

TARTU ÜLIKOOLI
TOIMETISED

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ ТАРТУСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

867

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
СТРУКТУР

Труды по электролюминесценции

XVII



TARTU 1989

TARTU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ ТАРТУСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
Alustatud 1893.a, VIHK 867 ВЫПУСК Основаны в 1893.г.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Труды по электролюминесценции

XVII

ТАРТУ 1989

Редакционная коллегия: Л.А. Пунг (председатель),
А.К. Амда, Т.О. Уустара,
Ответственный редактор: Т.В. Билоян

Ученые школы Тартуского университета,
Институт физики.
Экспериментальные кристаллические структуры
Труды по экспериментальной физике XII,
№ 135 (серия 7200),
Выпущен по английскому языку,
Тартуский университет,
Ю.П. Покато, г. Тарту, ул. Тейеви, 18.
Составитель редакций Т.В. Билоян,
Дружеское издание 12.10.1988.
№ 01632
Формат 60x90/16
Книжка твердая,
Дополнительно: 10 копеек,
Учбно-педагогических листов 9,25, печатных листов 10,75,
Тираж 400
Заказ № 644.
Цена 1 руб. 30 коп.
Издательство ТУ, Ю.П. Покато, г. Тарту, ул. Тейеви, 18

2 * 3

Содержание - Contents

М.В.Фок, В.П.Васильченко, М.А.Войханский, Л.Л.Матизен. О возможности рекомбинационного механизма возбуждения Mn в тонкопленочных электролюминесцентных структурах на основе ZnS-Mn	6
M.Fok, V.Vasilchenko, M.Voikhansky, L.Matisen. A possibility of recombination mechanism of excitation in thin-film ZnS:Mn electroluminescence structure. Summary	24
В.П.Васильченко, Л.Л.Матизен, В.Е.Родионов, М.Я.Рахлин, В.Г.Бойко. Тонкопленочные электролюминесцентные структуры с одним диэлектриком на базе сегнетоэлектрической керамики	25
V.Vasilchenko, L.Matisen, V.Rodionov, M.Rahlin, V.Boyko. Thin-film electroluminescent structure with the single-layer ferroelectric ceramic insulator. Summary	32
В.П.Васильченко, М.А.Войханский. Роль объемного заряда в тонкопленочных электролюминесцирующих системах	33
V.Vasilchenko, M.Voikhansky. The significance of space charge in thin-film electroluminescence systems. Summary	37
И.К.Верещагин, В.Г.Колотилова, А.В.Пауткина. Частотные характеристики электролюминофоров, содержащих марганец	38
I.Vereschagin, V.Kolotilova, A.Pautkina. Frequency dependences of manganese-activated electroluminophors. Summary	43
Л.А.Косяченко, В.М.Склярчук, В.А.Шемякин. Нестабильность характеристик светодиодных источников излучения	44
L.Kovjachenko, V.Skljarchuk, V.Shemjakin. Instability of characteristics of light emitting diodes. Summary	65

Л.Д.Матисен, Л.И.Кромонов. Влияние дополнительного диэлектрического слоя на стабильность ZnS электролюминофоров	66
L.Matisen, L.Kromonov. The influence of the additional dielectric layer on the stability ZnS EL-phosphors. Summary	70
А.Л.Теммо, Т.В.Пузенко, И.В.Яэк, Т.П.Лехто. Электролюминесценция CaS активированного редкими землями	71
A.Temmo, T.Puzenko, J.Jaek, T.Lehto. The electroluminescence of CaS doped with rare earth. Summary	83
С.М.Кокин, И.З.Турек. Использование люминесценции для визуализации неоднородностей в высокоомных материалах	84
S.Kokin, I.Turek. Using of luminescence for high resistance material's heterogeneities visualization. Summary	88
Я.А.Аарик. О кинетике образования пленки при послойной атомной эпитаксии	89
J.Aarik. On the kinetics of film formation in atomic layer epitaxy. Summary	97
Ю.Я.Лембра, Х.В.Сиймон. Модель кинетики послойной атомной эпитаксии	98
J.Lembra, H.Siimon. A model of the atomic layer epitaxy kinetics. Summary	107
Ю.Я.Лембра, Х.В.Сиймон. Изготовление пленки сульфида цинка методом эпитаксии атомных слоев и молекулярных пучков цинка и серы	108
J.Lembra; H.Siimon. Deposition of ZnS films from zinc and sulphur sources by the method of atomic layer epitaxy and molecular beams. Summary	118
Ю.Я.Лембра, Х.А.Турпу. Дополнение к теории вакуумного нанесения пленки из нескольких симметрично расположенных источников	119
J.Lembra, H.Turpu. A supplement to the theory of vacuum deposition of the layer from several symmetrically arranged sources. Summary	125

Л.И.Кромонов. Повышение точности совмещения топологических слоёв тонкопленочного термопреобразователя при использовании прецизионных масок .	I26
L.Kromonov. On increasing the alignment precision of the layers topology in thin-film thermal converters (TFTC). Summary	130
К.А.Ритслайд. О глубоком анизотропном химическом травлении кремния	I3I
K.Ritslaid. On the anisotropic chemical deep etching of silicon. Summary	147
Г.В.Кудрявцева, В.И.Овчинников, Н.Я.Шпилова. Применение метода сеткографии в технологии изготовления электролюминесцентных панелей	I48
G.Kudrjavcheva, G.Ovchinnikov, N.Shipilova. Using the screen process method for making electroluminescent layers. Summary	153

О ВОЗМОЖНОСТИ РЕКОМБИНАЦИОННОГО МЕХАНИЗМА ВОЗБУЖДЕНИЯ Mn В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ $ZnS-Mn$

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

Рассмотрена возможность двухступенчатого рекомбинационно-резонансного механизма возбуждения ионов марганца в тонкопленочных электролюминесцентных индикаторах. Произведен теоретический расчет и приведены экспериментальные факты, подтверждающие возможность такого механизма. Привлечение индуктивно-резонансного механизма возбуждения позволяет объяснить многие экспериментальные факты.

Постановка вопроса.

В литературе в настоящее время господствует мнение, что ионы в электролюминесцирующих пленках $ZnS-Mn$ и $ZnS-Mn$, Cu , Cd возбуждаются путем электронного удара. Однако есть и другая возможность: ионы Mn могут получать энергию индуктивно-резонансным путем от центров голубой люминесценции, всегда имеющихся в ZnS , и возбуждающихся рекомбинационным путем. О возможности косвенного возбуждения марганца в пленке $ZnS-Mn$ упоминалось еще в работе Н.А. Власенко [1], однако подробно и обстоятельно это было изучено в работе В.В.Осико [2] в 1963 г. Нет оснований считать, что этот механизм каким-либо образом выключается при электровозбуждении - ведь ионизация, а следовательно и рекомбинация, там происходят.

Вместе с тем, в литературе отсутствуют достаточно убедительные доказательства преобладания ударного механизма возбуждения Mn . Обычно ссылаются на то, что для возбуждения Mn требуется менее 3 эВ, тогда как порог ионизации решетки ZnS лежит выше 4 эВ, и поэтому вероятность того, что энергия электрона превысит порог ионизации, значительно меньше вероятности того, что она превысит порог ударного возбуждения. Однако молярная концентрация Mn в таких пленках обычно не превышает нескольких процентов. Поэтому для преобладания ударного возбуждения даже при одинаковых эффективных сечениях это "значительно" должно быть не менее полутора-двух порядков.

Между тем, благодаря высокой напряженности электрического поля (обычно рабочие напряженности лежат в пределах $I + 2 \cdot 10^6 \text{ В/см}$), электрону, достигшему порога ударного возбуждения M_i , достаточно пройти менее 200 \AA , чтобы достигнуть порога ионизации решетки $Z_i S$. При этом электрон будет двигаться почти точно вдоль сил поля, ибо при таких энергиях вероятность рассеяния много меньше, чем при тепловых энергиях. На таком коротком пути электрон имеет очень мало шансов встретить ион M_i и возбудить его.

Рассчитаем средний путь, необходимый для такой встречи. Обозначим эффективное сечение ударного возбуждения иона через S , и их концентрацию - через N . Тогда математическое ожидание числа возбуждений на пути l будет равно

$$M = SNl \quad (I)$$

При $S = 10^{-16} \text{ см}^2$ и $N = 2,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (что соответствует молярной концентрации 1%), получается, что $M = 1$ при $l \approx 0,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, а при $l = 200 \text{ \AA}$ величина $M = 5,4 \cdot 10^{-2}$. Это значит, что в среднем лишь 5-6% электронов смогут возбудить ионы M_i , еще не достигнув порога ионизации решетки. После этого порога еще 1% электронов возбудит ионы M_i , а остальные 93-94% - ионизуют кристаллическую решетку.

В действительности дело обстоит еще менее благоприятно для ударного возбуждения ионов M_i . После порога ионизации закон сохранения импульса не накладывает ограничений на ударную ионизацию решетки. Более того, импульс первичного электрона может распределиться между тремя вторичными частицами (дыркой и двумя электронами) множеством способов. Для возбуждения же иона M_i существует лишь одна возможность - первичный электрон должен отдать весь свой импульс фонону. Это значительно снижает эффективное сечение такого процесса, поэтому $S = 10^{-16} \text{ см}^2$ - сильно завышенная величина. С другой стороны, ударная ионизация с участием фононов может начаться и при энергии электронов ниже пороговой. Первое обстоятельство указывает на то, что условия конкуренции ударного возбуждения с ионизацией решетки выше порога ионизации еще менее благоприятны для ударного возбуждения, т.е. вместо 1% надо взять меньшую величину. Второе обстоятельство уменьшает тот интервал энергий, где ионизация решетки невозможна. Это значит, что вместо 5 - 6% тоже надо взять меньшую величину. Поэтому, если все акты ионизации решетки компенсируются рекомбинацией, приводящей в конце концов к возбуждению ионов M_i , то можно ожидать, что ударным путем будет возбуждаться не более 3 - 4%

всех возбуждаемых ионов Mn .

Как видно, предположение о двухстадийном рекомбинационно-резонансном механизме возбуждения ионов Mn невозможно отвергнуть без тщательной экспериментальной и теоретической проверки.

Этой задаче и посвящена данная работа.

Для доказательства возможности индуктивно-резонансного механизма возбуждения марганца необходимо прежде всего экспериментально оценить концентрацию в таких пленках "голубых" центров (ГЦ), доказать наличие размножения носителей в процессе электролюминесценции, и измерить величину коэффициента размножения, а затем сопоставить полученные величины с результатом теоретических оценок.

В работе исследовались типичные тонкопленочные электролюминесцентные индикаторы (ТПЭЛИ) на базе $ZnS-Mn$ с двумя диэлектрическими слоями Y_2O_3 . Толщина слоя ZnS составляла $0,8 \pm 1$ мкм, толщина диэлектриков $2 \times 0,25$ мкм. Концентрация марганца в шихте была 1 вес. % т.е. около 1,7 молярных %. В пленках она, очевидно, была меньше, т.е. мало отличалась от одного молярного процента, для которого была сделана предыдущая оценка.

Фотолуминесценция ТПЭЛИ

Для исследования фотолуминесценции (ФЛ) ТПЭЛИ применялся лазер ЛГИ-21 с длиной волны излучения 337 нм и длительностью импульса излучения ~ 10 нс. Измерения показали, что в импульсе испускается $8,5 \cdot 10^{13}$ квантов. Спектр ФЛ наших пленок под действием этого излучения соответствует излучению марганца. Измерения интенсивности ФЛ позволили оценить её квантовый выход ($\approx 0,4 \cdot 10^{-2}$ кв./кв.).

В работе [2] убедительно показано, что при возбуждении светом 337 нм имеет место только индуктивно-резонансный механизм передачи возбуждения марганцу от ГЦ. Учитывая это обстоятельство, а также тот факт, что свет с длиной волны 337 нм практически полностью поглощается в пленке толщиной 1 мкм, что было подтверждено нами экспериментально, можно по зависимости квантового выхода от интенсивности возбуждения оценить нижнюю границу концентрации ГЦ.

На рис. 1 приведена зависимость числа излученных квантов от числа возбуждающих квантов. Как видно из рисунка, при низких интенсивностях возбуждения квантовый выход постоянен, а с увеличением возбуждения начинает уменьшаться.

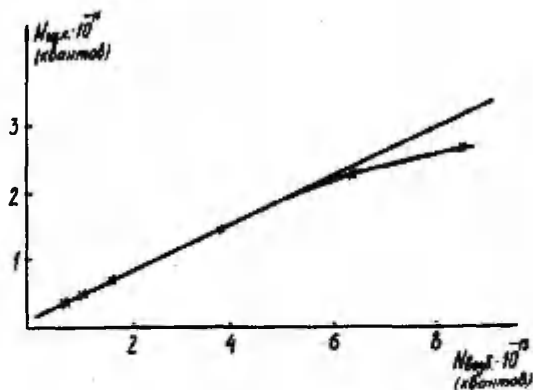


Рис. 1. Зависимость числа излученных квантов от числа возбуждающих квантов.

Fig. 1. Emitted quantum number versus UV quantum number.

Если принять, что количество ионизованных ГЦ с ростом интенсивности возбуждения начинает насыщаться, то можно оценить их концентрацию. В простейшем случае нарастание ионизованных ГЦ от интенсивности возбуждения будет описываться экспоненциальным законом. Отсюда относительное отклонение от линейного закона при некоторой интенсивности связано с показателем экспоненты простым соотношением

$$\frac{n' - n}{n} = 0,5 \psi, \quad (2)$$

где ψ - показатель экспоненты, связанный с интенсивностью возбуждения; n - число ГЦ, возбужденных при этой интенсивности возбуждения; n' - условное число ГЦ, которое было бы возбуждено при отсутствии насыщения.

Подставляя значения n и n' из эксперимента (рис.1), получаем значение $\psi = 0,316$, отсюда $n_0 = 9,6 \cdot 10^{11}$, т.е. такое количество ГЦ находится в 1/3 объема пленки (множитель 1/3 учитывает распределение квантов возбуждающего излучения по толщине пленки).

Найдем теперь объемную концентрацию ГЦ

$$N = 3n_0 / v,$$

где v - объем пленки.

Расчет дает значение $N \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Если учесть, что поглощение УФ идет в основном у поверхности, где условия для ионизации ГЦ и для возбуждения марганца значительно хуже, чем в объеме, то объемную концентрацию ГЦ можно оценить как $\geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Еще раз подчеркнем, что это очень приблизительная оценка.

Экспериментальное определение коэффициента умножения носителей.

Многочисленные работы по определению коэффициента умножения носителей (M) в ZnS базируются, как правило, на измерении зависимости фототока от величины напряженности электрического поля. Обычно эти измерения проводятся на обратно-смещенных $p-n$ - переходах в монокристаллах в постоянном электрическом поле [3,4].

Такая относительно простая методика совершенно не годится для измерения эффекта умножения ТПЭЛИ, в которых пленка заключена между двумя диэлектриками, что исключает прохождение постоянного тока. Электрические процессы, протекающие в ТПЭЛИ при возбуждении последних переменным напряжением, подробно описаны в [5]. Для решения нашей задачи наибольшую трудность представляет то обстоятельство, что форма и амплитуда импульса тока зависят от множества обстоятельств: от формы возбуждающего напряжения, от вероятности освобождения носителей с поверхностных уровней, от соотношения величин ёмкостей диэлектриков и сульфида цинка, от сопротивления внешней цепи и т.д. Поэтому мы воспользовались тем, что заряд, прошедший через пленку ZnS , является интегральной величиной и потому связан с числом возникших во время импульса электронов. Он легко измеряется экспериментально.

Для измерения заряда, прошедшего через структуру, был применен классический метод интегрирующего конденсатора большой ёмкости, включенного последовательно с ТПЭЛИ (см. рис.2а). Форма напряжения на интегрирующем конденсаторе при возбуждении знакопеременными импульсами напряжения приведена на рис. 2б, в. Измеряя мгновенные значения напряжений на интегрирующем конденсаторе в различные моменты времени, можно получить сведения, например, о величине заряда, прошедшего через структуру за импульс возбуждающего напряжения (разность напряжений в моменты 2 и 1), о величине и характере изменения напряжения на диэлектрике (вершина импульса на интегрирующем конденсаторе) и ряд других величин.

Дополнительные носители создавались импульсной засветкой лазером ЛГИ-2Г (как уже отмечалось, его излучение практически полностью поглощается в пленке ZnS на толщине 1 мкм). Импульс лазера был синхронизован с возбуждающим напряжением, и используя электрическую задержку, его можно было помещать

в любую временную точку по отношению к возбуждающему импульсу. Добавочное количество носителей, возникающее под действием лазерного импульса, действующего на вершине импульса возбуждающего напряжения, вызывает скачкообразный рост напряжения на измерительном конденсаторе. Измеряя величину этого скачка, можно рассчитать дополнительный заряд, прошедший через структуру по формуле

$$Q = \Delta U \frac{C + C_d}{C_d} \left(C_a + \frac{C \cdot C_d}{C + C_d} \right), \quad (3)$$

где C_a - ёмкость ZnS , C_d - ёмкость диэлектриков, C - ёмкость интегрирующего конденсатора, ΔU - величина скачка напряжения. Импульс лазера подавался только во время действия импульса возбуждающего напряжения одной полярности и не на каждый импульс, а на каждый 15-й с тем, чтобы система смогла прийти в равновесие между лазерными импульсами (как известно, на это требуется 5 + 10 импульсов напряжения).

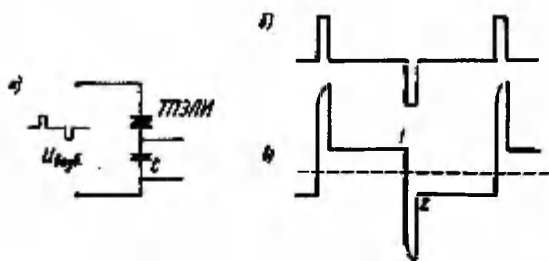


Рис. 2. а) схема включения интегрирующего конденсатора
 б) форма возбуждающего напряжения
 в) форма напряжения на интегрирующем конденсаторе

Fig. 2. а) connection of integrative capacitor;
 б) form of excitation voltage;
 в) voltage on the integrative capacitor.

Рассмотрим подробнее процесс, происходящий в структуре при освещении лазерным импульсом. На рис. 3 приведен типичный вид импульса на интегрирующем конденсаторе, соответствующего положительному (+ на алюминиевом электроде) импульсу возбуждающего напряжения, одновременно с которым действовал импульс лазера. Можно отметить три обстоятельства:

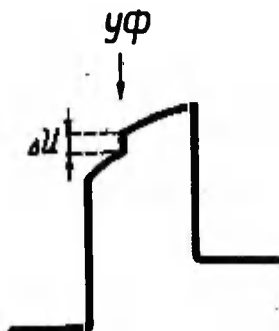


Рис. 3. Скачок напряжения на интегрирующем конденсаторе, обусловленный УФ подсветкой.

Fig. 3. Voltage jump on the integrative capacitor due to UV lightening.

первое - скачок напряжения определяется постоянной времени измерительной цепи ($\tau_0 = R_0 C_a C_g / (C_a + C_g) \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{с}$, где R_0 - сопротивление внешней цепи) и значительно короче длительности возбуждающих импульсов;

второе - величина скачка напряжения не превышает 5+10% от самого напряжения, т.е. с такой погрешностью можно считать напряжение на ZnS постоянным. Это облегчает дальнейший анализ результатов;

и третье - число дополнительно перенесенных носителей, вычисленное по формуле (3), для максимальных значений ΔU составляет не более 2 + 3% от числа квантов УФ излучения, падающего на образец ($8,5 \cdot 10^{13}$ квантов). Это значит, что при отсутствии умножения величина переносимого заряда будет пропорциональна напряженности поля в пленке ZnS .

На рис. 4 изображен результат измерения зависимости переносимого заряда от величины напряжения на пленке ZnS .

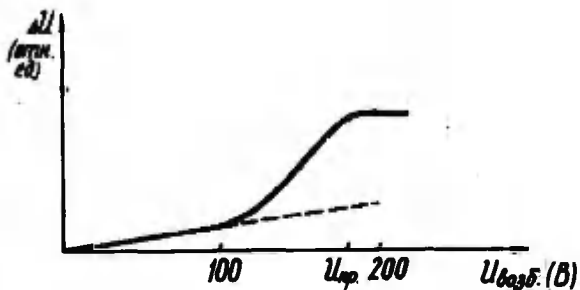


Рис. 4. Зависимость ΔU от амплитуды возбуждающих импульсов.

Fig. 4. ΔU versus excitation voltage.

При напряжениях до ~ 100 В, что соответствует напряженности поля в пленке ZnS $E = 6.7 \cdot 10^5$ В/см, дополнительный заряд действительно пропорционален напряженности поля, а затем начинает возрастать быстрее, что указывает на размножение носителей в сильном поле. При достижении напряжения на ZnS величины, соответствующей началу свечения электролюминесценции ($U_{\text{пр}}$), величина дополнительного переносимого заряда стабилизируется, что можно истолковать как следствие стабилизации напряжения на пленке ZnS . Подробно об этом см в [5]. Величина M определялась как отношение измеренной на опыте величины заряда к той, которая получается путем экстраполяции начального участка (см. рис. 4). Оказалось, что максимальное значение $M = 1.5 \pm 3$, а с учетом поправки на то обстоятельство, что свет поглощается не только у поверхности, а и в объеме пленки, получаем $M = 2 \pm 4$. Это соответствует коэффициенту ионизации $\alpha = (0.7 + 1.4) \cdot 10^4$ см $^{-1}$, что меньше, чем величина $\alpha \approx 3 \cdot 10^4$ см $^{-1}$, найденная для таких же полей ($1.2 \cdot 10^6$ В/см) в работах [6, 7]. Причина, по-видимому, кроется в том, что одновременно с ионизацией идет и рекомбинация, и далеко не все рожденные внутри образца заряды доходят до электродов. Это обстоятельство, хотя и в несколько меньшей степени, вероятно, играло роль и в упомянутых работах. Действительно, средняя энергия, затрачиваемая на создание одной электронно-

-дырочной пары, выше порога ионизации и обычно составляет около двух ширин запрещенной зоны. Если принять её равной 7 эВ, то при напряжении на пленке 100 В один вошедший в нее электрон может создать 14 электронно-дырочных пар, что соответствует $\alpha = 1,2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. Для 8,7 эВ получается $\alpha = 10^5 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, вполне разумно значение $\alpha = (1 + 1,2) \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. Если сопоставить это значение с найденным на опыте, то получится, что в наших пленках подавляющее большинство возникающих электронов рекомбинирует, так и не успев ионизовать решетку.

Основные экспериментальные факты и предположения, лежащие в основе расчета и его проверки

а) Экспериментальные факты:

1. В пленке ZnS-Mn имеется ПЦ с концентрацией более 10^{18} см^{-3} .
2. Во время электролюминесценции идет ионизация решетки, но одновременно с ней с той же скоростью идет рекомбинация.
3. Квантовый выход электролюминесценции составляет $3 + 5$ квантов/электрон [8].
4. Концентрация активного марганца составляет около 5% от введенной ($4,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) [8].
5. Плотность объемного положительного заряда составляет около 10^{15} см^{-3} [9], т.е. столь мала, что практически не нарушает однородности электрического поля.

б) Предположения:

1. Во время возбуждения устанавливается динамическое ионизационно-рекомбинационное равновесие, т.е. концентрация ионизованных ПЦ следит за плотностью электронного потока.
2. Сечение захвата дырки $S = 10^{-16} + 10^{-15} \text{ см}^2$.
3. Весь введенный марганец распределен в пленке равномерно.
4. Электрическое поле в пленке ZnS однородно, т.е. ролью объемного заряда пренебрегаем.
5. Дырки из-за малой подвижности не разгоняются полем, а дрейфуют со скоростью 10^6 см/с , что на порядок меньше тепловой скорости. Набрать энергию ионизации они могут из-за узости валентной зоны.
6. Поток электронов (\dot{n} [$\text{см}^{-2} \text{ с}^{-1}$]) усиливается к аноду, а поток дырок (\dot{p}) к катоду, но их сумма не зависит от координаты (следствие того, что объемный заряд не накапливается).

7. Граничные условия: $\dot{n} = \dot{n}_0$ при $x = 0$ и $\dot{p} = 0$ при $x = x_0$, где x - координата вдоль толщины пленки; ($x = 0$ у катода).

