumинесценции.

Илл. - 7. Библ. - 21 назв.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИНЕЙНОГО КОЭФФИЦИЕНТА РАСШИРЕНИЯ  $\text{AlSb}$ . Типп Х., Фридендал Я., Хансен К.Р. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 779. - С. 114-120.

Линейный коэффициент расширения  $\text{AlSb}$  определялся по температурным зависимостям несоответствия постоянных решетки подложки и пленки гетероэпитаксиальной структуры  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}/\text{GaSb}$ . Исследование проводилось на двухкристальном рентгеновском спектрометре УРДТ с использованием сконструированной высокотемпературной камеры и  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения в интервале температур от  $20^\circ\text{C}$  до  $560^\circ\text{C}$ . Показано, что  $\alpha$   $\text{AlSb}$  не зависит от температуры и имеет среднее значение  $(4,5 \pm 0,24) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Илл. - 2. Библ. - 8 назв.

УДК 531.788

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ КВАЗИПОТЕНЦИАЛ В ТЕОРИИ ВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНОК. Лембра Ю.Я. //Уч.зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 779. - С. 121-126.

Учитывается, что при выполнении косинусоидального закона существует соответствие между светимостью и массой, испущенной с единицы площади источника, а также между освещенностью и поверхностной плотностью осажденной массы на подложке. На основе этих соответствий с помощью фотометрического скалярного квазипотенциала вычисляется на плоской подложке поверхностная плотность массы, которая осаждается из дискового источника конечного радиуса, наклонно расположенного относительно подложки. Результат выражается в удобной с точки зрения эксперимента форме, содержащей полярные координаты точки подложки с полюсом в центре подложки.

УДК 531.788

К ТЕОРИИ ВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНКИ НА ВРАЩАЮЩИЙСЯ ЦИЛИНДР. Лембра Ю.Я., Кальюлайд У.Э. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 779. - С. 127-136.

Выведены формулы, позволяющие вычислить поверхностную плотность массы на вращающемся цилиндре при вакуумном нанесении пленки из косинусного источника в форме узкой ленты, расположенной вне цилиндра параллельно его оси. В качестве примера применения теории рассмотрен случай бесконечно длинной узкой ленты. Доказано, что в этом случае поверхностная плотность массы обратно пропорциональна расстоянию между источником и осью цилиндра.

Илл. - 1. Библи. - 6 назв.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ ТЕРМОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ. Кромозов Л.И., Таммик А.-А.А. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 779. - С. 137-142.

Рассмотрена конструкция тонкопленочного термоэлектрического преобразователя (ТПП), предназначенного для вольтметра среднеквадратического значения переменного напряжения. Тонкопленочные элементы ТПП выполнены на одной стороне слюдяной подложки методом термовакуумного испарения с применением прецизионных масок. Приведены основные характеристики ТПП.

Илл. - 1. Табл. - 1. Библи. - 7 назв.

МАТРИЧНЫЙ ЭКРАН НА ОСНОВЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА. Беляков А.С., Тюленев Г.Ф., Таммик А.-А.А., Хаськович В.Л. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 779. - С. 143-146.

В статье описываются проблемы и возможности применения порошковых и пленочных электролюминесцентных экранов (ЭЛЭ), как средств отображения информации. Подробно описывается конструкция пленочного ЭЛЭ и пути повышения его надежности.

Указывается, что "слабым листом" в конструкции является "грязный" электролюминесцирующий слой, который должен содержать не менее 99,999% основного материала.

На основе практических результатов работы определено, что технология изготовления экрана должна быть низкотемпературной, электрическая схема возбуждения должна предусматривать уменьшение постоянной составляющей и слой должен иметь кристаллическую, желательно гексагональную структуру.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИНДИКАТОРОВ УСТРОЙСТВ. Сорокин Ф.В., Овчинников В.И. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1987. - Вып. 779 -  
**С. 147-149.**

В кратком сообщении сжато изложены вопросы создания средств отображения информации (СОИ) с использованием электролюминесцентных индикаторов (ЭЛИ) на основе порошков электролюминофоров переменного тока.

Описаны пути совершенствования конструкции и технологии изготовления ЭЛИ:

- использование специально разработанных связующих материалов с высокими диэлектрическими характеристиками и высокочастотных электролюминофоров;

- использование нейтрального стекла с коэффициентом пропускания 50%;

- внедрение прогрессивной герметизации методом триплексования;

- разработка высоковольтных элементов коммутации и разработка микросборки управления.

Обсуждены различные варианты конструкции СОИ с применением крупногабаритных многоэлементных, многоцветных ЭЛИ.