Расчет рекомбинации и квантового выхода

Уравнение, описывающее распределение потока дырок по толщине пленки (вдоль x), запишем в следующем виде:

$$-d\dot{p} = \alpha \dot{n} dx - d\dot{w}\dot{p}, \quad (4)$$

где $d\dot{w}$ - вероятность захвата дырки на пути её дрейфа на расстоянии dx . Легко показать, что

$$d\dot{w} = S \cdot \frac{n^* m_{eff}}{v_{gp}} dx, \quad (5)$$

где $v_{тепл}$ и $v_{др}$ - тепловая и дрейфовая скорости дырки. Действительно, фактический путь dl дырки вследствие теплового движения значительно больше её дрейфового пути dx . Время dt_{gp} на расстояние dx равно

$$dt_{gp} = dx / v_{gp}, \quad (6)$$

а путь дырки в её тепловом движении за это время равен

$$dl = dt_{gp} \cdot v_{тепл} = dx \frac{n^* m_{eff}}{v_{gp}}. \quad (7)$$

Вероятность её захвата на этом пути

$$d\dot{w} = dlSN = S \frac{n^* m_{eff}}{v_{gp}} \cdot N dx, \quad (8)$$

где N - концентрация центров захвата дырок, в данном случае - центров голубой люминесценции.

Подставив (8) в (4) и разделив на dx , получим:

$$-d\dot{p}/dx = \alpha \dot{n} - \delta N \dot{p}, \quad (9)$$

где

$$\delta = S \frac{n^* m_{eff}}{v_{gp}} \quad (10)$$

$$\text{Плотность тока } J = \dot{n} + \dot{p}, \quad (11)$$

отсюда

$$d\dot{n}/dx = (\alpha + \delta N) \dot{n} - \delta N J. \quad (12)$$

Решение этого уравнения с учетом очевидных граничных условий $\dot{n} = \dot{n}_0$ при $x = 0$ (т.е. на электроде, который в данный момент служит катодом) и $J = \dot{n}$ при $x = x_0$ (т.е. на аноде) выглядит следующим образом:

$$J = \frac{n_0 (\alpha + \delta N) \exp [(\alpha + \delta N) x_0]}{\alpha + \delta N \exp [(\alpha + \delta N) x_0]} \quad (13)$$

Из уравнения (I3) следует, что измеряемый на опыте коэффициент умножения

$$M = \frac{J}{i_0} = \frac{(\alpha + \delta N) \exp[(\alpha + \delta N)x_0]}{\alpha + \delta N \cdot \exp[(\alpha + \delta N)x_0]} \quad (I4)$$

значительно меньше максимально возможного (при отсутствии рекомбинаций).

Общее число рекомбинаций

$$R = \int_0^{x_0} \delta N \dot{n}(x) dx = \delta N \int_0^{x_0} [J - \dot{n}(x)] dx. \quad (I5)$$

Решая уравнение (I2) относительно \dot{n} при граничном условии $\dot{n} = i_0$ при $x = 0$ и подставляя полученное выражение $\dot{n}(x)$ в уравнение (I5), получаем

$$R = J \frac{\delta N \alpha}{\alpha + \delta N} \left(x_0 - \frac{1 - \exp[-(\alpha + \delta N)x_0]}{\alpha + \delta N} \right). \quad (I6)$$

В уравнении (I6) учтена связь между J и i_0 по формуле (I3).

Следует заметить, что при $\alpha > 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ формула (I6) упрощается и принимает вид

$$R = J \frac{\delta N \alpha}{\alpha + \delta N} \left(x_0 - \frac{1}{\alpha + \delta N} \right). \quad (I6)$$

Отсюда квантовый выход рекомбинации

$$\eta = \frac{R}{J} = \frac{\delta N \alpha}{\alpha + \delta N} \left(x_0 - \frac{1}{\alpha + \delta N} \right). \quad (I7)$$

Экспериментальная проверка

Итак, мы имеем две связанные между собой закономерности, которые опираются непосредственно на эксперимент (выражения (I4) и (I7)). Подставляя в (I4) и (I7) типичные экспериментальные значения $M = 3$, $\eta = 3$, $x_0 = 10^{-4} \text{ см}$ и решая полученную систему уравнений, можно оценить величины α и δN .

Расчет дает значения $\alpha = 9,7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ и $\delta N = 4,8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Если принять сечение захвата дырки ГЦ $S = 10^{-15} \text{ см}^2$, то $\delta = S v_{\text{тепл}} / v_{\text{эф}} = 10^{-14} \text{ см}^2$. Отсюда следует, что $N = 4,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а величина α соответствует энергии, затрачиваемой на одну электронно-дырочную пару, равной 8,6 эВ, т.е. получаются вполне разумные величины.

Подставив в уравнение (I4) величину δN , x_0 и значения M , полученные экспериментально, можно получить зависимость α от напряженности поля. Результат этих расчетов приведен на рис. 5. На том же рисунке приведена зависимость $\ln(\alpha E)$ от E^{-2} . Видно, что результаты хорошо укладываются на прямую, что подтверждает закономерность

$$\alpha = \frac{C_1}{E} \exp\left(-\frac{C_2}{C_1}\right) \quad (18)$$

справедливу для многих веществ [3]. В формуле (18) C_1 и C_2 — постоянные, характерные для данного материала.

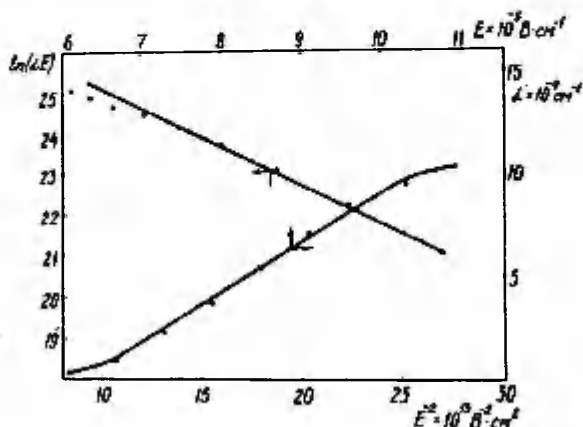


Рис. 5. Зависимость величины α от напряженности электрического поля в пленке ZnS -Мн и построение ее в координатах $\ln(\alpha E)$, E^{-2} .

Fig. 5. α versus electric field strength in ZnS film.

Обратимся еще раз к формуле (17). Из нее следует, что квантовый выход η совершенно не зависит от ν_0 . Это значит, что около порогового напряжения, где зависимость яркости от напряжения претерпевает резкий излом, в основном за счет резкого увеличения ν_0 , зависимость η от напряжения должна оставаться почти неизменной, тем более, что зависимость η от α довольно монотонна.

На рис. 6 приведены типичные зависимости прошедшего заряда от величины возбуждающего напряжения, и яркости свечения от величины прошедшего заряда. Как видно из рис. 6, в области, соответствующей пороговому напряжению, величина η практически постоянна, что подтверждает справедливость выражения (17). И наконец, последний факт. Известно, что для возникновения заметного свечения необходимо поле значительно более низкое, чем определяемое пороговым напряжением. Эксперимент показывает, что начало свечения совпадает с началом умножения носителей.

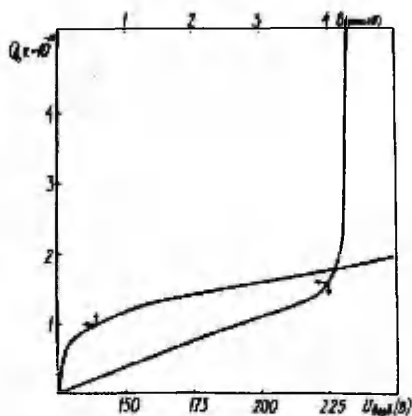


Рис. 6. Зависимость величины прошедшего заряда от амплитуды возбуждающего напряжения и яркости свечения от величины заряда в окрестности напряжения порога.

Fig. 6. Transferred charge as a function of excitation voltage and brightness as a function of transferred charge near the threshold point.

Расчет эффективности передачи энергии марганцу

Будем считать, что оба типа центров (Γ Ц и Mn^{2+}) распределены в кристалликах ZnS равномерно. Ввиду того, что концентрация Γ Ц значительно меньше, каждый Γ Ц окружает по крайней мере 100 ионов Mn . Естественно, передача энергии возможна лишь ближайшему окружению.

Как известно, вероятность резонансной передачи энергии за время dt между двумя центрами, находящимися на расстоянии друг от друга, пропорциональна $(R_0/r)^6 dt$, где R_0 - критическое расстояние, при котором вероятность передачи равна вероятности высвечивания. В работах [2,10] экспериментально и теоретически установлена величина R_0 для $ZnS - Mn$, равная $10 + 11 \text{ \AA}$.

Эффективность передачи энергии центру, отстоящему на расстоянии r , равна

$$W = \frac{W_{\text{перес}}}{W_{\text{выл}} + W_{\text{перес}}} = \frac{\left(\frac{R_0}{r}\right)^6}{1 + \left(\frac{R_0}{r}\right)^6} = \frac{1}{\left(\frac{r}{R_0}\right)^6 + 1}, \quad (19)$$

где $W_{\text{перед}}$ - вероятность передачи энергии; $W_{\text{изл}}$ - вероятность излучения ГЦ.

Условимся считать, что еще активным является ион M_n , вероятность передачи возбуждения которому составляет не менее 0,2. Посмотрим, чему должно быть равно расстояние $r_{0,2}$ между ГЦ и M_n , на котором эффективность передачи равна 0,2. Подставляя в (19) $W = 0,2$, получаем $r_{0,2} = 14 \text{ \AA}$ при $R_0 = 11 \text{ \AA}$.

В сфере радиусом 14 \AA может помещаться определенное количество ионов марганца, которые и будут активными. Все эти сферы в сумме составят объем, равный $4/3 (\pi r_{0,2}^3 N)$ от общего объема пленки.

Подставляя полученное значение $N = 4,8 \cdot 10^{18}$ находим, что эта доля составляет $5,5 \cdot 10^{-2}$, т.е. около 5 + 6% объема кристалла являются активными. Следовательно, независимо от концентрации марганца (если, конечно, от его концентрации не зависит N) активными будут 5 + 6% от введенного в пленку.

Оценим теперь эффективность передачи энергии от ГЦ всей совокупности ионов марганца при малой интенсивности возбуждения, когда насыщения нет. Для этого в (19) вместо $(R_0/r)^6$ нужно подставить $\sum_{i=1}^{\infty} (R_0/r_i)^6$, где r_i соответствует положению i - того иона.

Будем считать, что r_i равен радиусу сферы, внутри которой находится i ионов марганца, т.е. что

$$\frac{4}{3} \pi r_i^3 N_{Mn} = i, \quad (20)$$

где N_{Mn} - концентрация ионов марганца.

Тогда

$$\sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{R_0}{r_i}\right)^6 = \left(\frac{R_0}{r_1}\right)^6 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} = \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{R_0}{r_1}\right)^6, \quad (21)$$

где r_1 - расстояние от ГЦ до ближайшего иона M_n .

Так, например, при концентрации M_n , равной 1 вес.%, $r_1 = 8 \text{ \AA}$. Подставив значение $R_0 = 11 \text{ \AA}$, $r_1 = 8 \text{ \AA}$ в (21), получим $\sum_{i=1}^{\infty} (R_0/r_i)^6 = 12,9$, а $W = 0,92$.

Таким образом, остается только 8% возбуждений ГЦ, которые он высветит сам. Эта оценка явно завышена, т.к. мы предполагали, что каждый ион марганца находится на максимально возможном расстоянии от ГЦ. Если учесть, что каждый ион марганца находится не на r_i расстоянии, а где-то в середине объема, т.е. считать $4/3 (\pi r_i^3 N_{Mn}) = i = 0,5$, то в этом случае $W = 0,992$. Можно предположить, что в среднем останется $(1 + 2)\%$ возбуждений, которые ГЦ высветит сам, что трудно

заметить экспериментально.

Влияние рекомбинационного механизма на кинетику люминесценции

Возникает, однако, вопрос, почему на опыте не видно таких характерных особенностей рекомбинационного свечения, как гиперболический ход затухания и начальный квадратичный рост яркости свечения. Ответ на него может заключаться в том, что рекомбинационные процессы протекают слишком быстро по сравнению со временем жизни возбужденного состояния ионов M_i .

В рассматриваемом случае, когда ионы M_i получают энергию от центров рекомбинации, кинетика их послесвечения описывается следующим дифференциальным уравнением

$$\frac{dn^*}{dt} = -\frac{n^*}{\tau} - \frac{dn}{dt}, \quad (22)$$

где n^* - концентрация возбужденных ионов M_i (ей пропорциональна яркость свечения B);

τ - время жизни возбужденного состояния этих ионов и

m - концентрация ионизованных ПЦ.

В простейшем случае

$$m = \frac{m_0}{1 + \frac{t}{t_0}}, \quad (23)$$

где m_0 - концентрация ионизованных центров к моменту прекращения возбуждения (т.е. окончания прохождения тока), а

t_0 - время полуспада этой концентрации.

Отсюда получаем, что яркость свечения

$$B(t) \sim n^*(t) = \frac{t}{e\tau} \left[n_0^* + m_0 \int_0^t \frac{e^{\frac{t}{\tau}} dt}{\left(1 + \frac{t}{t_0}\right)^2} \right], \quad (24)$$

где n_0^* - концентрация возбужденных ионов M_i к моменту прекращения возбуждения пленки. Второе слагаемое в скобках описывает вклад рекомбинационных процессов в возбуждение ионов во время послесвечения ("подпитка").

Вычислим этот вклад на основании уже использованных данных. При указанной выше предположительной концентрации ПЦ каждый из них за время импульса тока успевает возбудить порядка 5 ионов M_i . Для этого необходимо, чтобы на нем последовательно происходило несколько рекомбинаций, а следовательно, и ионизаций. Отведенное на ионизацию время равно продолжи-

тельности импульса тока, т.е. около 10 мкс [5]. За это время должны произойти все 5 ионизаций и по крайней мере 4 рекомбинации. Следовательно, на одну рекомбинацию отводится около $2 + 3$ мкс. Это и есть t_0 , входящее в (23) и (24). Если импульс возбуждения имеет прямоугольную форму, то после его окончания на каждый ионизованный центр приходится по 4 ранее возбужденных иона M_n . Отсюда $m_0 = n_0^*/4$. Величину τ примем, в соответствии с экспериментом, равной 1 мс. Это позволяет вычислить отношение второго слагаемого в (16) к первому, т.е. вклад рекомбинаций в послесвечение. Численное интегрирование показало, что вплоть до 7 мс этот вклад менее 1%. Он становится равным 10% лишь после 11 мс, когда люминесценция успевает затухнуть в $6 \cdot 10^4$ раз и выходит за пределы чувствительности установки.

Начальный же участок разгорания маскируется непрямой угольностью импульса возбуждения. Найдем условия, при которых это возможно. Как известно, среднее время жизни электрона в ловушке до его теплового освобождения равно

$$\tau_0 = \frac{1}{\sigma_3 N_{эф} v} \cdot e^{\Delta E/kT}, \quad (25)$$

где σ_3 - эффективное сечение захвата, v - тепловая скорость электрона; $N_{эф}$ - плотность состояний в зоне проводимости и ΔE - энергетическая глубина ловушки. Если в кристаллофосфоре имеется N_c ионизованных центров и N_L ловушек, то очевидно, что на каждый акт рекомбинации приходится по $N_L \sigma_3 / N_c \sigma_r$ актов захвата на ловушки (σ_r - сечение рекомбинации). Если помножить эту величину на τ_0 , получим среднюю величину времени задержки электрона в ловушке на его пути к ионизованному центру:

$$\tau_{заг} = \frac{N_L}{\sigma_r N_c N_{эф} v} \cdot e^{\Delta E/kT}. \quad (26)$$

Отсюда можно найти наибольшую глубину ловушек ΔE , при которой инерционность рекомбинации еще незаметна. Как видно из предыдущих рассуждений, заведомо $\tau_{заг} \leq t_0$. Однако квадратичный ход разгорания продолжается примерно $3\tau_{заг}$. Если бы он продолжался 3 мкс, его вероятно, можно было бы заметить на нашей аппаратуре. Поэтому следует считать, что $\tau_{заг} \leq 1$ мкс. Приняв $N_c = N_L$, $N_{эф} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $v = 10^8 \text{ см/с}$, получим, что $\Delta E \leq 0,3$ эВ. Если же учесть, что поле может только уменьшить $\tau_{заг}$, способствуя освобождению электронов,

то следует считать, что ΔE , может быть и еще больше. Нет ничего удивительного, что в исследованных пленках глубина ловушек удовлетворяет этому неравенству.

Заключение

Обратимся еще раз к формуле (17). Из нее четко следует, что при полях $\sim 10^5$ В/см, типичных для порошковых электролюминофоров, квантовый выход будет, в принципе, низким, т.к. при этих полях λ имеет очень низкое значение. Низкое значение квантового выхода будет и у чрезмерно тонкопленочных излучателей. Так, в работе [11] описаны излучатели, в которых максимальная напряженность поля значительно выше (до 10^7 В/см), но толщина области высокого поля ничтожно мала ($x < 0,1$ мкм). Их квантовый выход не превышает 0,01 кв./электрон.

Для повышения яркости свечения, по-видимому, необходимо стремиться не к увеличению концентрации марганца, а в первую очередь к увеличению концентрации ПЦ.

Итак, если учесть квантовый выход, коэффициент умножения и предположить подвижность дырок и эффективное сечение их захвата на ПЦ, можно получить разумную концентрацию ПЦ, объяснить, почему только 5% введенного марганца является активным и почему не видно голубой полосы свечения.

Литература

1. Власенко Н.А. Влияние температуры на фотолуминесценцию сублимат фосфора ZnS-Mn // Оптика и спектроскопия. 1960. Т.8. В.6. С.847-854.
2. Осико В.В. Механизм возбуждения луминесценции марганца в ZnS-Mn // Оптика и спектроскопия: Сб. статей. Т.1. 1963. С.249-257.
3. Верещагин И.К. Электролюминесценция кристаллов. М., 1974. С.47-52.
4. Allen J.W. Impact excitation and ionization // J. of Luminescence. 1981. V.23. P.127-139.
5. Васильченко В.П., Матизен Л.Л. Тонкопленочные электролюминесцентные индикаторы при импульсном возбуждении // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1987. В.779. С.32-49.
6. Theis D., Venghaus H., Ebbinghaus G. Electrooptical properties of AC thin-film electroluminescent devices // Siemens Forsch.- u. Entwicklungsber. 1982. В.11. N.3. S.265-270.

7. Lawther C., Amand K.V. Physical mechanism of current conduction and light emission in high-resistivity ZnS:Mn thin films // Phys. stat. sol. 1977. V.А44. P.313-323.
8. Васильченко В.П., Матизен Л.Л. Влияние процессов возбуждения и девозбуждения марганцевых центров на вольт-яркостную характеристику тонкопленочных электролюминесцентных индикаторов на базе ZnS:Mn // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1988. В.830. С.19-29.
9. Васильченко В.П., Войханский М.А. Роль объемного заряда в тонкопленочных электролюминесцирующих системах // Наст. сб. с. 33-37.
10. Рыскин А.И., Толстой Н.А. О механизме передачи энергии возбуждения в фосфоре ZnS-Mn // Оптика и спектроскопия: Сб. статей. Т.1. 1963. С.257-260.
11. Добрун А.П. Электронные процессы в тонких электролюминесцентных пленках ZnS:Cu, Mn, Cl // Дисс. на соиск. учен. ст. к. ф.-м. н. Тарту, 1988.

A POSSIBILITY OF RECOMBINATION MECHANISM
OF EXCITATION IN THIN-FILM ZnS:Mn ELECTRO-
LUMINESCENCE STRUCTURE

M. Pok, V. Vasilchenko, M. Voikhansky, L. Matisen

S u m m a r y

The possibilities of impact excitation and recombination mechanism of excitation are critically estimated.

On the grounds of evident assumption and many experimental data the calculation of carriers multiplication factor, quantum yield and part of "active" manganese was made.

The results of the calculation show that recombination mechanism of excitation is more plausible and is in agreement with experimental data.

The analysis of this mechanism shows that part of "active" manganese may be 5-6 percent independent of manganese concentration. In order to increase this part it is requisite to increase the concentration of "blue" centres.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ С ОДНИМ ДИЭЛЕКТРИКОМ НА БАЗЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

В.П.Васильченко, Л.Л.Матизен, В.Е.Родионов,
М.Я.Рахлин, В.Г.Бойко

Рассмотрены вольт-яркостные характеристики (ВЯХ), температурные зависимости яркости структур с одним диэлектриком на базе сегнетоэлектрической керамики. Изучен процесс переноса заряда. На основе полученных данных сделан вывод о меньшей эффективности таких структур по сравнению со структурами с двумя диэлектриками.

Введение.

Тонкопленочные электролюминесцентные структуры (ТПЭС) привлекают большое внимание исследователей. При всех своих достоинствах ТПЭС имеют ряд существенных недостатков. Это относится прежде всего к высокому (более 150 В) рабочему напряжению и большому количеству разрушающих микропробоев в тонких пленках. Один из путей уменьшения рабочего напряжения — это увеличение ёмкости изолятора. Для этого используются сегнетоэлектрики, имеющие высокую диэлектрическую проницаемость (ϵ). Изготовление тонких пленок сегнетоэлектриков — задача не простая, т.к. они требуют высоких температур подложки для получения кристаллических слоев, (аморфные слои имеют низкий ϵ). С другой стороны, поликристаллические слои имеют, как правило, низкое пробивное напряжение за счет пробоя по границам отдельных зерен. Выходом из тупика может служить применение керамических изолирующих слоев с очень высоким ϵ (до 1000) и большой толщины. В этом случае в принципе можно ограничиться одним диэлектрическим слоем — подложкой, на которой выращиваются остальные слои структуры. Такая структура и являлась объектом нашего исследования. Толщина керамики составляла 0,35 мм, на нее напылялся слой $ZnS:Mn$, толщиной 0,6 мкм, и сверху полупрозрачный золотой электрод для выхода излучения.

Основные характеристики.

Ввиду того, что структура асимметрична, мы имеем резко отличающиеся волны яркости при положительном и отрицательном

импульсе напряжения (рис. 1).

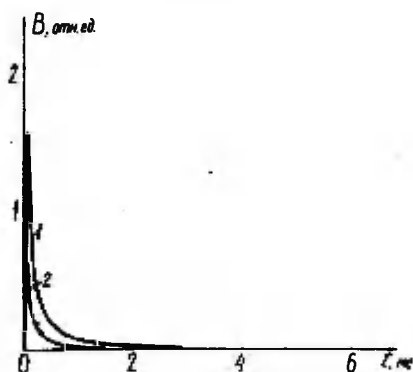


Рис. 1. Волны яркости: 1-при отрицательном импульсе напряжения (-на изоляторе); 2-при положительном импульсе напряжения.

Fig. 1. Brightness waves: 1-for negative voltage pulse (-on the insulator); 2-for positive pulse.

(здесь и далее под положительным и отрицательным подразумевается случай, когда соответствующая полярность приложена к керамической подложке).

На рис. 2 представлены вольт-яркостные характеристики большой и малой волн яркости. Эти характеристики похожи друг на друга, свечение появляется при напряжениях 50 В и нарастает сублинейно до напряжений 200 В, после чего выходит на линейный участок, наклон которого определяется емкостью диэлектрика [1].

Внешний квантовый выход электролюминесценции (без учета рассеиваемого в пленке и выходящего через торцы света) составляет $2 \cdot 10^{-2}$ кванта/электрон для большой и $1 \cdot 10^{-2}$ кв/эл для меньшей полуволны, что приблизительно на порядок меньше, чем для структур с двумя диэлектрическими слоями Y_2O_3 .

Температурная зависимость яркости представлена на рис. 3. На рис. 4 представлена зависимость ϵ керамики от температуры. Эта зависимость имеет резко выраженный максимум вблизи температуры 270 К. Такая температурная зависимость харак-

терна для керамики, изготовленной из титанатов бария, стронция и кальция.

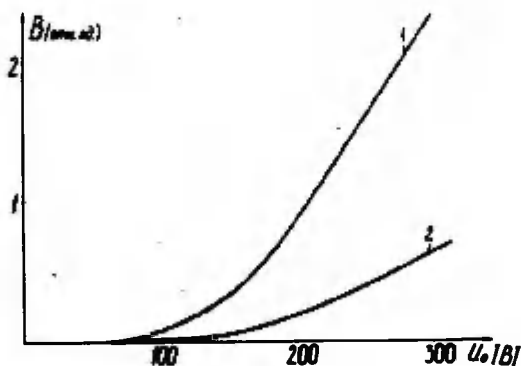


Рис. 2. Вольт-яркостные характеристики: 1-при отрицательном импульсе напряжения; 2-при положительном импульсе напряжения.

Fig. 2. Voltage-brightness characteristics: 1-for negative voltage pulse; 2-for positive voltage pulse.

Температурная зависимость яркости полностью повторяет температурную зависимость \mathcal{E} . Для расширения температурного диапазона работы прибора необходимо использовать керамику со сглаженной зависимостью \mathcal{E} от температуры, хотя она, как правило, имеет \mathcal{E} при комнатной температуре в несколько раз ниже, чем керамика с максимумом \mathcal{E} в определенном интервале температур.

Использование толстого слоя керамики резко повысило пробивное напряжение. Структуры выдерживали напряжение 300-350 В без разрушающего пробоя даже в отдельных точках.

Эквивалентная схема и процессы переноса заряда.

На рис. 5 представлена эквивалентная схема, которой можно описать данную структуру. Наличие в схеме стабилитрона отражает тот факт, что при подаче на структуру отрицательных импульсов активный ток определяется освобождением электронов с глубоких уровней на границе раздела сульфид цинка/диэлектрик. Это освобождение начинается при достижении напряжением на слое сульфида цинка какого-то определенного (порогового) значения. Диод соответствует барьеру на границе раздела ме-

галл/полупроводник (ZnS).

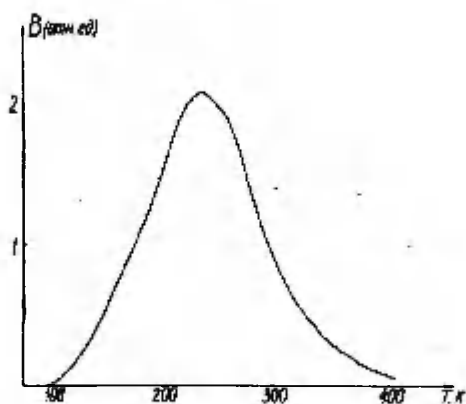


Рис. 3. Температурная зависимость яркости.

Fig. 3. Temperature dependence of brightness.

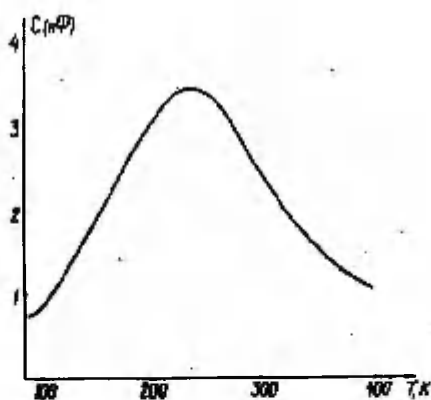


Рис. 4. Температурная зависимость емкости диэлектрика.

Fig. 4. Temperature dependence of insulator capacity.

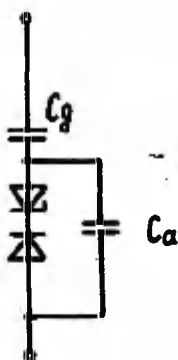


Рис. 5. Эквивалентная схема структуры.

Fig. 5. Equivalent circuit of structure.

На рис. 6 представлено изменение напряжения на диэлектрике и волны яркости при возбуждении разнополярными импульсами.

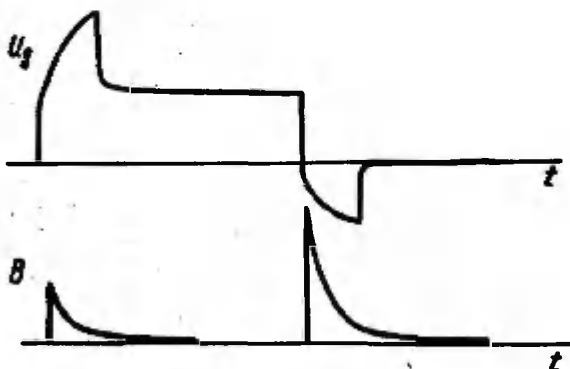


Рис. 6. Диаграмма изменения напряжения на диэлектрике и волны яркости (внизу) при возбуждении структуры разнополярными импульсами.

Fig. 6. Time chart of voltage on the insulator and brightness waves (down) under bipolar pulse excitation.

При подаче положительного импульса активный ток будет определяться эмиссией электронов через барьер металл/полупроводник. Эта эмиссия идет при низких напряжениях. После окончания импульса на слоях структуры создается поляризационное напряжение. Это напряжение слегка спадает к приходу следующего импульса за счет мелких уровней на границе раздела ZnS / диэлектрик, электроны с которых могут освобождаться поляризационным путем. После прихода импульса противоположной полярности (отрицательной) поляризационное напряжение на слое ZnS будет складываться с приложенным напряжением, и когда эта сумма превысит пороговое значение, начнет протекать активный ток. Электроны при этом переносятся от диэлектрика к золотому электроду. После окончания импульса на ZnS установится поляризационное напряжение обратной, по отношению к этому импульсу, полярности. Это поляризационное напряжение вызывает ток эмиссии, который компенсирует поляризационный заряд.

Асимметрия в протекании тока вызовет дополнительную зарядку емкости диэлектрика, которая сдвинет все рабочие напряжения на слоях структуры так, что заряд, переносимый за время действия обоих разнополярных импульсов, будет одинаков. Однако будет существовать значительная разница в использовании этого заряда. При положительном импульсе часть заряда будет эмиттироваться при малых напряжениях на слое сульфида цинка, когда напряженность поля в нем недостаточна для разгона электронов до оптических энергий. С точки зрения электролюминесценции эта часть заряда окажется потерянной. При отрицательном импульсе большая часть заряда срывается с глубоких уровней и сразу попадает в область сильного поля. Отсюда и разница в квантовом выходе для двух полярностей.

Нарастание эмиссионного тока с ростом напряжения будет определяться свойствами контакта ZnS / металл. Вольт-амперная характеристика этого контакта довольно пологая (в эквивалентной схеме мы имеем очень плохой диод, ветви ВАХ которого не очень отличаются друг от друга, и ток медленно растет с повышением напряжения). Это сказывается и на ВАХ для положительного импульса, создавая пологий начальный участок (диапазон напряжений 50–200 В). Более того, возрастание тока за счет эмиссии во время действия положительного импульса приведет к созданию большего, чем при отрицательном импульсе поляризационного заряда, что вызовет более раннее начало свечения во время отрицательного импульса, т.е. создаст там также пологий начальный участок (рис. 6).

Таким образом, наличие эмиссии электрода снижает квантовый выход электролюминесценции и приводит к снижению крутизны ВЯХ, т.е. система с одним диэлектриком в принципе менее эффективна, чем с двумя диэлектриками.

Заключение

Использование толстых керамических диэлектриков с очень высокой диэлектрической проницаемостью позволяет решить задачу снижения порогового напряжения и создать структуры, практически свободные от пробоев. Асимметричные структуры с одним диэлектриком обладают меньшей эффективностью и меньшей крутизной ВЯХ, чем структуры с двумя диэлектриками.

Литература

1. Васильченко В.П., Матизен Л.Л., Войханский М.А. Изучение процессов переноса заряда в электролюминесцирующих структурах на основе ZnS // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1987. В.779. С.22-31.

THIN-FILM ELECTROLUMINESCENT STRUCTURE WITH
THE SINGLE-LAYER FERROELECTRIC CERAMIC INSULATOR

V.Vasilchenko, L.Matisen, V. Rodionov,
M. Rahlin, V. Boyko

S u m m a r y

Voltage-brightness characteristics and brightness temperature dependence of thin-film electroluminescent structures are studied. The equivalent circuit for the structure with the single-layer ferroelectric ceramic insulator is proposed and main dependences of the charge transfer process are established. It is shown that the using of ceramic insulator increases the electrical strength of the device, but the quantum yield and efficiency of the structure with single-layer insulator is lower than in the symmetrical double layer structure. It is due to fact that part of the carriers are transferred in a relatively weak electrical field.

РОЛЬ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА НА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ

В.П.Васильченко, М.А.Войханский

Рассмотрена роль и величина положительного объемного заряда в тонкопленочных электролюминесцентных индикаторах. Показано, что, несмотря на малую объемную плотность (10^{16} см^{-3}) объемного заряда, он вполне может быть причиной гистерезиса вольт-яркостной характеристики.

Тонкопленочные электролюминесцентные индикаторы (ТПЭЛИ) на основе ZnS-Mn , заключенного между двумя диэлектрическими слоями, являются перспективными для отображения видимой информации. Обладая целым рядом преимуществ по сравнению с порошковыми индикаторами, они в некоторых случаях проявляют уникальное свойство - гистерезис вольт-яркостной характеристики (ВЯХ).

Четкая структура ТПЭЛИ позволяет пользоваться методом эквивалентных схем не только для качественного описания электрических процессов в них, но и проводить количественный расчет заряда, проходящего через систему во время импульса возбуждающего напряжения (подробно этот вопрос рассмотрен в [1]). В значительной степени этот расчет основан на наличии более или менее четкого напряжения порога ($U_{\text{пор}}$) начала свечения. Учитывая то обстоятельство, что электроны способны возбуждать ионы марганца при электрических полях, меньших чем поле, возникающее при напряжении $U_{\text{пор}}$, можно довольно точно рассчитать и ВЯХ [1,2].

Вызывает удивление тот факт, что эти расчеты основаны на эквивалентной схеме ТПЭЛИ, которая совершенно не учитывает наличие объемных зарядов (ОЗ) в слое ZnS , т.е. предполагает однородность электрического поля в активном слое.

Как известно, ZnS является сильно скомпенсированным донорным полупроводником. Концентрация некомпенсированных доноров при введении, например, меди может достигать $-10^{17} + 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [3].

В сильном электрическом поле, какое имеет место в пленках ZnS-Mn ($> 10^6 \text{ В/см}$), электроны приобретают энергию, доста-

точную для ионизации решетки. Последующий захват дырок на глубокие центры должен приводить к созданию положительного ОЗ. К такому же результату должна приводить и ионизация глубоких доноров. Образовавшийся ОЗ будет повышать напряженность электрического поля у катода, и как следствие, понижать пороговое напряжение ($U_{пор}$) на вольт-яркостных характеристиках (ВЯХ) ТПЭЛИ, т.е. должно быть два значения $U_{пор}$ - для первого включения и через несколько импульсов, - когда ОЗ сформируется.

Действительно, большинство ТПЭЛИ показывают наличие такого сдвига $U_{пор}$ (см. рис. 1).

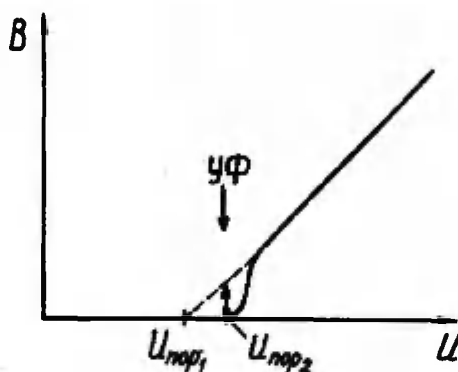


Рис. 1. Типичный вид ВЯХ ТПЭЛИ.

Fig. 1. Typical V-I characteristic.

Обычно для типичных ТПЭЛИ, толщина слоя ZnS у которых не превышает $0,8 \pm 1,0$ мкм, а соотношение емкостей диэлектриков и слоя ZnS лежит в пределах $2/1 + 3/2$, этот сдвиг составляет 20 ± 30 В. Таким образом, дополнительная напряженность поля, обусловленная ОЗ, не превышает значения $(1,5 \pm 2) \cdot 10^5$ В/см, т.е. почти на порядок меньше напряженности поля в рабочих режимах. Этим и объясняется возможность точного расчета ТПЭЛИ по эквивалентной схеме без учета ОЗ.

Представляет интерес механизм создания ОЗ. В принципе, возможны два механизма ионизации глубоких доноров - ударный

механизм и полевой. Простой эксперимент показывает, что имеет место ударный механизм: если приложить к ТПЭЛИ напряжение больше $U_{пор1}$, но меньше $U_{пор2}$ (речь идет, разумеется, о первом включении после долгой выдержки в выключенном состоянии), яркость свечения будет держаться на почти нулевом уровне в течение длительного времени (десятки минут). Но, если одновременно с этим напряжением осветить ТПЭЛИ УФ светом в основной полосе поглощения ZnS , то моментально осуществляется переход на более высокую яркость (на рис. 1 этот переход обозначен стрелкой). Т.е., само поле не в состоянии создать ОЗ - необходимы горячие электроны.

Если считать ОЗ распределенным равномерно в объеме пленки, то простой расчет показывает, что плотность его составляет 10^{16} см^{-3} т.е. по крайней мере на полтора-два порядка меньше объемной плотности глубоких доноров.

Причина, по-видимому, кроется в том, что параллельно с ионизацией идет и процесс рекомбинации. Подробно этот вопрос рассмотрен в [4]. Таким образом, ОЗ - это результат разности этих двух процессов. Его основные свойства - малая величина и инерционность.

Несмотря на малую величину, он вполне может объяснить наличие гистерезиса ВЯХ. Действительно, в большинстве случаев ширина петли гистерезиса не превышает $20 + 30 \text{ В}$. Рассмотрим подробнее условия, когда этот ОЗ может быть причиной гистерезиса ВЯХ.

Для того, чтобы при напряжении, меньше $U_{пор2}$, не возникло свечение с повышенной яркостью, необходимо, чтобы в пленке ZnS не было свободных электронов. Так как рельеф ТПЭЛИ является неровным, в отдельных каналах напряженность поля может превысить величину, необходимую для включения этого канала. Если между каналами нет надежной изоляции для диффузии электронов, то разгорится весь образец. Подробно этот процесс рассмотрен в [5]. Следовательно, для получения устойчивого гистерезиса ВЯХ необходимым условием является надежная изоляция для диффузии электронов между каналами, что и происходит в процессе формовки ТПЭЛИ [5].

Литература

1. Васильченко В.П., Матизен Л.Л. Тонкопленочные электролюминесцентные конденсаторы при импульсном возбуждении // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1987. В. 779. С. 32-41.

2. Васильченко В.П., Матизен Л.Л. Вольт-яркостная характеристика тонкопленочных электролюминесцентных индикаторов на основе $ZnS:Mn$ // ЖПС. 1988. №2. С.237-242.
3. Верещагин И.К. Электролюминесценция кристаллов. М., 1974. С.185.
4. Фок М.В., Васильченко В.П., Войханский М.А., Матизен Л.Л. О возможности рекомбинационного механизма возбуждения в тонкопленочных электролюминесцентных структурах на основе $ZnS-Mn$ // Наст. сб. с. 6-23.
5. Васильченко В.П., Матизен Л.Л. Влияние процесса формовки на свойства электролюминесцентных пленочных конденсаторов //ЖПС. 1983. Т.39. №5. С.785-789.

THE SIGNIFICANCE OF SPACE CHARGE IN THIN-FILM
ELECTROLUMINESCENCE SYSTEMS

V. Vasilchenko, M.Voikhansky

S u m m a r y

The significance and magnitude of positive space charge in thin-film electroluminescence devices are discussed in this work. It is shown that in spite of small density of space charge ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), it can be a cause of B-5 characteristics hysteretic behaviour.

ЧАСТОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МАРГАНЕЦ

И.К.Верещагин, В.Г.Колотилова, А.В.Пауткина

Рассматривается влияние частоты возбуждающего напряжения на энергетический выход, потребляющую мощность и яркость свечения электролюминесцентных источников света. Влияние частоты на перечисленные характеристики объясняется с точки зрения внутрицентрального механизма электролюминесценции.

Происхождение частотных зависимостей яркости и энергетического выхода электролюминесценции, возбуждаемой переменным напряжением, не всегда ясно. Особенно это относится к ZnS -люминофорам, содержащим Mn . В настоящей работе исследованы порошкообразные люминофоры типа $ZnS : Cu$, Mn и пленочные образцы $ZnS : Mn$.

Люминофор $ZnS : Cu$, Mn (марки ЭЛС-580) имеет в спектре излучения две разделенные полосы, соответствующие синему ($\lambda_{max} = 455$ нм) и желтому ($\lambda_{max} = 575$ нм) свечению. Измерение поглощаемой люминофором мощности W производилось осциллографическим методом, который пригоден и для несинусоидальной формы тока [1]. Зависимость яркости люминесценции для синей и желтой полос от частоты f , а также зависимость $W(f)$ приведены на рис. 1. Практически линейная зависимость $W(f)$ указывает на то, что за каждый полупериод изменения напряжения через зерна люминофора переносится одно и то же число Q пар носителей заряда, созданных электрическим полем.

На рис. 2 приведены зависимости от частоты величин $\frac{B_c}{W}$ и $\frac{B_{жк}}{W}$, которые пропорциональны энергетическому выходу люминесценции η_c и $\eta_{жк}$ в синей и желтой полосах спектра (B_c и $B_{жк}$ - яркости этих полос). Зависимости η_c и $\eta_{жк}$ в области малых частот различны. При $f < 1$ кГц $\eta_{жк}$ не изменяется, что указывает на то, что дырки, захваченные рекомбинационными центрами, которые передают затем энергию резонансным путем ионам марганца, не попадают к центрам синего свечения и центрам тушения.

Рост $\eta_c(f)$ в этой области частот (до 1 кГц) связан с рекомбинационным взаимодействием центров синего свечения и тушения. При увеличении f термическое освобождение дырок, захваченных центрами синего излучения, ослабляется и η_c

увеличивается [2].

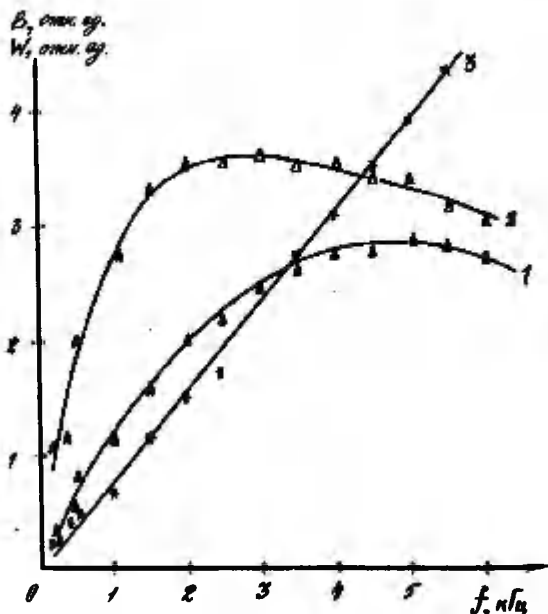


Рис. 1. Частотные зависимости яркости свечения в синей (1) и желтой (2) полосах и потребляемой мощности (3) для порошкового образца. Люминофор ЭЛС-580, диэлектрик - стекломаль Р-45. Синусоидальное напряжение $V = 80$ В.

Fig. 1. Frequency response of luminescence in blue (1) and yellow (2) areas and of the power consumption (3) for a powder specimen. The luminophor is ЭЛС-580, the dielectric - low-melting glass. Sinusoidal voltage $V=80$ V.

В области частот 1-3 кГц выход $\eta_{\text{св}}$ практически постоянен, а $\eta_{\text{экс}}$ уменьшается с ростом f . Форма кривых выхода в области 0-3 кГц указывает на отсутствие рекомбинационного взаимодействия центров желтого свечения с другими центрами и, следовательно, на постоянство доли дырок, захваченной теми центрами рекомбинации, которые передают энергию ионам марганца. Отсюда следует, что к этим центрам при всех частотах попадает неизменное число дырок Q_m , которое соответствует постоянной части затраченной за период энергии, и можно пользоваться выражением $\eta_{\text{экс}} \sim \frac{W_{\text{экс}}}{W}$. Оставшаяся часть энергии попадает к взаимодействующим центрам синего свечения и тушения, что отражается поведением величины $\eta_{\text{св}}$. Таким образом, при неизменном выходе процесса ионизации

$\eta_c \sim P$, а $\eta_{ок} \sim P_1$, где P - доля излучательных рекомбинаций на центрах синего свечения, а P_1 - доля излучательных переходов в ионах марганца.

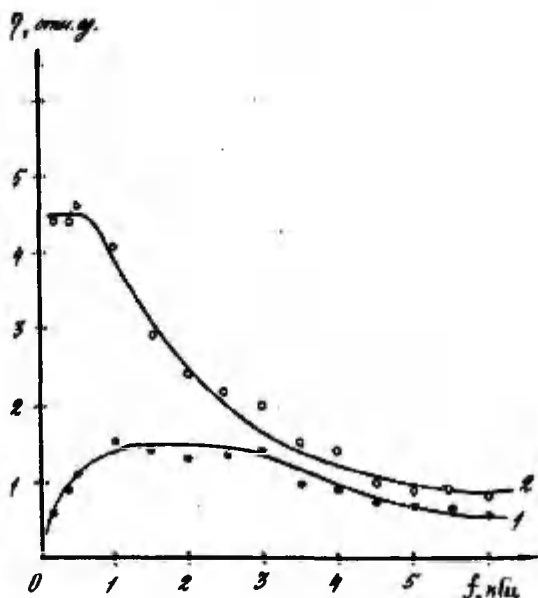


Рис. 2. Частотные зависимости энергетического выхода синей (1) и желтой (2) полос для порошкового излучателя.

Fig. 2. Frequency response of energy output of powder radiator for blue (1) and yellow (2) areas.

Уменьшение $\eta_{ок}$ в области частот 1-3 кГц может быть связано в общем случае с перераспределением напряжения между зернами легинофора и слоями диэлектрика, с активаторным насыщением и другими процессами, влияющими на величину P_1 . Постоянство η_c в области 1-3 кГц свидетельствует об отсутствии изменения напряжения, падающего на барьерных слоях в зернах легинофора, т.е. уменьшение $\eta_{ок}$ вызвано изменением P_1 . Причиной уменьшения P_1 может быть как активаторное насыщение (время нахождения иона Mn^{2+} в возбужденном состоянии составляет около 1 мс), так и процессы Оже, зависящие от концентрации свободных или локализованных электронов. Спад η_c и $\eta_{ок}$ в области $f > 3$ кГц может быть связан с перераспределением напряжения между зернами легинофора и

слоями диэлектрика.

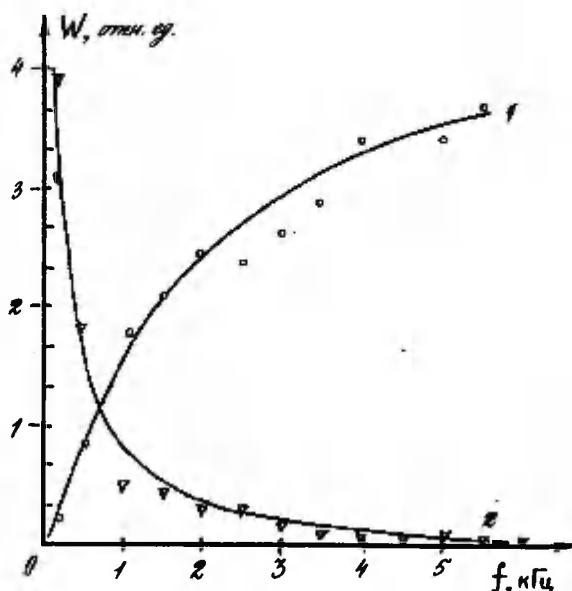


Рис. 3. Частотные зависимости потребляемой мощности (1) и энергетического выхода (2) тонкопленочного излучателя. Синусоидальное напряжение $V = 170$ В.

Fig. 3. Frequency response of power consumption (1) and energy output (2) of thin-film radiator. Sinusoidal voltage $V=170$ V.

На рис. 3 приведена зависимость $\eta_{\text{в.к.}}(f)$ для структуры, состоящей из пленки $ZnS:Mn$ и двух диэлектрических слоев. Форма этой зависимости согласуется с данными работ [3,4]. В отсутствие меди происходит непосредственное возбуждение Mn^{2+} быстрыми электронами и форма $\eta_{\text{в.к.}}(f)$ отражает зависимость $P_1(f)$. Вид зависимостей для пленки и порошкообразного лимнофора, содержащего марганец, одинаков, что позволяет считать, что и в случае пленки в области малых частот ($f < 2$ кГц) уменьшение $\eta_{\text{в.к.}}(f)$ связано не с перераспределением напряжения между слоями пленочной структуры, а с активаторным насыщением или Оже-процессами.

Литература

1. Деркач В.П., Корсунский В.М. Электролюминесцентные устройства. Киев, 1968. 292 с.
2. Верещагин И.К. Электролюминесценция кристаллов. М., 1974. 259 с.
3. King C.N., Coover R.E., Dolinar B.J., Hix S.R. Development of a 156 x 512 electroluminescence display monitor // Proc. Int. Soc. Opt. Eng. 1984. V.547. P.74-77.
4. Васильченко В.П., Власенко Н.А., Гурьянов С.Н., Матизен Л.Л., Шарый В.М. О зависимости эффективности электролюминесценции тонкопленочных структур на основе ZnS:Mn от величины и частоты возбуждающего напряжения // Тез. докл. к расширенному заседанию секции электролюминесценции Научного совета по люминесценции АН СССР, посвященному 60-летию открытия электролюминесценции. Тарту, 1985. С.95.

FREQUENCY DEPENDENCES OF MANGANESE-ACTIVATED
ELECTROLUMINOPHORS

I. Vereschagin, V. Kolotilova, A. Pautkina

S u m m a r y

Experimental results of frequency dependences of brightness, supplied power and energy output of powdered and thin-film electroluminescent light sources are presented. The same dependences of two bands in the powdered electroluminophor spectrum are also investigated. Phenomena defining frequency dependences of energy output are discussed.

НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК СВЕТОДИОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

Л.А. Косяченко, В.М. Склярчук, В.А. Шемякин

Исследовано влияние нестабильности режима питания, температуры и других факторов на основные характеристики светодиодных источников излучения.

В настоящее время широкое применение находят светодиодные источники излучения. Наиболее распространены устройства, основанные на инжекционной электролюминесценции (ЭЛ) $p-n$ гомо- или гетеро-перехода. Если иметь в виду не только индикаторную, но и измерительную технику, представляет также интерес предпробойное излучение, генерируемое p/n -структурой при обратном включении. Особый класс составляют диоды с люминофорным покрытием, в котором происходит антистоксовое преобразование инфракрасного излучения в более коротковолновое свечение.

Одно из важнейших требований, предъявляемых к светоизлучающему диоду (СИД), заключается в стабильности его характеристик в течение длительного времени эксплуатации. Изменение характеристик может вызываться нестабильностью параметров источника питания, колебаниями температуры окружающей среды, процессами, происходящими в самом приборе. Ниже рассмотрено влияние этих факторов на спектральное распределение и квантовую эффективность указанных типов СИД. Анализируются и обобщаются данные, полученные на многих образцах с использованием единых методик измерения.

Выбор режима работы светодиода

Процессом, приводящим к эффективной ЭЛ, как известно, является инжекция неосновных носителей в области полупроводника, расположенные по обе стороны $p-n$ -перехода. Поток излучения, связанный с электронной составляющей тока, Φ_n описывается выражением [1, 2]

$$\Phi_n = n_n S \frac{\eta_n L_n}{\tau_n} \exp\left(\frac{eV}{kT}\right), \quad (1)$$

где η_n - квантовый выход люминесценции, S - площадь диода, n_n - концентрация электронов в n -области, L_n и τ_n - диффузионная длина и время жизни электронов, V - напряжение, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура

(предполагается, что $eV \gg kT$). Поток излучения, обусловленный дырочной составляющей тока, Φ_n описывается формулой, аналогичной (1), но с заменой концентрации n_n концентрацией дырок в n -области p_n , а n_n , L_n и τ_n — соответствующими величинами квантового выхода η_n , диффузионной длины L_n и времени жизни τ_n . Не допуская заметной ошибки, можно предположить, что η_n и p_n зависят от температуры как $\exp(-\varepsilon_g/kT)$, (более слабой степенной зависимостью от T , можно пренебречь). Тогда зависимость потока излучения от V и T можно представить как

$$\Phi_n = \Phi_{n0} \exp\left(\frac{eV - \varepsilon_g}{kT}\right), \quad (2)$$

где Φ_{n0} — величина, не зависящая от V и T . Из (2) следует, что малому изменению напряжения ΔV соответствует изменение потока излучения

$$\Delta \Phi_n = \Phi_{n0} \exp\left(\frac{eV - \varepsilon_g}{kT}\right) \frac{e \Delta V}{kT}, \quad (3)$$

т.е. его относительное изменение равно

$$\frac{\Delta \Phi_n}{\Phi_n} = \frac{e}{kT} \Delta V. \quad (4)$$

Из последнего выражения видно, что для поддержания Φ_n неизменным в пределах 1% необходимо, чтобы нестабильность V составляла

$$\Delta V = 10^{-2} \frac{kT}{e}, \quad (5)$$

что при комнатных температурах составляет примерно $2 \cdot 10^{-4}$ В. Поскольку рабочее напряжение инжекционных СИД составляет 1,5–2,5 В, то это означает, что для 1%-ной нестабильности потока излучения нестабильность напряжения должна составлять примерно 10^{-2} %. То же самое можно получить для излучения, обусловленного инжекцией дырок в n -область структуры.

Другим процессом, приводящим к инжекционной ЭЛ, является рекомбинация носителя в самом p - n -переходе. Этот механизм играет первостепенную роль в диодах на широкозонных полупроводниках, а соответствующий поток излучения Φ_d описывается формулой

$$\Phi_d = n_d S \frac{n_i d}{\sqrt{\tau_n \tau_p}} \exp\left(\frac{eV}{2kT}\right), \quad (6)$$

где n_v - концентрация собственных носителей, d - ширина p - n -перехода, $\sqrt{\tau_n \tau_p}$ - некоторое эффективное время жизни носителей.

В выражении (6) $n_v \sim \exp(-E_g/2kT)$, т.е. для излучения в области пространственного заряда

$$\frac{\Delta \Phi_d}{\Phi_d} = \frac{e}{2kT} \Delta V, \quad (7)$$

что при этом же ΔV в два раза меньше по сравнению с (4). Отметим: что при малых изменениях тока через диод I зависимости $\Phi_n(I)$ и $\Phi_d(I)$ можно считать линейными. т.е. изменение величины тока вызывает практически такое же изменение потока излучения. Из изложенного следует, что при питании СИД в режиме генератора напряжения колебания потока излучения примерно на два порядка больше, чем при работе в режиме генератора тока при одном и том же коэффициенте стабилизации источника питания. Таким образом, при высоких требованиях к стабильности излучения питание СИД должно осуществляться в режиме стабилизации тока через диод.

Квантовый выход излучательной рекомбинации в различных областях диодной структуры обычно заметно отличается. Поэтому характеристики СИД существенно зависят от соотношения потоков носителей в n - и p -области полупроводника, а также в области пространственного заряда. Однако и в данной области диодной структуры возможны несколько механизмов (каналов) рекомбинации, что приводит к возникновению нескольких полос излучения (только в исключительных случаях спектр излучения инжекционного СИД представлен одной узкой полосой). Кроме того, рекомбинация может происходить и безизлучательно, когда высвободившаяся энергия преобразуется не в квант оптического излучения, а в тепло. Соотношение скоростей рекомбинации по разным каналам, даже при стабилизации тока, зависит от температуры, т.е. приводит к изменениям спектра и квантового выхода излучения СИД.

В СИД с антистоксовым преобразованием поверхность диода, излучающего в инфракрасной области спектра (например, на основе арсенида галлия), покрыта слоем люминофора, преобразующим ИК-излучение в видимое [1,3]. В этом случае происходит объединение энергий двух или более квантов инфракрасного излучения, в результате чего излучается квант большей энергии. Спектральный состав видимого излучения зависит от используемого люминофора и содержащихся в нем центров люминесценции,

а также от условий возбуждения, т.е. от интенсивности инфракрасного излучения, температуры и т.п. В СИД с антстоксовым преобразованием излучения, следовательно, на нестабильность, обусловленную процессами в диодной структуре, накладываются изменения характеристик люминофора.

Принцип действия диода, излучающего при обратном включении, отличается от принципа действия инжекционного СИД, работающего при прямом смещении [4]. Под действием сильного электрического поля в обратно смещенном диоде носители тока ускоряются (становятся горячими). Сталкиваясь с атомами примеси или основного вещества, горячие носители производят их ионизацию, что создает условия для последующей излучительной рекомбинации. Возникающее рекомбинационное излучение при этом сходно по спектру с инжекционной ЭЛ того же диода. Практического интереса такое излучение не представляет, поскольку его эффективность гораздо ниже, чем возбуждаемого при прямом смещении гомо- или гетеро- p - n -перехода. Однако при обратном включении полупроводниковой структуры, наряду с рекомбинационной люминесценцией, всегда возбуждается излучение другой природы - так называемое внутризонное излучение. Оно возникает в результате излучательных переходов горячих носителей в пределах одной и той же зоны (валентной или зоны проводимости). Свойства внутризонного излучения качественно отличаются от рекомбинационного: его спектр необычно широк, спектральный состав и квантовый выход слабо зависят от температуры, величины возбуждающего тока и содержащихся в полупроводнике примесей. Несмотря на относительно низкий квантовый выход, указанные свойства делают внутризонное излучение интересным в практическом отношении [5-7]. Излучение обратно смещенного СИД наблюдается на предпробойном участке вольт-амперной характеристики, поэтому его называют также предпробойным, а, поскольку оно связано с сильным разогревом носителей тока, - горячей электролюминесценцией.

Интенсивность предпробойного излучения линейно зависит от тока через диод, в частности, в актуальной для практики области высоких уровней возбуждения. В относительно низковольтных диодах, равномерно изучающих по площади контакта, достаточно надежных в работе, электрический пробой имеет туннельный характер, а процессы умножения носителей, характерные для лавинного пробоя, проявляются слабо. Это означает, что зависимость потока, внутризонного излучения от напряжения в соответствии с известными выражениями для тун-

нельного тока (см., например, [8, 9]) в первом приближении имеет вид

$$\Phi_B = \Phi_{B0} \frac{V}{V_0} \exp\left(-\frac{b}{\sqrt{V}}\right), \quad (8)$$

где Φ_{B0} , V_0 и b - величины, не зависящие от V и определяемые высотой потенциального барьера, эффективной массой носителя тока, концентрацией нескомпенсированных примесей и другими параметрами полупроводника. Формула (8) справедлива для поверхностно-барьерных диодов и резких (а не плавных) n - n -переходов, с которыми обычно имеют дело в предпробойных излучателях. Явной зависимости от температуры формула (8) не содержит, т.е. наблюдаемая на опыте зависимость ожидается более слабой, чем для инжекционных СИД [9].

Для предпробойного излучения СИД из (8) следует

$$\frac{\Delta \Phi_B}{\Phi_B} = \frac{1}{V} \left(1 + \frac{b}{2\sqrt{V}}\right) \Delta V. \quad (9)$$

Чтобы получить 1%-ное изменение потока излучения, относительное изменение напряжения должно составлять

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{10^{-2}}{1 + b/\sqrt{V}}$$

Для типичной светодиодной структуры $b = 25-50 \text{ В}^{1/2}$, а рабочее напряжение находится в пределах $10+20 \text{ В}$, чему соответствует $\Delta V/V \approx 10^{-3} = 0.1\%$. Требования к стабильности источника питания по напряжению, таким образом, в случае обратно смещенного СИД менее жесткие по сравнению с инжекционными источниками. Тем не менее из рассмотренного видно, что для предпробойных излучателей питание целесообразнее осуществлять от генератора тока, а не напряжения.

Питание СИД от генератора тока предпочтительнее и с точки зрения поддержания постоянным потока излучения при изменении температуры окружающей среды. Действительно, для излучения, обусловленного инжекцией неосновных носителей, его относительное изменение из-за нестабильности температуры в соответствии с (2) равно

$$\frac{\Delta \Phi_n}{\Phi_n} = \frac{E_g - eV}{kT} \frac{\Delta T}{T}. \quad (10)$$

Имея в виду (I0), можно записать выражение для температурной нестабильности, выраженной в процентах на градус, т.е. для коэффициента температурной нестабильности излучения:

$$K_T = \frac{\Delta \Phi_n / \Phi_n}{\Delta T} 100\% = \frac{\varepsilon_g - eV}{kT^2} 100\%. \quad (II)$$

Величина K_T зависит таким образом, от действующего напряжения V , самой температуры T , а при заданных V и T - от ε_g , т.е. от полупроводника, на основе которого изготовлен светодиод.

Полученные результаты представлены графически на рис. I. Чтобы приведенные данные можно было использовать для различных типов инжекционных СИД, на оси абсцисс отложено не напряжение, а величина $\varepsilon_g - eV$. Из рисунка видно, что температурная нестабильность потока излучения заметно возрастает при понижении температуры, а также сильно зависит от приложенного напряжения. При увеличении V , а значит и интенсивности излучения, температурная нестабильность уменьшается и по мере приближения величины eV к ε_g стремится к нулю (eV не может быть больше ε_g). Однако нужно иметь в виду, что равенство $eV = \varepsilon_g$ соответствует полной компенсации потенциального барьера и недопустимо для больших плотностей тока. Практически величина $\varepsilon_g - eV$ не бывает меньше нескольких десятых долей электрон вольта. Таким образом, даже при самых больших интенсивностях инжекционной ЭЛ величину K_T не удается снизить меньше нескольких процентов на градус (штриховые участки на рис. I). Поступая аналогично тому, как это сделано выше, можно получить выражение, описывающее температурное изменение излучения, обусловленного рекомбинацией в области пространственного заряда (6). Легко убедиться в том, что для этого случая коэффициент температурной нестабильности в два раза меньше величины, следующей из формулы (II).

Предсказываемые теорией температурные зависимости потока излучения хорошо подтверждаются экспериментальными данными как для излучения, обусловленного инжекцией неосновных носителей в нейтральные области полупроводниковой структуры, так и рекомбинацией в n - n -переходе (см. ниже). Следует подчеркнуть, что под V во всех приведенных формулах подразумевается напряжение на самом n - n -переходе, а не внешнее, приложенное к СИД, напряжение. Последнее больше напряжения на барьере на величину падения напряжения на всегда присутствующем сопро-

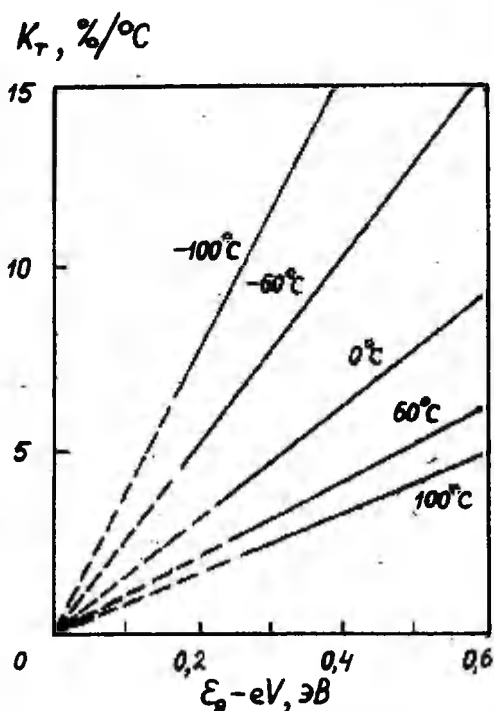


Рис. 1. Коэффициент температурной нестабильности силы инжекционной электролюминесценции в зависимости от напряжения, приложенного к р-п-переходу.

Fig. 1. Coefficient of thermal instability of electroluminescence intensity as a function of p-n-junction bias.

тивлении нейтральных областей кристалла, омических контактов и т.п.. Из-за этого по мере увеличения тока через диод напряжение на барьере все больше "отстает" от внешнего напряжения.

Температурная зависимость излучения обратно смещенного СИД в (8) не содержится, как уже отмечалось, в явном виде, а проявляется косвенно, главным образом через изменения параметров диодной структуры и самого полупроводника (ширина запрещенной зоны, высоты потенциального барьера, напряжения пробоя и т.п.). Её нельзя представить в аналитическом виде наглядно, и поэтому на практике обычно пользуются экспериментальными зависимостями интегрального потока и спектра излучения от температуры. Заведомо можно ожидать, что, поскольку предпробойное излучение диода обусловлено горячими носителя-

ми тока, эти зависимости слабее по сравнению с инжекционной электролюминесценцией.

Экспериментальное исследование влияния
нестабильности температуры на эффектив-
ность и спектральный состав излучения

При работе СИД в режиме генератора тока нестабильность потока излучения связана прежде всего с зависимостью квантового выхода люминесценции от температуры. В случае инжекционных светодиодов обычно имеет место температурное тушение люминесценции, т.е. при повышении температуры интенсивность свечения падает [1,2]. Однако при этом изменяется также и спектральное распределение излучения как из-за изменения параметров полупроводника, так и из-за перераспределения каналов рекомбинации. Температура может влиять на спектр излучения и из-за изменения напряжения, так как при поддержании прямого тока через p - n -переход при повышении температуры, как правило, напряжение уменьшается. Температурная зависимость потока и спектра излучения, таким образом, определяется многими факторами, которые в каждом конкретном случае необходимо рассматривать отдельно; аналитическому, тем более наглядному, описанию они не поддаются.

На рис. 2 приведены зависимости силы излучения от температуры для четырех распространенных типов инжекционных СИД. Как видно из рисунка, в интервале от -45 до $+60^{\circ}\text{C}$ для разных СИД изменение силы излучения отличается - от нескольких процентов (кривая 4 на рис. 2,б) до нескольких раз и даже десяти раз (кривая I на рис. 2,а). Зависимость силы излучения от температуры в большинстве случаев заметно усиливается при уменьшении тока через светодиод. Это видно из сравнения приведенных на рис. 2 температурных зависимостей, снятых при двух токах - 20 и I мА. Для других значений токов через диод в указанном интервале температур зависимости силы излучения от T занимают промежуточное положение по сравнению с приведенными на рисунке. Величина потока излучения в общем случае изменяется с температурой нелинейно, т.е. коэффициент температурной нестабильности излучения K_T зависит от температуры.

Найденные из экспериментальных зависимостей значения коэффициентов температурной нестабильности излучения для четырех исследуемых типов диодов при температурах -40 , $+25$ и $+60^{\circ}\text{C}$ и различных токах сведены в таблице.

Сила излучения, отн. ед.

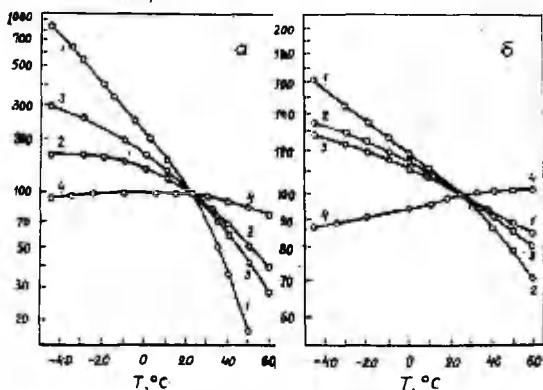


Рис. 2. Нормированные при комнатной температуре температурные зависимости интегральной силы излучения при токе 1 мА (а) и 20 мА (б) для инжекционных светодиодов: 1 - АЛ336И, 2 - АЛ341Б, 3 - АЛ107А, 4 - 2А101Б.

Fig. 2. Temperature dependence of integral emission intensity normalized at room temperature for injection currents of 1 mA (a) and 20 mA (b) for injection light emitting diodes: 1 - АЛ336И, 2 - АЛ341Б, 3 - АЛ107А, 4 - 2А101Б.

Обратим внимание на то, что приведенные на рис. 2 и таблице I данные относятся к интегральному потоку излучения, измеренному в интервале 0,5+1,1 мкм кремниевым фотоприемником, имеющим относительно равномерную чувствительность в пределах спектральной области излучения каждого из исследуемых СИД. Если же для регистрации потока излучения использовать другие фотоприемники, экспериментальные зависимости могут оказаться другими, возможно, сильно отличающимися от приведенных на рис. 2, поскольку при изменении температуры изменяется не только квантовый выход излучения инжекционных СИД, но и, как отмечалось, его спектральное распределение. Излучение

рассматриваемых СИД приходится на спектральную области $\lambda \geq 0,5$ мкм, где чувствительность, например, широко распространенных умножителей с сурьмяно-цезиевым фотокатодом довольно резко падает при увеличении λ .

Таблица

Коэффициент температурной нестабильности излучения инжекционных СИД при разных токах (первая цифра - при -40°C , вторая - при $+25^{\circ}\text{C}$, третья - при $+60^{\circ}\text{C}$).

Тип СИД	Материал	Цвет свечения	Проценты на градус			
			1 мА	5 мА	10 мА	20 мА
АЛ336И	GaP	Зеленый	-2,8	-1,0	-0,8	-0,8
			-4,0	-0,7	-0,55	-0,5
			-7,5	-1,0	-0,6	-0,5
АЛ441Б	GaP	Красный	-0,2	-0,2	-0,3	-0,3
			-1,6	-0,9	-0,85	-0,4
			-2,8	-1,0	-0,85	-0,8
2Л101Б	SiC	Желтый	+0,2	+0,3	+0,2	+0,18
			-0,3	+0,1	+0,1	+0,10
			-0,5	+0,1	+0,01	+10,1
АЛ107А	GaAs	ИК	-0,9	-0,25	-0,3	-0,20
			-2,4	-0,6	-0,55	-0,50
			-2,0	-0,8	-0,6	-0,6

Поэтому температурный сдвиг максимума спектра излучения СИД может привести к заметным изменениям отклика фотоумножителя, даже если квантовый выход излучения остается неизменным.

На рис. 3 приведены спектры излучения инжекционных СИД, измеренные при разных температурах и нормированные по максимуму для удобства сравнения. Из рисунка видно, как смещается максимум излучения в длинноволновую область при повышении температуры от -40 до $+60^{\circ}\text{C}$: соответственно на 12, 18 и 24 нм для светодиодов на основе фосфида и арсенида галлия типа АЛ336И, АЛ441Б и АЛ107А. При этом на уровне полуширины спектральных кривых (при комнатной температуре) интенсивность излучения в коротковолновой области уменьшается в 4-6 раз при увеличении температуры в указанном интервале её изменения; со стороны длинноволновой части кривых интенсивность

излучения на уровне полуширины полосы при повышении температуры в том же диапазоне, наоборот, увеличивается в 3-4 раза для СИД типа АЛ336И и АЛ107А, а для АЛ341Б - в 10-15 раз.

Спектр инжекционных СИД на карбиде кремния (2Л101Б) состоит из нескольких полос излучения, хотя цветовое зрительное восприятие определяется в основном самой коротковолновой из них с максимумом около 580 нм и только частично полосой 650 нм (рис. 3, г).

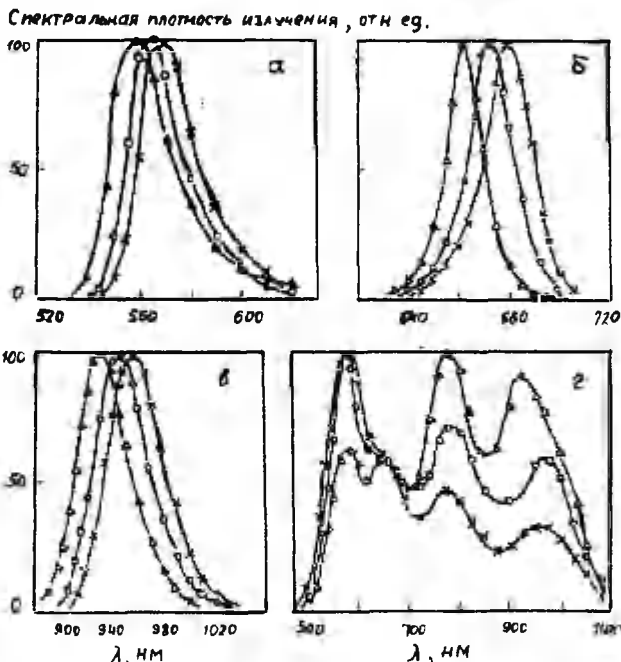


Рис. 3. Нормированные по максимуму спектры излучения инжекционных светодиодов: а - АЛ336И, б - АЛ341Б, в - АЛ107А, г - 2Л101Б при температурах 23°C (кружки), -40°C (треугольники) и +60°C (крестики). Ток через диод 20 мА.

Fig. 3. Normalized emission spectra of injection light emitting diodes for at injection current of 20 mA: а - АЛ336И, б - АЛ341Б, в - АЛ107А, г - 2Л101Б at temperatures of 23°C (circles), -40°C (triangles) and +60°C (crosses).

Максимумы полос в излучении диода АЛ101Б при повышении температуры сдвигаются в длинноволновую область, однако, изменения в спектральном распределении излучения карбидкремниевое диода состоят и в том, что перераспределяются также интенсивности составляющих полос, так что вклад длинноволнового из-

лучения заметно уменьшается при повышении температуры.

Из представленных данных, таким образом, следует, что температурные изменения спектральных кривых излучения инжекционных СИД довольно существенны.

Свечение антистоксовых люминофоров возбуждаемых инфракрасным диодом, представлено целой совокупностью относительно узких линий (рис. 4).

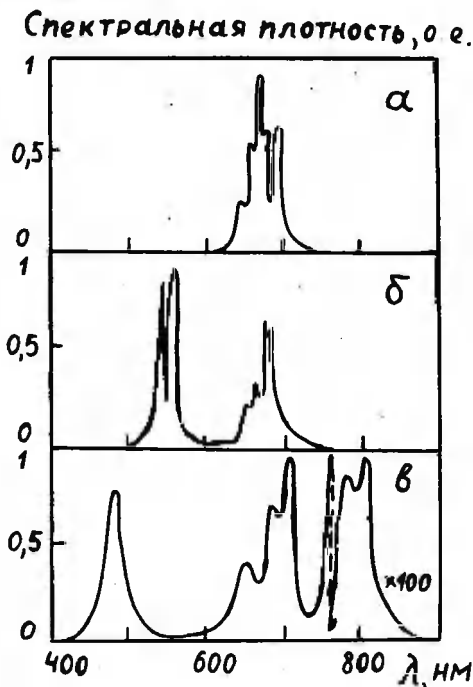


Рис. 4. Спектры излучения светодиодов с антистоксовыми люминофорами при комнатной температуре: а - ФСД-660-2 (красный), б - ФСД-546-2 (зеленый), в - ФСД-475-3 (голубой).

Fig. 4. Room temperature emission spectra of light emitting diodes with anti-stokes luminescence: а - ФСД-660-2 (red), б - ФСД-546-2 (green), в - ФСД-475-3 (blue).

причем излучение, воспринимаемое глазом как зеленое, включает в себя группу полос в красной области, а как голубое - линии в красной и, кроме того, в инфракрасной области спектра (750-860 нм). Разумеется, в спектре СИД с антистоксовым преобразованием присутствует также не показанное на рис. 4 инфракрасное излучение самого диода, т.е. в области 900-1000 нм

(рис. 3,г). При изменении температуры происходит изменение соотношения интенсивностей как отдельных линий антистоксового излучения, так и указанных групп полос. Характер этих изменений довольно сложен.

На рис. 5 приведены экспериментально полученные температурные зависимости интегральной силы излучения, возбуждаемого инфракрасным арсенид-галлиевым диодом (при постоянном токе через него) с различными люминофорными покрытиями: а - ФСА-660-2, б - ФСА-546-2, в - ФСА-475-3.

Сила излучения, стн. ед.

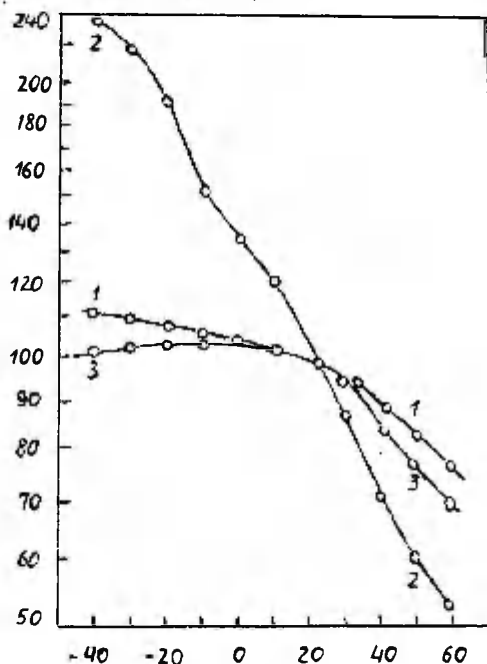


Рис. 5. Нормирование при комнатной температуре зависимости силы излучения от температуры для светодиодов с антистоксовыми люминофорами: 1 - ФСА-660-2 (красный), 2 - ФСА-546-2 (зеленый), 3 - ФСА-475-3 (голубой). Ток через диод 20 мА.

Fig. 5. Temperature dependence of emission intensity normalized at room temperature for light emitting diodes with anti-stokes luminophor at injection current density of 20 mA: 1 - ФСА-660-2 (red), 2 - ФСА-546-2 (green), 3 - ФСА-475-3 (blue).

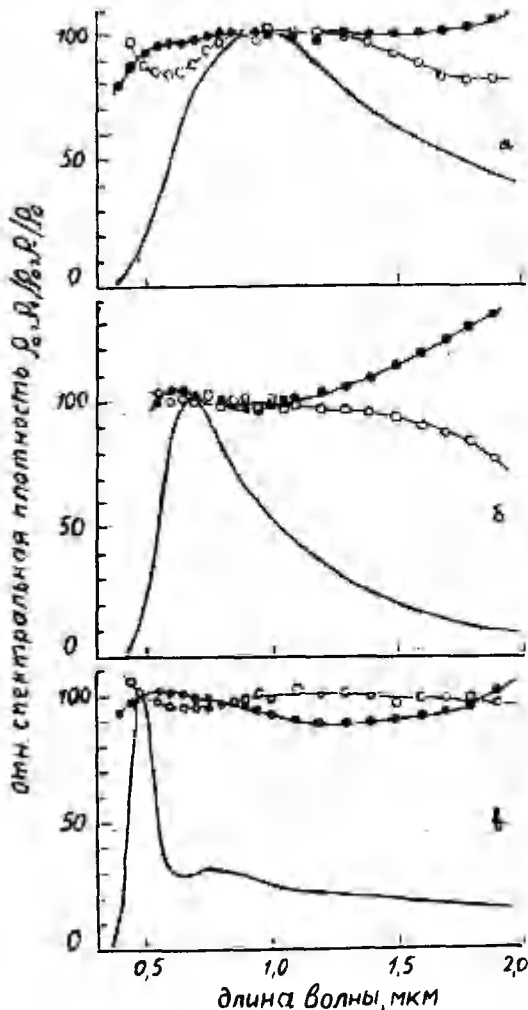
Регистрировалось излучение только в той спектральной области, которая определяет воспринимаемый глазом цвет свечения, т.е. в интервале длин волн 600-700 нм, 500-600 нм и 400-500 нм соответственно для люминофоров с красным, зеленым и голубым цветом свечения. Температурные изменения квантового выхода антистоксовой люминесценции, накладываемые на изменения интенсивности инфракрасного излучения диода, приводят к различным для разных люминофоров изменениям результирующей силы излучения. Для люминофора с зеленым цветом свечения во всем исследуемом температурном интервале наблюдается температурное тушение, поэтому результирующий коэффициент температурной нестабильности излучения K_T , больше по сравнению с его величиной для инфракрасного излучения диода (см. таблицу) и возрастает примерно от 1- до 2%/°C при повышении температуры от -40 до +60°C. Величина K_T для антистоксовых СИД с голубым и красным цветами свечения при температурах выше комнатной составляет около -1%/°C. В низкотемпературной области люминофор с красным цветом свечения не претерпевает температурного тушения, поэтому результирующий коэффициент температурной нестабильности практически совпадает с величиной K_T для инфракрасного диода и равен примерно -0,2%/°C. Квантовый выход свечения люминофора с голубым цветом свечения увеличивается при нагревании в области температур ниже комнатной, что компенсирует уменьшение квантового выхода инфракрасного излучения диода и результирующая величина оказывается меньше 0,1%/°C.

Как следует из физических соображений, температурные изменения характеристик полупроводникового диода, излучающего в предпробойном режиме, должны быть слабыми по сравнению с СИД инжекционного типа, а также с антистоксовым преобразованием излучения. Это подтверждается результатами, приведенными на рис. 6 и 7 для трех типов предпробойных СИД, а именно на основе кремния, фосфида галлия и карбида кремния.

Построенные на одном графике спектры предпробойного излучения, снятые при разных T , нормированные по максимуму (как на рис. 3), оказываются мало различными. Поэтому для наглядности в возможности количественного сравнения на рис. 6, кроме спектра при комнатной температуре $p_0(\lambda)$, приведены не сами спектры при -40°C $p_-(\lambda)$ и +60°C $p_+(\lambda)$, а результаты деления спектров $p_-(\lambda)$ и $p_+(\lambda)$ на $p_0(\lambda)$ (если бы спектры не изменялись, были бы получены горизонтальные прямые). Перед делением все спектры пронормированы по максимуму, что позволяет из приведенных зависимостей сразу же оце-

нить именованные спектры в процентах. Из рис. 6 следует, что при отклонении температуры от комнатной до -40 или $+60^\circ\text{C}$ для кремниевого диода изменения спектра в диапазоне $0,8-1,3$ мкм не выходят за пределы ошибок измерения, а во всем исследуемом спектральном диапазоне - за пределы $\pm 20\%$.

Рис. 6.



Спектральное распределение предпробойного излучения при температуре 20°C $\rho_{\omega}(\lambda)$ (сплошные линии) и результаты деления спектра снятого при $+60^\circ\text{C}$ $\rho_{\omega}(\lambda)$ на $\rho_{\omega}(\lambda)$ (заполненные кружки), а также спектра при -40°C $\rho_{\omega}(\lambda)$ на $\rho_{\omega}(\lambda)$ (незаполненные кружки) для диодов на кремнии (а), фосфиде галлия (б) и карбиде кремния (в).

Fig. 6.

Prebreakdown emission spectra at $T = 20^\circ\text{C}$ $\rho_{\omega}(\lambda)$ (continuous lines), and ratios of spectra recorded at $+60^\circ\text{C}$ $\rho_{\omega}(\lambda)$ to $\rho_{\omega}(\lambda)$ (closed circles) and ratios of spectra recorded at -40°C $\rho_{\omega}(\lambda)$ to $\rho_{\omega}(\lambda)$ (open circles) for silicon (a), gallium phosphide (b) and silicon carbide (v) diodes.

Для карбид-кремниевый диода спектральное распределение изменяется в пределах $\pm 10\%$, для фосфид-галлиевого - от 20 до $+40\%$ (в диапазоне $0,5-1,5$ мкм - не более $\pm 10\%$ для

того и другого диода).

Сила излучения, отн. ед.

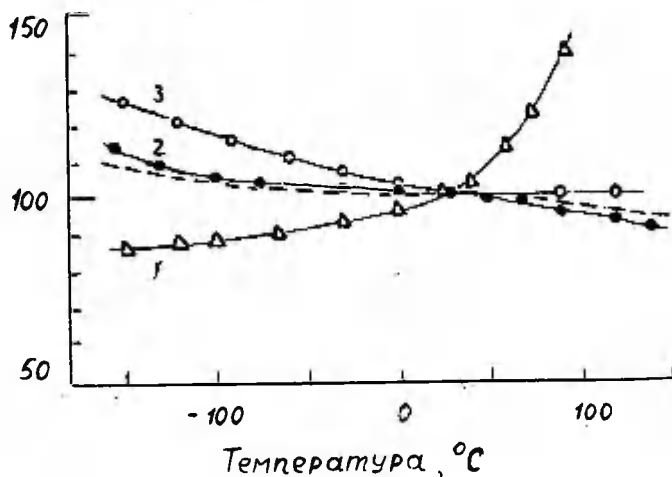


Рис. 7. Нормированные при комнатной температуре зависимости силы излучения от температуры обратного смещенных светодиодов на основе кремния (1), карбида (2) и фосфида галлия (3). Штриховая линия - зависимость излучения кремниевого диода при регистрации фотумножителем ФЭУ-38.

Fig. 7. Temperature dependence of emission intensity normalized at room temperature for reverse biased silicon (1), silicon carbide (2) and gallium phosphide (3) light emitting diodes. The broken line is an emission curve for silicon diode recorded by ФЭУ-38 photomultiplier.

Наблюдаемые изменения спектров предпробойного излучения обусловлены несколькими причинами. В режиме стабилизации тока через диод при изменении T изменяется действующее напряжение. Из-за этого изменяется степень разогрева и, как следствие, спектр возникающего излучения. Напряжение может как уменьшаться при повышении T (туннельный пробой), так и увеличиваться (лавинный пробой), что по разному влияет на спектральное распределение: в первом случае доля коротковол-

нового излучения уменьшается, во втором - увеличивается. Другая причина, приводящая к изменению регистрируемых спектров, связана с тем, что излучение, вышедшее из диода, поглощается материалом, из которого он изготовлен. Наибольшее влияние оказывает самопоглощение, обусловленное межзонными переходами, однако, поглощение свободными носителями и примесями также может играть заметную роль.

Указанные факторы определяют и температурную зависимость квантовой эффективности предпробойной ЭИ диодов (силы излучения при постоянном токе). Для тех же диодов, что и на рис. 6, такие зависимости представлены на рис. 7. В виду необычной широкополосности спектров, интегральное излучение измерялось охлаждаемым $P-V-S$ фоторезистором, обладающим относительно равномерной фоточувствительностью в исследуемой спектральной диапозоне. Для всех образцов коэффициент температурной нестабильности K_T зависит от температуры. В интервале от -40 до $+60^\circ C$ для кремниевого диода значение K_T не превышает $(0,1-0,2)\%/^\circ C$, для карбидкремниевый и фосфид-галлиевый - $0,1\%/^\circ C$. Еще выше температурная стабильность характеристик предпробойных СИД для спектральной области энергий квантов меньше ширины запрещенной зоны используемого полупроводника, т.е. для λ больше $1,1; 0,56$ и $0,42$ мкм для кремния, фосфида галлия и карбида кремния соответственно.

Температурные зависимости предпробойного излучения диодов могут заметно отличаться от приведенных на рис. 7. Для диодов, изготовленных на одном и том же полупроводнике, при увеличении его удельного сопротивления напряжение пробоя возрастает. Может случиться, что для низковольтного диода обратный ток определяется в основном туннелированием носителей, а для высоковольтных - ударной ионизацией, что, в свою очередь, приведет к разному знаку K_T (как, например, для GaP диодов, описанных в настоящей работе и в [10]). Качественно отличающиеся результаты могут быть получены и при использовании для регистрации излучения различных фотоприемников. Если, например, излучение кремниевого диода измерять не $P-V-S$ фоторезистором, а фотоэлектронным умножителем типа ФЭУ-38, обладающим наибольшей чувствительностью в области длин волн $\lambda \approx 0,8$ мкм, то при повышении T фотоотсвет не увеличивается, а наоборот, уменьшается (штриховая кривая на рис. 7).

Следует отметить, что предпробойные источники работают в более широком температурном интервале по сравнению с ин-

жекционным и антистоксовым СИД.

Временная нестабильность характеристик светодиодов

Важным достоинством СИД является их большой срок службы, который может составлять по крайней мере десятки тысяч часов. Тем не менее в процессе эксплуатации СИД квантовый выход, а значит и поток излучения при постоянном токе через прибор, со временем изменяется, хотя и значительно медленнее, чем у других существующих источников оптического излучения. Дегградация электролюминесцентных свойств может быть связана как с изменениями оптического пропускания и коэффициента отражения применяемых компаундов и конструктивных элементов корпуса СИД, так и необратимыми процессами в самой излучающей полупроводниковой структуре. Причинами последнего могут быть дефекты технологии, наличие микротрещин, дислокаций, недостаточная защищенность поверхности излучающего элемента от внешних воздействий и т.п. Совершенствуя технологию и конструкцию, подобные причины удастся в какой-то мере устранить, однако дегградация электрических и электролюминесцентных свойств СИД все же имеет место.

Мнения специалистов, исследовавших дегградационные явления в СИД (Напр., [1, 2]), сходятся в том, что при протекании тока через диод происходит перемещение атомов примеси или собственных дефектов кристаллов решетки. Причина этого - изменение электрического поля в диодной структуре при приложении внешнего напряжения, в результате чего ионы примеси стремятся расположиться не так, как в равновесном состоянии. Возможно также смещение примесей за счет энергии, выделяемой при безизлучательной рекомбинации носителей заряда, т.е. опять-таки в рабочем состоянии СИД. Очевидно, что эти процессы интенсифицируются при увеличении тока через диод, а также при повышении температуры. В конечном счете они обычно выливаются в уменьшение квантового выхода излучения СИД. Однако возможен и противоположный эффект - в процессе эксплуатации, особенно на начальном этапе, для некоторых образцов интенсивность излучения при постоянном токе через диод может заметно возрасти. Для большинства же СИД эффективность электролюминесценции монотонно падает, причем наиболее интенсивно как раз в начале работы (50-100 часов), после чего дегградационные процессы, как правило, замедляются. Спад квантового выхода при комнатных температурах за 500 часов непрерывной работы СИД наиболее распространенного типа на основе

фосфида или арсенида галлия может составлять, например, 10-20%, а для худших образцов - в два раза больше [1,2]. Однако для некоторых экземпляров инжекционных СИД скорость уменьшения потока излучения со временем может быть заметно меньшей [11-13], составляя величину $\pm (3-5)\%$ за 1000-2000 (и даже больше) часов непрерывной работы. Что же касается СИД с антистоксовым преобразованием излучения, то временные изменения свойств люминофора значительно слабее, чем инфракрасного диода, возбуждающего свечение люминофора.

В источниках предпробойного типа излучение очень часто возникает не по всей площади диодной структуры, а в отдельных областях с малыми линейными размерами (в микроплазмах). Даже при стабилизированном токе через диод каждая из микроплазм может самопроизвольно выключаться, снова включаться и т.д. [14]. Это приводит к мерцающей картине свечения, флуктуациям интенсивности интегрального потока излучения, его скачкообразным изменениям [15]. При таком характере электрического пробоя ток через диод концентрируется в областях с ярким свечением, что приводит к недопустимо большим плотностям тока в местах микроплазм, локальному нагреву, в результате чего на флуктуации потока излучения накладывается более медленный процесс уменьшения средней интенсивности излучения.

В этом отношении существенные преимущества имеют разработанные предпробойные источники с излучением, распределенным по всей площади диодной структуры [10,16,17]. Такие СИД надежны в работе, а их временная стабильность гораздо более высокая. Так среднеквадратичное отклонение величины излучения предпробойного излучателя на основе кремния не выходит за пределы 1% в течение 6000 часов его работы [18]. Максимальное отклонение потока излучения не превышает $\pm 3\%$ в течение нескольких часов эксплуатации и для предпробойных источников на основе фосфида галлия [10], карбида кремния [6] и других полупроводников. Если же временная нестабильность предпробойного источника излучения больше указанной величины, то это связано с недостатками технологии, а не принципиальными факторами. Разумеется, электромиграция примесей, о которой упоминалось выше, происходит и при обратном включении полупроводниковой диодной структуры. Однако это может привести к изменениям электрических и - только косвенно - электролюминесцентных характеристик диода. Поскольку излучение предпробойного СИД обусловлено внутризонными переходами горячих носителей, прямой связи с примес-

ным составом полупроводника, как это наблюдается в инжекционных светодиодах, нет. Этим объясняется и лучшая воспроизводимость характеристик излучения предпробойных источников от образцов к образцу по сравнению с СИД инжекционного типа.

Литература

1. Берг А., Дин П. Светодиоды. М., 1979. 686 с.
2. Коган Л.М. Светоизлучающие диоды. М., 1983. 208 с.
3. Чукова Д.П. Антистоксовая люминесценция и новые возможности ее применения. М., 1980. 192 с.
4. Косяченко Л.А. Электролюминесценция полупроводникового диода при обратном смещении // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1983. В.655. С.12-34.
5. Гуц В.В., Косяченко Л.А., Пивовар А.В., Шемякин В.А. Применение карбида кремния для создания широкополосных излучателей // Проблемы физики и технологии широкозонных полупроводников. Л., 1979. С.340-345.
6. Косяченко Л.А., Гуц В.В., Пивовар А.В., Склярчук В.М., Пазельский С.А., Фвйнберг Э.М. Опорный источник излучения // ПТЭ. 1982. №1. С.206.
7. Косяченко Л.А. Возможности применения электролюминесценции обратно смещенных диодов в оптоэлектронике // Оптоэлектронные устройства в приборостроении и информатике: Мат. Всес. семинара 23-25 апреля 1985. Тбилиси, 1985. С.38-40.
8. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Т.1. М., 1984. С.456.
9. Косяченко Л.А., Панькин Н.М., Пивовар А.В., Склярчук В.М. Электрические свойства $Al-SiC$ диодов // УФЖ. 1982. Т.27. №1. С.101-108.
10. Кабанова И.С., Косяченко Л.А., Махний В.П. Излучающие в предпробойном режиме поверхностно-барьерные диоды на фосфиде галлия // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 1986. №5(184). С.74-76.
11. Шемякин В.А., Баранов В.К., Парфененок В.Н., Садко В.В. О временной и температурной стабильности излучения полупроводниковых источников света // Оптико-механическая промышленность. 1976. №11. С.17-19.

12. Бараш А.С. и др. Высокостабильный источник излучения из карбида кремния // Техника средств связи. Сер. общетехническая, 1982. В.5. С.26-28.
13. Шемякин В.А. и др. Стабильность излучения светодиода на основе фосфида галлия // Оптико-механическая промышленность. 1983. №5. С.41-44.
14. Аладинский В.К. К теории микроплазменных явлений в переходах // ФТП. 1972. Т.6. В.10. С.2034-2041.
15. Алтайский Д.М., Бялонович В.К., Генкин А.М. Высокостабильный карбидкремниевый светодиод // Письма в ЖТФ. 1976. Т.2. №22. С.1037-1038.
16. Косяченко Л.А., Склярчук В.М., Стариков Д.И. Влияние природы металла и обработки поверхности полупроводника на свойства контакта карбида кремния с металлом // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 1984. В.5(171). С.106-108.
17. Косяченко Л.А., Склярчук В.М. Предпробойный карбидкремниевый излучатель повышенной мощности // ПТЭ. 1986. №2. С.174-175.
18. Косяченко Л.А., Кухто Е.Ф., Склярчук В.М. Механизм электролюминесценции кремниевого p - n -перехода при обратном смещении // ФТП. 1984. Т.18. В.3. С.426-430.

INSTABILITY OF CHARACTERISTICS OF LIGHT EMITTING
DIODES

L. Kosjachenko, V. Skljarchuk, V. Shemjakin

S u m m a r y

On the basis of common methods the effect of the power supply instability and temperature on the basic characteristics of injection, prebreakdown and anti-stokes conversion light emitting diodes have been investigated, analysed and summarized.

ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ Z_{15} ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ

Л.Д. Матиген, Л.И. Кромонов

Показано, что дополнительная диэлектрическая пленка на люминофоре приводит к увеличению стабильности и повышению начальной яркости.

Связующее в электролюминесцентных индикаторах (ЭЛИ) выполняет различные функции, защищая от воздействия атмосферной влаги и ограничивая ток через люминофор. Известно, что диэлектрики с повышенными значениями диэлектрической проницаемости увеличивают значение начальной яркости ЭЛИ, однако в то же время замедляют процесс старения электролюминофора. Причиной ускоренного снижения яркости принято считать [1] или возможность химического взаимодействия вещества связующего с электролюминофором, или меньшую величину "балластного" напряжения на диэлектрической прослойке. Для выяснения этих причин нами было применено нанесение дополнительной тонкой диэлектрической пленки материала, который уменьшает химическое взаимодействие диэлектрика с веществом люминофора. ЭЛИ готовились методом послойного вытягивания из раствора связующего. На люминофор, нанесенный на 3-й слой связующего, после сушки наносили дополнительную диэлектрическую пленку. Сверху на пленку наносился слой диэлектрика. Модель ЭЛИ, полученного таким образом, представлена на рис. 1, где дополнительная диэлектрическая пленка расположена между слоями люминофора и диэлектрика. В качестве материала дополнительной диэлектрической пленки использовался политетрафторэтилен (ПТФЭ), который обладает уникальными электрическими свойствами. Ему присущи низкое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 1,8 - 2,2$) и тангенса угла диэлектрических потерь (ниже 0,001), практически не зависящие от температуры и частоты [2]. Следует также отметить, что пленка ПТФЭ, являясь полимерным покрытием, обладает сплошностью при толщинах же менее 1 мкм, высокой электрической прочностью и уникальной химической стойкостью. Толщина наносимой пленки ПТФЭ равнялась 1-2 мкм. В качестве связующего использовали ЭП-96, ВС 530 и УП 5А ПБ с диэлектрическими проницаемостями соответственно 4,5 ; 15 ; 13. Исследовались зависи-

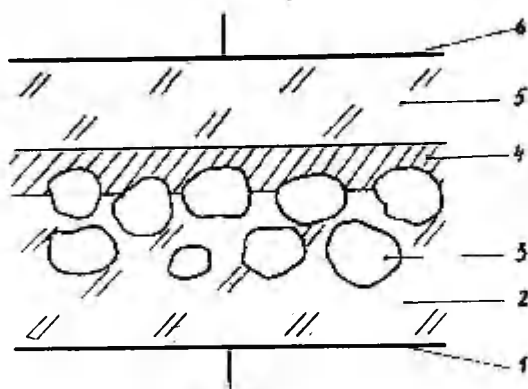


Рис. 1. Электролюминесцентный конденсатор.
 1 - прозрачная подложка с проводящей пленкой
 2,5 - лаковые слои
 3 - слой люминофора
 4 - слой диэлектрика
 6 - электрод.

Fig. 1. Electroluminescent device:
 1 - transparent conductive thin film
 2,5 - binder
 3 - luminophor layer
 4 - dielectric layer
 6 - electrode.

ность яркости ЭЛИ на основе этих связующих, включая пленку ПТФЭ на слое люминофора. Данные начальной яркости для стандартных ЭЛИ и для ЭЛИ с применением дополнительной диэлектрической пленки занесены в таблицу I.

Таблица I.

№	Связующее	V_0 стандартн.	V_0 с ПТФЭ
1	ЭП-96	42,5	30
2	BC-530	62,5	83,2
3	ЧП-6А-11Б	65,5	93,3

Измерения проводились на рабочей частоте 1200 Hz и напряжении 220 В на электролюминофоре марки ЭЛ-515.

Из таблицы видно, что нанесение пленки ПТФЭ на люминофор приводит к значительному увеличению начальной яркости

в тех случаях, когда ϵ материала, используемого в качестве связующего, выше, чем у наносимой пленки. В случае же ЭЛ-96 ($\epsilon = 4,5$) наблюдается даже снижение начальной яркости свечения. Казалось бы, такая "сверхяркость" ЭЛ по сравнению с уже имеющейся при использовании органических связующих с высоким ϵ должна тем более приводить [3] к резкому начальному спаду яркости при старении индикаторов. Однако в случае использования пленки это явление не наблюдается. На рис. 2 представлены кривые старения для ЭЛ с повышенной начальной яркостью.

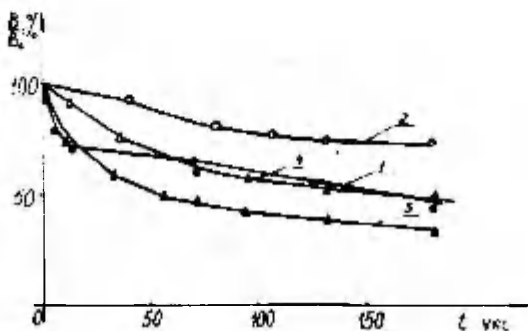


Рис. 2. Зависимость спада яркости от времени:
 1 - для люминофора ЭЛ-516; связующее УП-6А-11Б
 2 - тот же, с диэлектрическим слоем на люминофоре
 3 - для люминофора ЭЛ-516, связующее ВС-530
 4 - тот же, с диэлектрическим слоем на люминофоре.

Fig. 2. Brightness - time curves for EL device:
 1 - for ЭЛ-516, binder "УП-6А-11Б"
 2 - same, this dielectric layer
 3 - for ЭЛ-516, binder "ВС-530"
 4 - same, this dielectric layer.

Видно, что ход кривой старения остается аналогичным для обоих типов образцов. Так как более быстрого начального спада яркости при старении образцов с дополнительной диэлектрической пленкой не наблюдается, то запас яркости у этих образцов по сравнению со стандартными остается на всем протяжении старения.

Можно предположить, что в данном случае пленка ПТФЭ на люминофоре в силу своих свойств препятствует подводу влаги к активным областям ZnS через диэлектрик (водопоглощение

пленки в течение 24 часов 0%). Это, по-видимому, и снижает старение ЭЛИ, как рассматривалось уже в работе [4].

В заключение можно отметить, что механизм влияния дополнительной диэлектрической пленки на свойства ЭЛИ требует дальнейших исследований.

Литература

1. Вережкин Д.Н. Деградационные процессы в электролюминесценции. Л., 1983. С.61-65.
2. Паншин Д.А., Малкевич С.Г., Дунаевская У.С. Фторопласты. Л., 1978. 232 с.
3. Солодкин В.Е., Тальвисте Э.К. О влиянии связующего на яркость свечения электролюминесцентных порошковых ZnS-фосфоров // Изв. вузов. Физика. 1968. №1. С.139-143.
4. Васильченко В.П., Каск А.К. Роль проводимости связующего в процессе потемнения электролюминесцентных конденсаторов // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1982. В.592. С.63-74.

THE INFLUENCE OF THE ADDITIONAL DIELECTRIC LAYER
ON THE STABILITY OF ZnS EL-PHOSPHORS

L. Matisen, L. Kromonov

S u m m a r y

It is shown on the basis of some experimental data that the aging of electroluminescent (EL) capacitors with green emitting ZnS-Cu phosphors is dependent upon the phosphor particles. The results of the aging of EL devices, including the plastic fluor layer, are presented.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ CaS , АКТИВИРОВАННОГО РЕДКИМИ ЗЕМЛЯМИ

А.Л.Теммо, Т.В.Пузенко, И.В.Яэк, Т.П.Лехто

Измерены спектры фото-, рентгено-,
электролюминесценции сульфида каль-
ция, активированного Ce , Nd ,
 Eu , Tb , Er , Cu .

Приводится интерпретация полос из-
лучения.

Легирование PZ - ионами различных материалов нашло широкое применение при создании люминофоров для различных устройств, от люминесцентных источников света до рентгеновских ТВ-экранов [1]. Щелочно-земельные сульфиды, активированные редкими землями, и, в частности, CaS все чаще предлагаются в качестве материала основы для ЭЛ-устройств. Имеется ряд работ, в которых изучаются люминесцентные свойства CaS , легированного редкими землями [2-8]. Сульфид кальция легко активируется редкими землями. Видимо, PZ^{3+} -ионы легко входят в решетку из-за хорошего совпадения их ионных радиусов и двухвалентного кальция, который они замещают (см. таблицу I).

Таблица I.

Ионные радиусы некоторых ионов

Ион	Ca^{2+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Tb^{3+}	Er^{3+}
Радиус, нм	0,104	0,102	0,100	0,099	0,089	0,085

По некоторым данным, ЭЛ-устройства на базе CaS демонстрируют высокую крутизну вольт-яркостной характеристики, в отдельных случаях без заметного насыщения [3,7], что обещает упрощение схем управления тонкопленочными экранами.

Недостатком является нестабильность CaS во влажной атмосфере, что требует тщательной герметизации ЭЛ-устройств.

Ранее нами была предпринята попытка создания ЭЛ-устройства на основе CaS-Ce и изучены его свойства [9]. Целью данной работы является создание разноцветных люминофоров на

базе CaS , активированного различными редкими землями, и изучение их спектральных свойств.

Эксперимент

Фосфоры готовились из чистого сульфида кальция, полученного [10] путем прокалки шихты, содержащей активатор, в атмосфере серы в течении часа при температуре $1100 - 1200^\circ\text{C}$ и с последующим охлаждением на воздухе. Концентрация активаторов варьировалась от 0,01 до 0,5 м%. В качестве плавня использовались NH_4Cl , LiCl , NaCl . В ряде случаев проводилось повторное прокачивание фосфора в атмосфере серы при температуре 900°C , которое заметно повышает яркость фотолуминесценции.

Затем в фосфор вводилась медь для получения проводящей фазы в виде Cu_∞S на поверхности зерен. Для этого применялось, во-первых, поверхностное нанесение меди из спиртового раствора CuBr_2 и, во-вторых, введение меди в виде Cu_2S в шихту перед прокалкой, что также приводит к образованию поверхностной фазы на зернах фосфора (при концентрации $\text{Cu} \geq 1 \text{ м}\%$).

Для возбуждения электролюминесценции использовалась разборная ячейка. Фосфор помещался на стекло с проводящим слоем и прижимался сверху алюминиевым электродом.

Образцы люминофоров с проводящим покрытием возбуждались постоянным и переменным напряжением; люминофоры, не содержащие меди, в отдельных случаях возбуждались переменным напряжением.

Спектры излучения измерялись на монохроматоре РМ-2 с автоматизированной разверткой. Приемником излучения служил фотозлектрический умножитель ФЭУ-79, модулированный сигнал которого через синхронный детектор поступал на графопостроитель Н306 или ПДП-4.

Для возбуждения фотолуминесценции применялись азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda = 337 \text{ нм}$) или лампа ДРШ-500, из спектра излучения которой выделялись отдельные линии.

В спектры люминесценции, измеренные на этой установке, вводилась поправка на спектральную чувствительность ФЭУ и пропускание монохроматоров в области 410-800 нм.

Спектры возбуждения и фотолуминесценции записывались на спектрофлуориметре НІТАСНІ - 650 с использованием автоматической коррекции. Все спектры измерены при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

Луминофор $\text{CaS} - \text{Ce}$ дает свечение зеленого цвета. В некоторых приложениях он превосходит по эффективности цинк-сульфидные фосфоры [5].

В наших экспериментах церий вводился в количестве до 0,5 м%; оптимальным считается 0,1 м%, при больших концентрациях возможно появление второй фазы $\text{CeS} [\text{II}]$.

Спектр излучения этого фосфора, состоящий из 2 полос, приведен на рис. 1, кривая с; Полоса с максимумом 515 нм - соответствует переходу ${}^2\text{D}(5d) \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}(4f)$; полоса 575 нм - переходу ${}^2\text{D}(5d) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(4f)$. $5d$ - состояние иона чувствительно к изменению кристаллического поля, что приводит к смещению максимумов полос. Аналогично проявляется и увеличение концентрации церия от 0,1 до 1,0 м% в решетке [12]. Спектры возбуждения (рис. 1 кривые а, в), содержат одну полосу с максимумом 290 нм.

Спектр Zn , измеренный на фосфоре, содержащем, помимо церия, медь, содержит полосы 520 нм, 580 нм и аналогичен спектру фотолуминесценции фосфора $\text{CaS} - \text{Ce}$. При возбуждении $\lambda_{\text{в}} = 365$ нм фосфор $\text{CaS} - \text{Ce}$, Cu дает слабую голубую полосу (рис. 2).

Для выяснения природы этой полосы был изготовлен фосфор $\text{CaS} - \text{Cu}$, спектр ФЛ которого приведен на рис. 3, кривая с. Спектр излучения этого фосфора охватывает область от 400 нм до 650 нм и содержит две широкие полосы с максимумами 450 и 580 нм. Соотношение полос зависит от содержания меди. При концентрации меди 0,5 м% преобладает полоса 450 нм, при 1,0 м% преобладает полоса 580 нм; при концентрации 0,75 м% интенсивности полос равны. Спектр возбуждения для полосы 580 нм (кривая в, рис. 3) мало меняется с концентрацией меди. Спектр возбуждения полосы 450 нм зависит от концентрации меди. При содержании меди 1 м% наблюдается 2 полосы (кривая d) с максимумами 325 нм, 360 нм. При концентрации меди 0,5 м% преобладает полоса 315 нм (кривая а).

Таким образом, голубую полосу в спектре излучения фосфора $\text{CaS} - \text{Ce}$, Cu (рис. 2) можно объяснить присутствием меди.

Неодим в сульфиде кальция дает полосы в широком диапазоне спектра, от УФ до ближней ИК-области (рис. 4).

Интенсивные полосы в длинноволновой области спектра придают свечению красный цвет.

Основываясь на данных по люминесценции и поглощению ионов Nd^{3+} в различных основах [13], и учитывая, что в случае редких земель изменение кристаллического поля решетки не должно сильно искажать спектральную картину, можно предложить следующую расшифровку спектра (табл. 2), где $^4I_{9/2}$ - основной уровень иона

Таблица 2.

Переходы в спектре люминесценции

λ , нм	$h\nu$, эВ	Переход	λ , нм	$h\nu$, эВ	Переход
394	3.15	$^2D_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	712	1.74	$^2S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
396	3.14		746	1.66	$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
418	2.97	$^2D_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	820	1.51	$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
421	2.95		900	1.38	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
423	2.94				
427	2.91				
460	2.70	$^2G_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$			
540	2.30	$^4G_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$			
550	2.27				
555	2.24				
570	2.18	$^2G_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$			
608	2.04	$^2G_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$			
665	1.86	$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$			
682	1.82				
695	1.78				

Введение меди в люминофор приводит к исчезновению коротковолновых полос $\lambda < 500$ нм, что, возможно, связано с поглощением поверхностной фазой в этой области спектра (рис. 5).

Спектр электролюминесценции CaS-Nd , Cu аналогичен спектру при фотовозбуждении, кроме ИК-области, где интенсивности переходов с уровней $^4F_{5/2}$ ($\lambda_{\text{изл.}} = 820$ нм) и $^4F_{3/2}$ ($\lambda_{\text{изл.}} = 900$ нм) уменьшаются примерно в 6 раз.

Эффективным активатором для сульфида кальция является европий, который входит в решетку в двухвалентном виде. Спектр свечения содержит интенсивную красную полосу с максимумом $\lambda = 660$ нм, форма и положение которой не зависят от способа возбуждения (рис. 6). Эта полоса связана с переходом между уровнями $4f^6 5d(^2T_{2g})$ и $4f^7(^8S_{7/2})$ иона Eu^{2+} [14].

В спектре излучения фосфора CaS-Tb обнаружено много полос от УФ - до красной области спектра (рис. 7, кривая а). Интенсивная полоса 550 нм придает свечению зеленоватый оттенок.

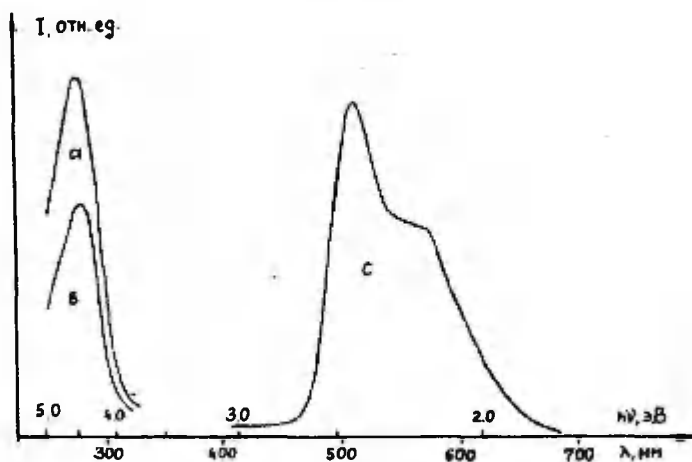


Рис. 1. Спектры люминесценции CaS-Ce.
Спектр ФЛ $\lambda_{\text{возб}}=290$ нм (с).
Спектры возбуждения полос $\lambda_{\text{возб}} =$
 $=515$ нм (а), $\lambda_{\text{возб}}=575$ нм (б).

Fig. 1. Luminescent spectra of CaS-Ce.
PL spectrum $\lambda_{\text{exc}}=290$ nm (c),
excitation spectra $\lambda_{\text{exc}}=515$ nm (a),
 $\lambda_{\text{exc}}=575$ nm (b).

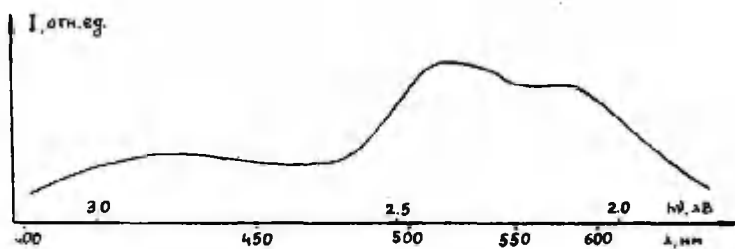


Рис. 2. Спектр люминесценции CaS-Ce, Cu
 $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм.

Fig. 2. Emission spectrum of CaS-Ce, Cu
 $\lambda_{\text{exc}}=365$ nm.

Сравнение этих спектров и спектров ФЛ для CaS-Tl (рис. 8, а, в) показывает, что при рентгеновском возбуждении практически отсутствуют переходы в УФ-области; в видимой области меняется распределение интенсивностей. Положение максимумов полос излучения и соответствующие им переходы представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Переходы в спектре люминесценции

λ , нм	$h\nu$, эВ	Переходы
384	3.23	${}^6D_3 \rightarrow {}^7F_6$
412	3.01	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$
415	2.98	
418	2.97	
434	2.86	
437	2.83	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$
442	2.81	
446	2.78	
458	2.71	
462	2.68	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$
472	2.63	
475	2.61	${}^6D_3 \rightarrow {}^7F_2$
480	2.58	
485	2.56	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$
490	2.53	
494	2.51	
498	2.49	
544	2.28	
548	2.26	
583	2.13	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$
588	2.11	
620	2.0	${}^3D_4 \rightarrow {}^7F_3$
650	1.91	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$

Спектр люминесценции фосфора CaS-Er состоит из трех полос, соответствующих переходам ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (530 нм, 525 нм), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (155 нм), ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (670 нм) иона Er^{3+} .

Интенсивная полоса 555 нм придает свечению зеленый цвет. Спектры электролюминесценции и фотолюминесценции при различных длинах волн возбуждения аналогичны (рис. 9, кривые а, в).

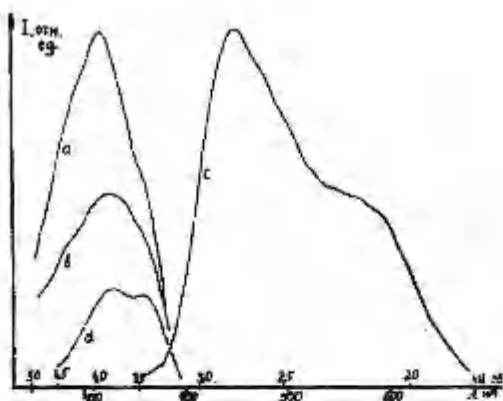


Рис. 3. Спектр люминесценции CaS-Cu
 $\lambda_{\text{возб}} = 314$ нм (с).
 Спектры возбуждения полос $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм (а, д),
 $\lambda_{\text{возб}} = 580$ нм (б).

Fig. 3. Emission spectrum of CaS-Cu
 $\lambda_{\text{exc}} = 314$ nm (c),
 excitation spectra $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm (a, d)
 $\lambda_{\text{exc}} = 580$ nm (b).

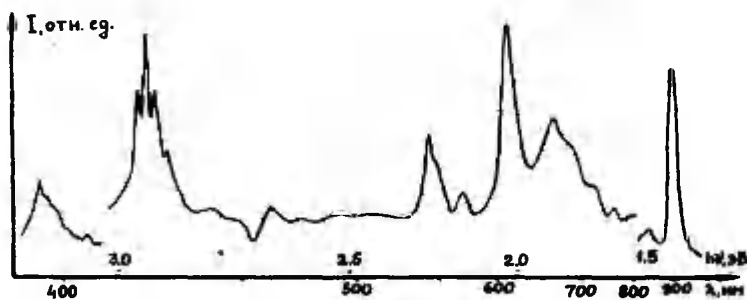


Рис. 4. Спектр люминесценции CaS-Nd
 $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм.

Fig. 4. FL spectrum of CaS-Nd
 $\lambda_{\text{exc}} = 337$ nm.

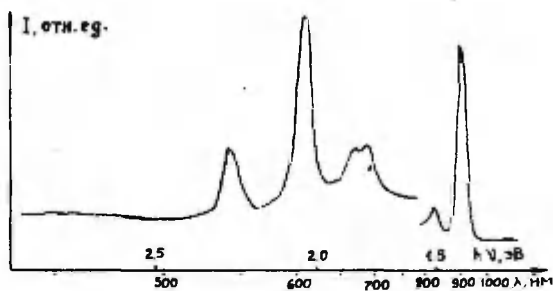


Рис. 5. Спектр люминесценции CaS-Nd, Cu
 $\lambda_{\text{возб}} = 337 \text{ нм}$.

Fig. 5. PL spectrum of CaS-Nd, Cu
 $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$.

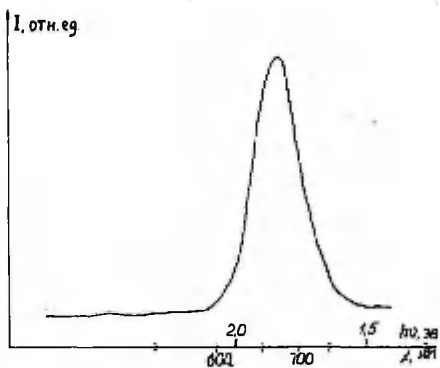


Рис. 6. Спектр люминесценции CaS-Eu
 $\lambda_{\text{возб}} = 337 \text{ нм}$.

Fig. 6. PL spectrum of CaS-Eu
 $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$.

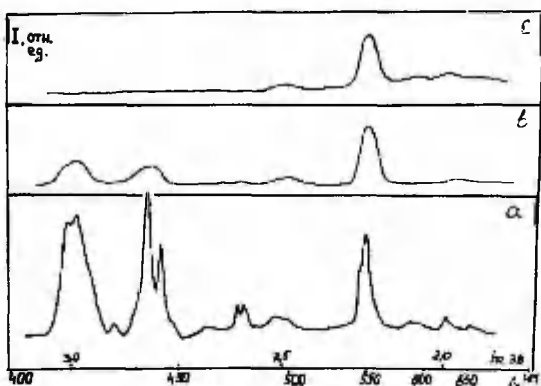


Рис. 7. Спектры люминесценции CaS-Tb
 $\lambda_{exc} = 337$ нм (а),
 при электровозбуждении (б).
 Спектр электролюминесценции CaS-Tb, Cu (с).

Fig. 7. Luminescent spectra of CaS-Tb
 PL spectrum $\lambda_{exc} = 337$ nm (a),
 EL spectrum (b).
 EL spectrum of CaS-Tb, Cu (c).

Полосы в диапазоне 485–650 нм относятся к переходам с уровня 5D_4 , который расположен выше основного уровня на 2.54 эВ. Полосы длинноволнового диапазона связаны с переходами с уровня 5D_3 , высота которого 3.28 эВ. В спектре можно выделить две серии полос, соответствующих переходам с этих уровней на уровне основного мультиплета 7F_3 , $J = 0+6$ (см. табл. 3), где основной уровень имеет $J = 6$ [15].

При возбуждении электрическим полем спектр заметно упрощается, остаются лишь самые интенсивные полосы (рис. 7, кривая в). Следует отметить, что возбуждаются оба уровня, однако полосы, отвечающие переходам с 5D_3 , в случае электролюминесценции ослаблены.

Введение меди в фосфор CaS - Tb для улучшения условий возбуждения электролюминесценции приводит к изменению в спектре (рис. 7, кривая с). После прокалки с медью исчезают полосы свечения, связанные с верхним возбуждением уровней 5D_3 .

Для отдельных образцов были измерены спектры свечения при рентгеновском возбуждении.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

Во-первых, активация сульфида кальция редкими землями позволяет получить разноцветные электролюминофоры;

Во-вторых, введение РЗ-ионов в решетку CaS и изучение люминесценции при различных способах возбуждения может дать информацию о зонной структуре сульфида кальция, а также о механизме возбуждения ЭЛ в этих фосфорах.

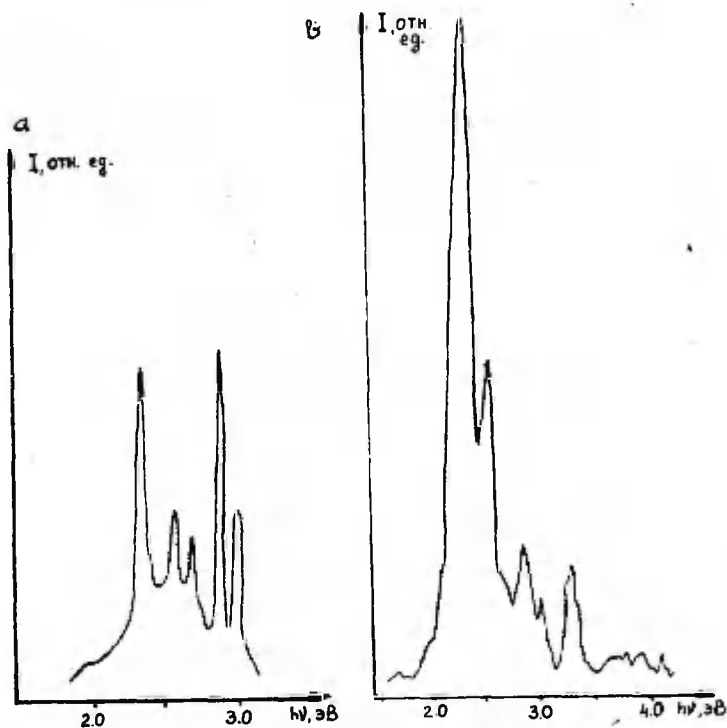


Рис. 8. Спектр люминесценции CaS-Tb при фотовозбуждении (а) и рентгеновозбуждении (б).

Fig. 8. Luminescent spectra of CaS-Tb under photo excitation (a) and X-ray excitation (b).

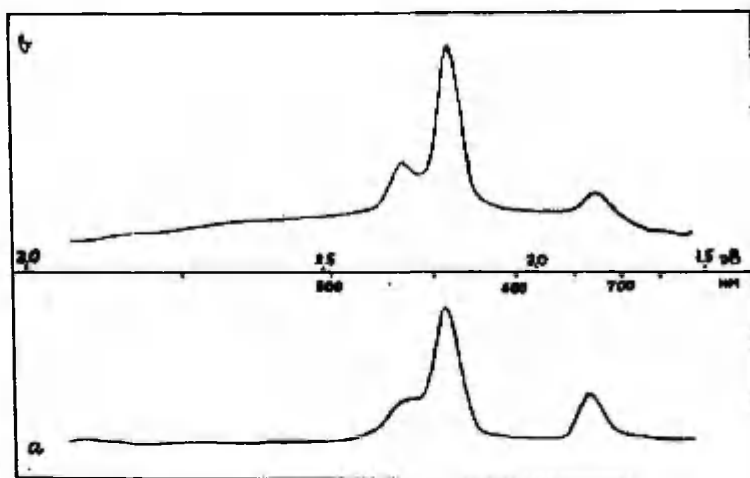


Рис. 9. Спектр люминесценции CaS-Er при электро- (а) и фотовозбуждении (б).

Fig. 9. Luminescent spectra of CaS-Er:
EL - (a)
PL - (b).

Литература

1. Boulon G. Luminescence des ions activateurs dans les materiaux inorganiques et applications // Rev. Phys. Appl. 1986. V.21. N.11. P.689-707.
2. Lehman W. Activators and co-activators in CaS-phosphors // J. Lumin. 1972. V.5. P.87-107.
3. Vecht A. Developments in electroluminescent panels // J. Cryst. Growth. 1982. V.59. P.81-97.
4. Vecht A. DC electroluminescence in alkaline earth sulphides // J. Lumin. 1981. V.24/25. P.917-920.
5. Lehman W., Ryan F.M. Cathodoluminescence of CaS-Ce³⁺ and CaS-Eu²⁺ phosphors // J. Electrochem. Soc. 1971. V.118. N.3. P.477-482.
6. Vachtel A. CaS-Cu, Eu electroluminescent phosphors // J. Electrochem. Soc. 1960. V.107. N.3. P.199-206.

7. Bushan S., Chandra F.S. Electroluminescence and photoluminescence of CaS phosphors // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1984. V.17. P.589-595.
8. Rennie J., Sweet M.A.S. Electroluminescence of doped CaS phosphors // *Cryst. Res. and Technol.* 1987. V.22. n.7. P.K119-K123.
9. Лехто Т.П., Реало К.В., Теммо А.Л., Пузенко Т.В. Электролюминесцентные излучатели постоянного тока на основе CaS-Ce // *Уч. зап. Тартуск. ун-та.* 1988. В.830. С.98-105.
10. Педак Э., Кантер М., Аллсалу М.-Л., Когер А. Возможности получения сульфида кальция с низким содержанием побочных продуктов // *Уч. зап. Тартуск. ун-та.* 1968. В.219. С.179-191.
11. Kim G.C. et al. Solid solubility limit of cerium in CaS-Ce³⁺ phosphors // *J. Mater. Sci. Lett.* 1986. V.5. P.359-360.
12. Shanker V. et al. Electroluminescence in thin-film CaS-Ce // *Appl. Phys. Lett.* 1984. V.45. N.9. P.960-961.
13. Dieke G.H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. New York, 1968. 401 pp.
14. Агапов М.И. и др. Люминесценция редкоземельных ионов. Минск, 1987. Рук. деп. в ВИНТИ. №7104. 17 с.
15. Педак Э.И. О физико-химической природе центров люминесценции в сульфидах кальция, стронция и бария, активированных медью и серебром // *Дисс. на соиск. уч. ст. к. х. н. Тарту,* 1980.
16. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. М., 1953. 456 с.

THE ELECTROLUMINESCENCE OF CaS DOPED WITH RARE EARTH

A. Temmo, T. Puzenko, J. Jaek, T. Lehto

S u m m a r y

Calcium sulphide is proposed as a electroluminescent host material. The excitation spectra and emission spectra under various excitation are obtained. Some particularities shown under various excitation are discussed.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ВЫСОКООМНЫХ МАТЕРИАЛАХ

С.М.Кокин, И.З.Турек

Рассмотрены возможные примеры использования фото- и электролюминесценции в устройствах для визуализации распределения электрических неоднородностей в высокоомных материалах. Показано, что подобные устройства могут быть использованы также для изучения влаго- и водопоглощения различных образцов.

Успехи современной электроники, позволяющие создавать индикаторные приборы и экраны для отображения информации, которые работают на различных физических принципах и характеризуются высокими значениями основных параметров, заставляют еще раз оценить возможности, открывающиеся при использовании именно люминесцентных устройств. Эта оценка показывает, что наряду со стратегической линией развития таких устройств - созданием электролюминесцентных экранов значительной информационной емкости, яркости, многоцветных и способных передавать полутонные изображения - существует круг задач, для решения которых с достаточной эффективностью могут быть использованы отдельные элементы уже разработанных люминесцентных систем. Подтверждением сказанному могут являться примеры устройств для визуализации неоднородностей высокоомных образцов, о которых сообщается в настоящей работе.

Однородность электрического сопротивления высокоомных полупроводниковых и полупроводящих подложек, используемых в электронной промышленности, является одной из характеристик их качества. Известно, что пластины, получаемые при распиливании одного и того же монокристалла, могут отличаться по электрическим параметрам друг от друга; именно поэтому задача предварительной оценки однородности образцов приобретает особую значимость.

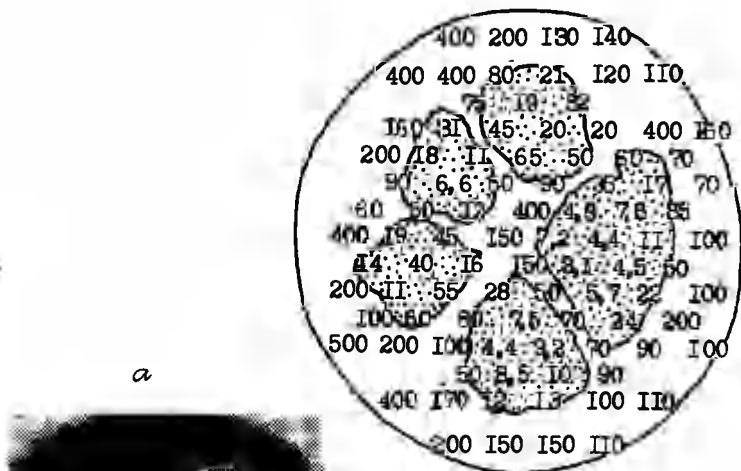
Эта задача обычно решается сканированием зондов, измеряющих сопротивление образцов, по всей их поверхности. Для повышения разрешающей способности устройства шаг сканирования должен быть достаточно малым, однако, при этом возрастает время, требуемое на проведение измерений. Преодоление возникающего противоречия связано с использованием устройств, позволяющих получать визуальную информацию о параметрах все-

го образца сразу, что позволяет делать оперативные выводы о его качестве.

Действие одного из устройств для визуализации электрических неоднородностей пластин высокоомных материалов основано на введении этих пластин в пространство между обкладками электрического конденсатора и на последующей регистрации распределения электрического разряда, возникающего в межэлектродном воздушном зазоре вблизи тех мест образцов, которые имеют повышенную проводимость [1]. Типичная картина, полученная при исследовании пластины монокристаллического арсенида галлия, легированного хромом, представлена на рис. 1.а. При толщине воздушного зазора между образцом и электродом 4 мм, амплитуде импульсов подаваемого напряжения 1,5 кВ и их частоте 200 кГц электрический разряд возникал вблизи тех участков образца, которые имели сопротивление меньше 65 кОм. Для сравнения на рис. 1.б приведены данные, полученные при измерении сопротивления образца электроизмерительными зондами. Видна хорошая корреляция результатов, полученных обеими методиками.

Недостатком описанного устройства является необходимость применения фотоматериалов для регистрации картины газового разряда. Это вызвано тем, что основная доля излучения, возникающего при электрическом разряде в воздухе, принадлежит ультрафиолетовой части спектра и не воспринимается глазом. Для устранения этого недостатка нами было предложено использовать фотолуминесцирующий слой, нанесенный на прозрачный электрод конденсаторного устройства [2]. Возникающее при работе устройства ультрафиолетовое излучение преобразуется фотолуминофором в видимое, что позволило избежать операций, связанных с проявлением экспонированных фотопленок и печатанием фотографий.

Ещё более удобным оказалось использование в подобных целях электролуминесцентных слоёв, располагаемых между образцом и прозрачным электродом. Преимущества такой конструкции связаны с возможностью получения полутоновой картины распределения электрических неоднородностей в образце: вольт-яркостная характеристика слоя порошкового электролуминофора оказывается заметно более пологой, чем та же характеристика у газового разряда, сравнение же яркостей отдельных участков полутоновой картины позволяет делать количественные выводы о сопротивлении соответствующих областей образца. Кроме того, длительное поддержание разряда в воздушном зазоре негативно



a



b



Рис. 1.

Неоднородности электрических свойств монокристаллического GaAs, Cr:

- a) визуализация неоднородностей с помощью электрического разряда;
- б) распределение электрического сопротивления по поверхности образца (данные прямых измерений, кΩ);
- в) визуализация неоднородностей с помощью электролюминесцентного слоя.

Fig. 1.

Monocrystalline GaAs, Cr heterogeneities of electric properties:

- a) visualization of heterogeneities through the electric discharge in the air;
- б) electric resistance distribution along the sample's surface, direct measurements (data in kΩ);
- в) visualization of heterogeneities through the electroluminescent layer.

сказываются на качестве поверхности исследуемого образца на ней возникает "микроратеры", что крайне нежелательно с точки зрения дальнейшего использования этой пластины. Подобное явление полностью отсутствует в устройстве с электролюминесцирующим слоем. Типичный пример получаемой при этом картины приведен на рис. 1.в. Для визуализации распределения электрических неоднородностей того же, что и на рис. 1.а и 1.б образца, был использован электролюминофорный слой на основе люминофора ЭЛС-510В и связующего ЭИ-096.

Наличие у электролюминофоров порогового напряжения зажигания (напряжения, при котором яркость свечения достигает определенного уровня, например, 1 кд/м^2) позволяет применять их в различного рода устройствах, предназначенных для контроля и измерения параметров материалов, меняющих свои электрические свойства в процессе внешнего воздействия. Так, электролюминесцентные приборы удобно использовать в качестве датчиков момента просачивания жидкостей сквозь преграды (например, воды - сквозь строительные конструкции), для контроля шероховатости поверхности образцов, температуры, давления, влажности окружающей среды. В частности, нами с успехом было опробовано устройство для измерения капиллярной фильтрации в образцах фанеры, состоящей из нескольких прослоек, характеризующихся различной ориентацией волокон, а следовательно, и разной скоростью впитывания жидкостей. При помещении образца между электродами устройства (на один из которых был нанесен электролюминесцентный слой) и последующей подаче переменного напряжения 250 В, 5 кГц на электролюминесцирующей части устройства возникала светящаяся картина, отчетливо передающая все нюансы проникновения жидкости в образец.

Помимо выявления каналов, по которым происходило проникновение жидкости в образец, в предыдущем случае можно было измерить и скорость распространения её фронта. Последнее оказалось важным и для решения задач, связанных с измерением влаго- и водопоглощения различных материалов. Процедура исследований в этом случае была такой: образец выдерживался заданное время во влаге, а затем распиливался на пластины, которые помещались между электродами устройства с электролюминесцентным слоем. По ширине светящейся области, возникающей при подаче на электроды напряжения, делался вывод о влаго- и водостойкости образцов.

Приведенные в настоящей работе примеры говорят о том, что фото- и электролюминофоры могут быть использованы не толь-

ко в привычных нам источниках света, но и в устройствах, предназначенных для решения иных, нетрадиционных задач.

Литература

1. Turek I., Kolnik S., Brhlík I., Janáček F. Metóda skúmania nehomogenít elektrickej vodivosti vysokoodporových vzoriek pomocou elektrického výboja // Elektrotechn. Čas. 1985. V.36. N.36. P.559-570.
2. Авт. св. СССР № 255309.

USING OF LUMINESCENCE FOR HIGH RESISTANCE MATERIAL'S HETEROGENEITIES VISUALIZATION

S. Kokin, I. Turek

S u m m a r y

Possible applications of photo- and electroluminescent devices for high resistance material's heterogeneities visualization are considered. It is shown that such devices may also be used for investigation of vapour- and water-absorption by different samples.

О КИНЕТИКЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНКИ ПРИ ПОСЛОЙНОЙ АТОМНОЙ ЭПИТАКСИИ

Я.А. Аарик

Проведен анализ модели образования пленки бинарного соединения при послойной атомной эпитаксии.

Методика послойной атомной эпитаксии (ПАЭ), известная также под названием "химическая сборка" и "молекулярное наслаивание", применяется с конца 60-х годов [1-3]. Тем не менее наиболее широкое распространение она получила лишь в последние годы. Это, по-видимому, связано с возникновением повышенной потребности в прецизионных технологических методах для создания полупроводниковых структур с квантово-размерными эффектами. Как следствие ужесточения требований, предъявляемых к технологиям, необходимым оказывается и более основательное изучение самой методики ПАЭ. Немаловажное значение в этой связи имеет исследование кинетики образования пленки [2, 4-9]. К сожалению модельные расчеты в известных нам работах отсутствуют [2, 8-9] или же проводятся с допущениями, которые либо недостаточно обоснованы [4-5], либо не позволяют получить сведений о конечном результате - временной зависимости толщины пленки [7]. Поэтому в настоящем сообщении предпринят анализ одной из возможных моделей ПАЭ.

Для достижения поставленной цели необходимо решить систему скоростных уравнений, описывающих временные зависимости всех составных компонентов пленки, ибо при ПАЭ скорость образования нового атомного слоя всегда зависит от состояния предыдущего атомного слоя. Состояние же уже имеющихся слоев, в свою очередь, зависит от наличия надлежащих слоев.

Рассмотрим образование пленки бинарного соединения АВ из элементарных источников А и В. Допустим, что первым на подложку наносят слой, содержащий элемент А, и каждый атомный слой состоит только из атомов одного типа. Если растущая пленка имеет стехиометрический состав, то должно выполняться условие

$$\frac{N_A}{N_{AO}} - \frac{N_B}{N_{BO}} = \Theta_A^k \geq 0, \quad (I)$$

где N_A и N_B - число атомов А и В в пленке, N_{A0} и N_{B0} - максимальное число атомов А и В в атомном слое, а Θ_A^* - коэффициент заполнения поверхности пленки атомами А. Очевидно, что в данном случае

$$0 \leq \Theta_A^* \leq 1, \quad (2)$$

$$\Theta_A^* + \Theta_B^* = 1, \quad (3)$$

где Θ_B^* - коэффициент заполнения поверхности пленки атомами В. Введем обозначения $N_A/N_{A0} = \Theta_A$ и $N_B/N_{B0} = \Theta_B$. В результате получим

$$\Theta_A^* = \Theta_A - \Theta_B. \quad (4)$$

Для описания самой кинетики ПАЭ можно предложить три различные модели. Во-первых, вся поверхность пленки покрыта т.н. адсорбционным слоем, с участием которого происходит как синтез пленки, так и ее диссоциация [6]. В обоих процессах существенную роль играет поверхностная диффузия составных элементов бинарного соединения. Во-вторых, существует адсорбционный слой, но диффузионными процессами в нем можно пренебречь. В-третьих, эффекты, связанные с адсорбционным слоем, малы [7]. Ниже ограничимся анализом последнего варианта как наиболее простого и наглядного.

Можно показать, что для его реализации должны выполняться неравенства

$$\tau_A \ll \tau_{AB} \ll \tau_{BA},$$

$$\tau_B \ll \tau_{BS} \ll \tau_{BA}.$$

где τ_A , τ_B - времена встраивания атомов А и В, соответственно, в кристаллическую решетку, τ_{AB} и τ_{BA} - средние времена жизни атома А в адсорбционном слое и на атомном слое В, соответственно, τ_{BS} и τ_{BA} - средние времена жизни атома В в адсорбционном слое и на атомном слое А, соответственно.

Учитывая определение Θ_A^* и Θ_B^* , скоростные уравнения можно представить в следующем виде:

$$\frac{d\Theta_A}{dt} = -\frac{k_A J_A \Theta_B^*}{N_{A0}} - \frac{\Theta_A^*}{\tau_{AB}}, \quad (5)$$

$$\frac{d\Theta_B}{dt} = \frac{k_B J_B \Theta_A^*}{N_{B0}} - \frac{\Theta_B^*}{\tau_{BA}}, \quad (6)$$

где J_A и J_B - поступающие на поверхность растущей пленки потоки элементов А и В, соответственно, k_A - вероятность образования химической связи между атомом А и атомным слоем В, k_B - вероятность образования химической связи между атомом В и атомным слоем А.

В общем случае k_A и k_B , а также τ_{AB} и τ_{BA} зависят от Θ_A^* и Θ_B^* . Однако, как следует из результатов работы [7], в первом приближении такой зависимостью, по крайней мере в отдельных случаях, можно пренебречь. Поэтому для достижения большой наглядности в дальнейших расчетах k_A , k_B , τ_{AB} и τ_{BA} рассматриваются как постоянные.

Для Θ_A^* из системы (5) и (6) с учетом (3) и (4) получим уравнение

$$\frac{d\Theta_A^*}{dt} = -\Theta_A^* \left(\frac{k_A J_A}{N_{A0}} + \frac{k_B J_B}{N_{B0}} + \frac{1}{\tau_{AB}} + \frac{1}{\tau_{BA}} \right) + \frac{k_A J_A}{N_{A0}} + \frac{1}{\tau_{BA}}, \quad (7)$$

решение которого выражается следующим образом:

$$\Theta_A^*(t) = a + C_1 \exp(-t/t_0). \quad (8)$$

В (8) применены обозначения

$$a = \frac{k_A J_A / N_{A0} + 1 / \tau_{BA}}{k_A J_A / N_{A0} + k_B J_B / N_{B0} + 1 / \tau_{AB} + 1 / \tau_{BA}}, \quad (9)$$

$$\frac{1}{t_0} = \frac{k_A J_A}{N_{A0}} + \frac{k_B J_B}{N_{B0}} + \frac{1}{\tau_{AB}} + \frac{1}{\tau_{BA}}, \quad (10)$$

где C_1 - постоянная интегрирования, которая определяется из начальных условий для $\Theta_A^*(t)$. В общем случае

$$C_1 = \Theta_A^*(0) - a. \quad (11)$$

Исходя из соотношения (3) не трудно получить

$$\Theta_B^*(t) = 1 - a - C_1 \exp(-t/t_0). \quad (12)$$

Дальнейшее сводится к решению уравнений (5) и (6), применяя уже имеющиеся зависимости $\Theta_A^*(t)$ и $\Theta_B^*(t)$. Используя начальные условия для Θ_A и Θ_B , а также (9), результаты интегрирования можно привести к виду:

$$\Delta\Theta_A(t) = t_0 \left(\frac{k_A J_A}{N_{A0}} \cdot \frac{k_B J_B}{N_{B0}} - \frac{1}{\tau_{AB} \tau_{BA}} \right) t - C_1 t_0 \left(\frac{k_A J_A}{N_{A0}} - \frac{1}{\tau_{AB}} \right) \left[1 - \exp(-t/t_0) \right], \quad (13)$$

$$\Delta\Theta_B(t) = t_0 \left(\frac{k_A J_A}{N_{A0}} \cdot \frac{k_B J_B}{N_{B0}} - \frac{1}{\tau_{AB} \tau_{BA}} \right) t + C_1 t_0 \left(\frac{k_B J_B}{N_{B0}} + \frac{1}{\tau_{BA}} \right) \left[1 - \exp(-t/t_0) \right], \quad (14)$$

где

$$\Delta\Theta_A(t) = \Theta_A(t) - \Theta_A(0), \quad (15)$$

и

$$\Delta\Theta_B(t) = \Theta_B(t) - \Theta_B(0). \quad (16)$$

Как видно из (13) и (14), временные зависимости толщины слоя задаются двумя слагаемыми - экспоненциальным, характеризующим переходные процессы, и линейным. Не трудно заметить, что при $\Theta_A^* = a$ экспоненциальный член равняется нулю и толщина пленки является линейной функцией от времени. Линейный член в уравнениях (13) и (14), характеризующий стационарный процесс, в свою очередь, состоит из положительного и отрицательного слагаемых. Обратим внимание на то, что первое из них отличается от нуля лишь тогда, когда нарушены условия ПАЭ, т.е. оба исходные вещества одновременно попадают на поверхность пленки. В противном случае оно равно нулю и линейный член в целом - отрицателен. Следовательно, в стационарном режиме ПАЭ возможно только уменьшение толщины пленки. Её увеличение же может быть осуществлено только за счет переходных процессов.

Можно показать, что при

$$J_A J_B = 0,$$

зависимость $\Delta\Theta_A(t)$ имеет максимум в точке (t_{\max} , $\Delta\Theta_{A, \max}$), где

$$t_{max} = t_0 \ln \left[- \frac{C_1 \tau_{AB} \tau_{BA}}{t_0} \left(\frac{k_A J_A}{N_{A0}} + \frac{1}{\tau_{AB}} \right) \right], \quad (18)$$

$$\Delta \Theta_{A,max} = - \frac{t_0^2}{\tau_{AB} \tau_{BA}} \left\{ 1 + \ln \left[- \frac{C_1 \tau_{AB} \tau_{BA}}{t_0} \left(\frac{k_A J_A}{N_{A0}} + \frac{1}{\tau_{AB}} \right) \right] \right\} - C_1 t_0 \left(\frac{k_A J_A}{N_{A0}} + \frac{1}{\tau_{AB}} \right), \quad (19)$$

если выполняется

$$C_1 = \left[- \frac{\tau_{AB} \tau_{BA}}{t_0} \left(\frac{k_A J_A}{N_{A0}} + \frac{1}{\tau_{AB}} \right) \right]^{-1}. \quad (20)$$

Последнее неравенство является тем условием, без выполнения которого нестационарный процесс, приводящий к приросту толщины пленки, не превосходит стационарный, вызывающий её убывание.

В качестве иллюстраций на рис. 1 и 2 приведены зависимости $\Delta \Theta_A$ и Θ_A^* от безразмерных параметров t/τ и t/t_0 , а на рис. 3 - зависимость t_{max}/τ и $\Delta \Theta_{A,max}$ от приведенного к $1/\tau$ потока исходного вещества $\tau k_A J_A / N_{A0}$.

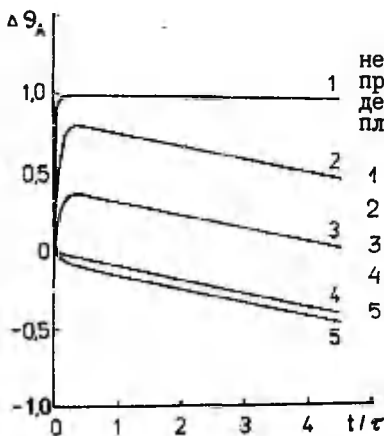


Рис. 1.

Зависимость изменения заполнения атомных слоев $\Delta \Theta_A$ от приведенного времени взаимодействия исходного вещества с пленкой при $\tau_{AB} = \tau_{BA} = \tau$

- 1 - $\tau k_A J_A / N_{A0} = 100$, $\Theta_A^*(0) = 0$,
- 2 - $\tau k_A J_A / N_{A0} = 10$, $\Theta_A^*(0) = 0$,
- 3 - $\tau k_A J_A / N_{A0} = 10$, $\Theta_A^*(0) = 0,5$,
- 4 - $\tau k_A J_A / N_{A0} = 10$, $\Theta_A^*(0) = 0,9$,
- 5 - $\tau k_A J_A / N_{A0} = 10$, $\Theta_A^*(0) = 1,0$

Fig. 1.

Increment of the atomic layer filling factor $\Delta \Theta_A$ against the time of interaction between the constituent element and the film surface t/τ at $\tau_{AB} = \tau_{BA} = \tau$.

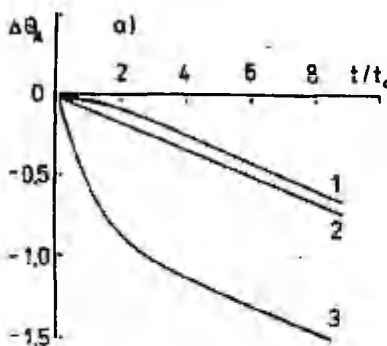


Рис. 2.

Зависимость изменения заполнения атомных слоев $\Delta\Theta_A$ (а) и коэффициента заполнения поверхности Θ_A^* (б) от приведенного времени t/t_0 при $J_A = J_B = 0$ и $\tau_{BA}/\tau_{AB} = 10$

1- $\Theta_A^*(0) = 0$,

2- $\Theta_A^*(0) = \tau_{AB}/(\tau_{AB} + \tau_{BA}) = 0,09$,

3- $\Theta_A^*(0) = 1$

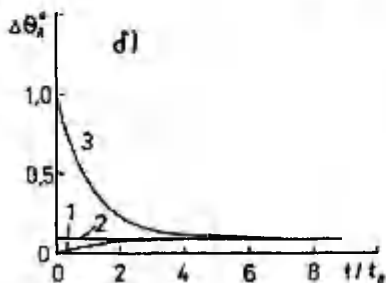


Fig. 2.

Increment of the atomic layer filling factor $\Delta\Theta_A$ (a) and the surface coverage factor Θ_A^* (б) against the time at $J_A = J_B = 0$ and $\tau_{BA}/\tau_{AB} = 10$.

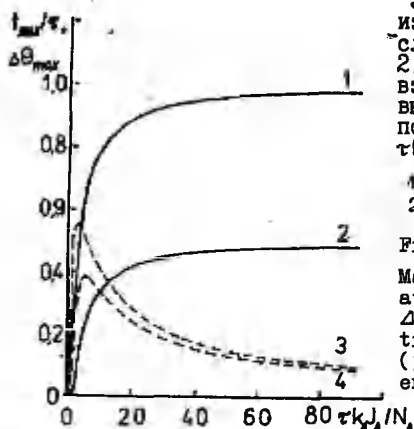


Рис. 3.

Зависимость максимального изменения заполнения атомных слоев $\Delta\Theta_{A,max}$ (кривые 1 и 2) и оптимального времени взаимодействия t_{max}/τ (кривые 3 и 4) от относительного потока исходного вещества $\tau k_A J_A / N_{A0}$ при $\tau_{AB} = \tau_{BA} = \tau$

1, 3- $\Theta_A^*(0) = 0$,

2, 4- $\Theta_A^*(0) = 0,5$

Fig. 3.

Maximum increment of the atomic layer filling factor $\Delta\Theta_{A,max}$ (1, 2) and the optimum interaction time t_{max}/τ (3, 4) against the constituent element flux at

$$\tau_{AB} = \tau_{BA} = \tau.$$

Из рис. 1-3 видно, что для обеспечения $\Delta \Theta_A$, близкой к 1, значение $k_A J_A / N_{A0}$ должно существенно превышать скорость десорбции $1/\tau$. Характерно также, что согласно данной модели заметная диссоциация наблюдается не только при $J_A = J_B = 0$, но и при $\tau k_A J_A / N_{A0} \gg 1$. Кроме того, $\Delta \Theta_A$ сильно зависит от $\Delta \Theta_A^*(0)$. Отсюда следует, что для окончательного определения скорости образования пленки необходимо самосогласованно решать систему уравнений (5) и (6) с учетом поэтапно изменяющихся начальных условий, а также длительностей этапов взаимодействия исходных веществ с подложкой и этапов удаления излишек исходных веществ.

Поскольку проведение таких расчетов выходит за рамки настоящей работы, они будут излагаться в отдельной публикации.

Несмотря на отсутствие подробных численных расчетов из вышеизложенного можно сделать целый ряд немаловажных выводов.

Как следовало ожидать, были получены доказательства о неравновесности процесса ПАЭ. Более того, оказалось, что, при оптимальном (с точки зрения заполнения атомных слоев) выборе условий выращивания, недопустим стационарный режим. Эти результаты вполне закономерны и согласуются с общими соображениями [10], на основе которых бинарное соединение не может быть в равновесии с потоком лишь одного его составляющего. Однако, как показал проведенный анализ, такого равновесия, в отличие от положений работы [10], не может существовать и для одной подрешетки соединения, поскольку подрешетки взаимосвязаны.

Поэтому применение традиционного термодинамического подхода для описания процесса ПАЭ вряд ли можно считать корректным. Более разумным, по-видимому, является путь, предложенный в настоящей работе, дополненный, аналогично с [7], представлением параметров k_A , k_B , τ_{AB} и τ_{BA} через соответствующие энергии активации. В то же время вне сомнения находится необходимость дальнейшего детального исследования зависимости этих параметров от состояния поверхности пленки. Это дает возможность не только для оценки пределов применимости использованных в работе допущений, но и для введения требуемых поправок.

В заключение автор выражает благодарность Х. Сиймон и Ю. Лембра за полезные замечания.

Литература

1. Кольцов С.И., Алесковский В.Б. Изучение взаимодействия четыреххлористого титана с силикагелем // ЖИХ. 1967. Т.40. №4. С.907.
2. Кольцов С.И., Свешникова Г.В., Алесковский В.Б. Изучение взаимодействия четыреххлористого титана с кремнием // Изв. вузов: Хим и хим. технология. 1969. Т.12. №5. С.562-564.
3. Свешникова Г.В., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. Синтез слоя двуоксида кремния заданной толщины на поверхности кремния методом молекулярного наслаивания // ЖИХ. 1970. Т.43. №5. С.1150-1152.
4. Pessa M., Jylhä O., Herman M.A. Atomic layer epitaxy of CdTe on the polar (111) A and (111) B surfaces of CdTe substrates // J. Cryst. Growth. 1984. V.67. N.2. P.255-260.
5. Herman M.A., Vulli M., Pessa M. Surface morphology of CdTe (111) substrates by atomic layer epitaxy // J. cryst. growth. 1985. V.73. N.2. P.403-406.
6. Herman M.A., Jylhä O., Pessa M. Growth mechanism on atomic layer epitaxy. I // Cryst. Res. Technol. 1986. V.21. N.7. P.841-851.
7. Yao T., Takeda I. Intensity variations of reflection high-energy electron diffraction during atomic layer epitaxial growth and sublimation of Zn chalcogenides // J. Cryst. Growth. 1987. V.81. N.1-4. P.43-48.
8. Митников В.А., Ежовский Ю.К. Особенности роста пленок селенида цинка из атомно-молекулярных пучков // ЖИХ. 1987. Т.60. №6. С.1225-1227.
9. Huvärinen J., Sonninen M., Törnquist R. Mass spectrometry study of ZnS atomic layer epitaxy process // J. Cryst. Growth. 1988. V.86. N.1-4. P.695-699.
10. Маслов В.Н., Мударов М.Б., Жукова Л.А., Овчаренко В.М., Мончар Г.А., Мончар И.А. Термодинамические и кинетические особенности выращивания пленок $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ методом послойной хемисорбции // Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск, 1988. С.89-96.

ON THE KINETICS OF FILM FORMATION
IN ATOMIC LAYER EPITAXY

J. Aarik

S u m m a r y

A simple model of binary compound formation in the atomic layer epitaxy has been developed. Using the rate equations and assuming the dependence of sticking probability and desorption time of chemisorbed particles on surface coverage factor to be negligible the formulae for calculation of the increment of the atomic layer filling factor have been deduced. These formulae demonstrate that in stationary conditions the film thickness decreases. Thus, the layer growth is possible only due to the transient processes. The optimum constituent element flux duration and the maximum increment of the atomic layer filling factor as the function of the constituent element beam intensity have been calculated.

МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ПОСЛОЙНОЙ АТОМНОЙ ЭПИТАКСИИ

Д.Я. Лембра, Х.В. Сиймон

Моделирован процесс роста пленки бинарного соединения при методе послойной атомной эпитаксии. Предложен способ определения степени заполнения монослоя в цикле, исходя из скоростей адсорбции и десорбции компонентов пленки.

В статье [1] была описана модель роста пленки бинарного соединения АВ. Были найдены формулы для вычисления изменения во времени числа атомов А и В на поверхности пленки в случае, когда источник одного элемента открыт, т.е. поток атомов одного элемента (А) — конечное число, а поток атомов другого элемента (В) равняется нулю. Целью настоящей работы является описание процесса роста пленки при послойной атомной эпитаксии, используя эти формулы.

Предположим, что атомы компонентов соединения АВ адсорбируются только на "своих местах", т.е. присоединяются только к атомам другого типа. Скорости адсорбции компонентов А и В на одно место адсорбции обозначим через ν'_A и ν'_B соответственно. Скорости десорбции атомов А и В с одного места адсорбции обозначим через λ'_A и λ'_B . Характер этих величин описывается, например, в [2, 3]. Скорости адсорбции ν зависят от величин потоков компонентов, от температуры подложки и от энергии активации хемосорбции. Скорости десорбции λ зависят от температуры подложки, от энергии связи атомов и от высоты активационного барьера хемосорбции. Во многих работах по численному моделированию роста пленки, например, в [4, 5], связывают ν' и λ' с местом падения атома, что определяет число связей этого атома. В настоящей работе природа величин ν'_A , ν'_B , λ'_A и λ'_B рассматриваться не будет. Поэтому мы считаем эти величины относительными. Единицей нами выбрана сумма скоростей десорбции. Под названием скоростей десорбции атомов А и В, λ'_A и λ'_B и под названием скоростей адсорбции атомов А и В, ν'_A и ν'_B соответственно понимаем величины

$$\left. \begin{aligned} \lambda_A &= \frac{\lambda_A'}{\lambda_A' + \lambda_B'} & \lambda_B &= \frac{\lambda_B'}{\lambda_A' + \lambda_B'} \\ \nu_A &= \frac{\nu_A'}{\lambda_A' + \lambda_B'} & \nu_B &= \frac{\nu_B'}{\lambda_A' + \lambda_B'} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Отсюда видно, что

$$\lambda_A + \lambda_B = 1. \quad (2)$$

Используем и относительное время t , которое равняется реальному времени, умноженному на величину $\lambda_A' + \lambda_B'$.

Числа атомов A и B в пленке, деленные на числа их мест в монослое, обозначим через φ_A и φ_B соответственно. Их изменения выражаются по [1] формулами

$$\left. \begin{aligned} \Delta \varphi_A &= -\frac{\lambda_A \lambda_B}{\lambda} t - \left[\Theta_A - \frac{\nu_A + \lambda_B}{\lambda} \right] \frac{\nu_A + \lambda_A}{\lambda} \left[1 - \exp(-\lambda t) \right] \\ \Delta \varphi_B &= -\frac{\lambda_A \lambda_B}{\lambda} t + \left[\Theta_A - \frac{\nu_A + \lambda_B}{\lambda} \right] \frac{\nu_B + \lambda_B}{\lambda} \left[1 - \exp(-\lambda t) \right] \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где

$$\lambda = \nu_A + \nu_B + \lambda_A + \lambda_B \quad (4)$$

и Θ_A - начальная степень заполнения мест компонента A в верхнем слое.

Используем (3) для моделирования процесса послойной атомной эпитаксии. В этом случае пленка растет циклично и каждый цикл состоит из четырех этапов. На первом этапе открыт только источник компонента A пленки, на третьем этапе открыт только источник компонента B , на втором и четвертом этапах оба источника закрыты. При постоянной температуре подложки изменения скоростей адсорбции определяются изменениями потоков компонентов A и B . На втором и четвертом этапах потоки A и B , соответственно, уменьшаются приблизительно экспоненциально, как определено в [6]. Решения (3) уравнений изменения числа атомов в пленке получены в предположении постоянства потоков. Поэтому введем упрощение, по которому скорости адсорбции изменяются прямоугольным образом:

на первом этапе $\nu_A = \text{const} \neq 0, \nu_B = 0$;

на втором этапе $\nu_A = \nu_B = 0$;

на третьем этапе $\nu_A = 0, \nu_B = \text{const} \neq 0$;

на четвертом этапе $v_A = v_B = 0$.

Выбирая отношение скоростей десорбции компонентов А и В, скорости адсорбции в открытых положениях источников и времена этапов цикла t_i ($i = 1, 2, 3, 4$), вычислим изменения Δx_A и Δx_B к концу каждого этапа. Для первого этапа первого цикла выбираем $\Theta_A = 0,5$. В конце каждого этапа вычислим новую величину

$$\Theta_A = x_A - x_B,$$

которая будет начальным условием на следующем этапе. Эту процедуру продолжаем со следующими номерами цикла. Таким образом моделируем рост пленки.

При увеличении числа циклов величина Θ_A для определенного этапа приближается к некоторой постоянной. Вычисления показывают, что Θ_A определенного этапа быстро (несколькими циклами) сходится. В то же время изменения Δx определенного этапа различных циклов не отличаются друг от друга. Тогда можно вычислить изменение числа слоев (< 1) в одном цикле путем суммирования соответствующих изменений каждого этапа одного цикла.

Величину x можно определить из эксперимента, если измерить толщину пленки, полученной методом послойной атомной эпитаксии, и делить ее на число циклов и на расстояние между слоями, которое определяется из кристаллической структуры пленки. Если мы знаем, какая часть одного слоя заполняется в одном цикле, тогда можно оценить также отношения между скоростями адсорбции и десорбции.

В качестве иллюстрации вычислений рассмотрим рис. 1-4.

Схема изменения толщины пленки во времени для некоторых величин параметров изображается на рис. 1. Времена первого и третьего этапов выбраны таким образом, чтобы они были близки к временам максимального заполнения в случае открытия одного источника. Поскольку нас интересует только изменение количеств компонентов на этапах, мы соединяем точки, соответствующие началам этапов, прямыми линиями. Изменения количеств компонентов во времени на одном этапе описывают формулы (3); эта зависимость изображена также на рис. 1 и 2 статьи [1]. Если соединить точки определенного этапа разных циклов, получим прямую линию, наклон которой определяет скорость роста.

Рис. 2 иллюстрирует изменение степени заполнения верхнего слоя компонентом А пленки.

На рис. 3 изображается зависимость скорости роста от

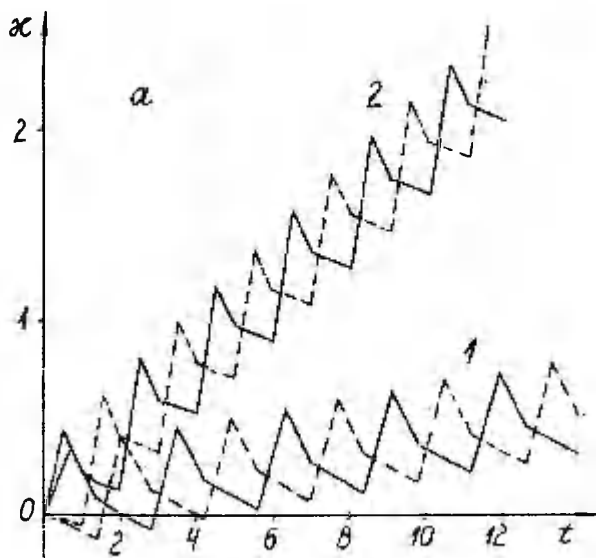


Рис. 1а. Схема изменения толщины пленки во времени. Точки, отвечающие началам этапов, соединены прямыми линиями.

————— - изменение количества компонента А

- - - - - изменение количества компонента В

$\lambda_A = 0,5$; 1 - $\nu_A = \nu_B = 5$; 2 - $\nu_A = \nu_B = 10$.

Fig. 1a. Scheme of the time-dependence of the thickness of the layer. The spots corresponding to the starting points of each part of the cycle are connected with straight lines.

————— - variation of x relative to the component A

- - - - - variation of x relative to the component B

$\lambda_A = 0.5$; $\lambda_B = 0.5$. 1 - $\nu_A = \nu_B = 5$; 2 - $\nu_A = \nu_B = 10$.

λ_A , λ_B - the desorption rates of the components A and B, respectively, of the binary compound AB.

ν_A , ν_B - the adsorption rates of the components A and B, respectively.

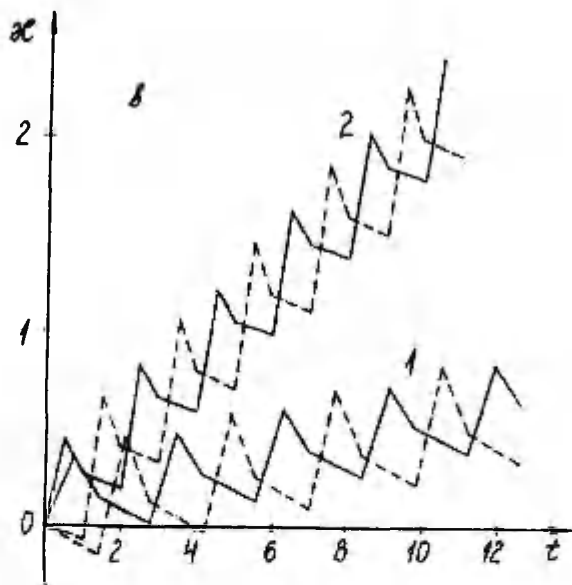


Рис. 1б. Схема изменения толщины пленки во времени. Точки, отвечающие началам этапов, соединены прямыми линиями.

————— - изменение количества компонента А

- - - - - изменение количества компонента В

$\lambda_A = 0,35$. 1 - $\nu_A = \nu_B = 5$; 2 - $\nu_A = \nu_B = 10$.

Fig. 1b. Scheme of the time-dependence of the thickness of the layer. The spots corresponding to the starting points of each part of the cycle are connected with straight lines.

————— - variation of x relative to the component A

- - - - - variation of x relative to the component B

$\lambda_A = 0.35$; $\lambda_B = 0.65$.

1 - $\nu_A = \nu_B = 5$; 2 - $\nu_A = \nu_B = 10$.

λ_A , λ_B - the desorption rates of the components A and B, respectively, of the binary compound AB.

ν_A , ν_B - the adsorption rates of the components A and B, respectively.

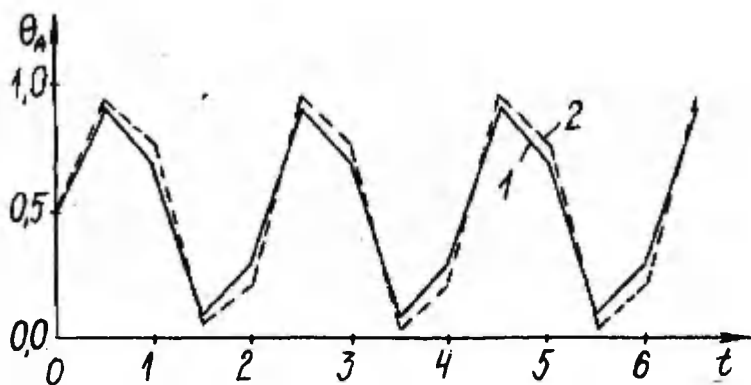


Рис. 2. Изменение степени заполнения верхнего слоя первым компонентом пленки. Точки, отвечающие началам каждого этапа, соединены прямыми линиями. $\lambda_A = 0,5$.

1 - $\nu_A = \nu_B = 5$; 2 - $\nu_A = \nu_B = 10$

Fig. 2. Coverage of the layer by the component A of the compound. The spots corresponding to the starting points of each part of the cycle are connected with straight lines. $\lambda_A = \lambda_B = 0.5$.

1 - $\nu_A = \nu_B = 5$; 2 - $\nu_A = \nu_B = 10$.

Δαε в цикле

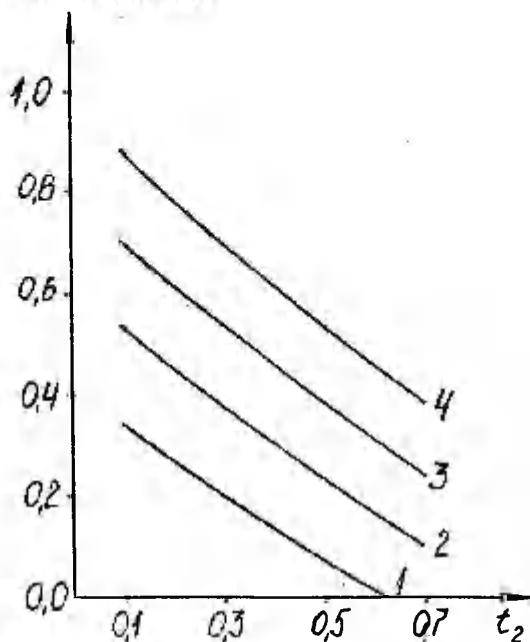


Рис. 3. Зависимость скорости роста от времени второго этапа, которое равняется времени четвертого этапа. $\lambda_A = 0,5$.

- 1 - $\nu_A = \nu_B = 3$; $t_1 = t_2 = 0,7$;
 2 - $\nu_A = \nu_B = 5$; $t_1 = t_2 = 0,7$;
 3 - $\nu_A = \nu_B = 10$; $t_1 = t_2 = 0,5$;
 4 - $\nu_A = \nu_B = 100$; $t_1 = t_2 = 0,3$.

Fig. 3. Dependence of the growth rate on the duration $t_2 = t_4$ of the purge time of the cycle. t_1, t_2 - the durations of the pulses. $\lambda_A = \lambda_B = 0.5$.

- 1 - $\nu_A = \nu_B = 3$; $t_1 = t_2 = 0,7$;
 2 - $\nu_A = \nu_B = 5$; $t_1 = t_2 = 0,7$;
 3 - $\nu_A = \nu_B = 10$; $t_1 = t_2 = 0,5$;
 4 - $\nu_A = \nu_B = 100$; $t_1 = t_2 = 0,3$.

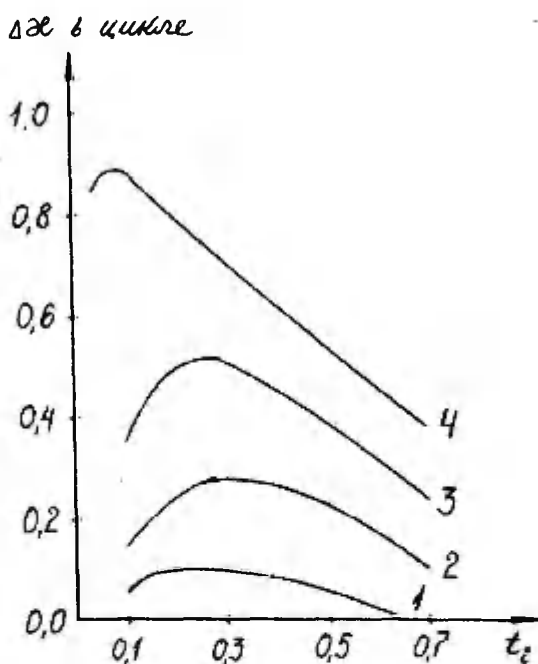


Рис. 4. Зависимость скорости роста пленки от времени этапа, если все этапы имеют одинаковую продолжительность.

$(t_1 = t_2 = t_3 = t_4)$. $\lambda_A = 0,5$.

1 - $v_A = v_B = 3$; 2 - $v_A = v_B = 5$;

3 - $v_A = v_B = 10$; 4 - $v_A = v_B = 100$.

Fig. 4. Dependence of the growth rate of the layer on the duration of the cycle in the case of equivalence of all parts of the cycle ($t_1 = t_2 = t_3 = t_4$).
 $\lambda_A = 0.5$.

1 - $v_A = v_B = 3$; 2 - $v_A = v_B = 5$;

3 - $v_A = v_B = 10$; 4 - $v_A = v_B = 100$.

времени второго и четвертого этапов, которые выбраны равными. С увеличением этого времени рост уменьшается.

Рис. 4 характеризует зависимость скорости роста пленки от времени цикла, если все этапы имеют одинаковую продолжительность.

В заключение подчеркнем, что предложенная здесь теория характеризует рост пленки методом послойной атомной эпитаксии как в случае использования источниками элементов соединения пленки (испарение элементарных веществ), так и в случае, когда пленка растет из соединений ее компонентов. Скорости адсорбции и десорбции определяются характером поверхностных реакций в обоих случаях.

Литература

1. Аарик Я.А. О кинетике образовании пленки при послойной атомной эпитаксии // Наст. сб. с. 89-97.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979. 568 с.
3. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М., 1987. 432 с.
4. Александров Л.Н. Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок. Новосибирск, 1985. 224 с.
5. Александров Л.Н. Изучение кинетики роста при гомоэпитаксии полупроводниковых пленок методом моделирования на ЭЦВМ // Синтез и рост совершенных кристаллов и пленок полупроводников. Новосибирск, 1981. С.8-15.
6. Yao T., Takeda T. Intensity variations of reflection highenergy electron diffraction during atomic layer epitaxial growth and sublimation of Zn chalcogenides // J. Cryst. Growth. 1987. V.81. N.1-4. P.43-48.

A MODEL OF THE ATOMIC LAYER EPITAXY KINETICS

J. Lembra, H. Simon

S u m m a r y

The growth process of a layer in the atomic layer epitaxy method has been simulated. The rectangular shape time-dependence of the adsorption rates of the components of the binary compound has been assumed. A method, based on the values of the adsorption and desorption rates of the components, to determine the coverage degree of a monolayer in a cycle has been suggested. The variations of the values of the different components of the layer during one cycle have been investigated. The growth rates per cycle in the case of some values of the adsorption and desorption rates have been calculated.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПЛЕНКИ СУЛЬФИДА ЦИНКА МЕТОДОМ ЭПИТАКСИИ АТОМНЫХ СЛОЕВ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ ЦИНКА И СЕРЫ

Д.Я. Лембра, Х.В. Сиймон

Изучается возникновение пленки при испарении цинка и серы методом молекулярных пучков и эпитаксии атомных слоев. Оцениваются температуры источников и определяется время заполнения монослоя.

Метод изготовления пленок эпитаксией атомных слоев, принципы которого были даны в работах Алесковского [1, 2] и патентах Сунтола и др. [3, 4, 5], позволяет получить равномерные по толщине пленки, улучшить контроль стехиометрии получаемого соединения и повышать его химическую стабильность.

Метод эпитаксии атомных слоев (ЭАС) может быть использован при разных устройствах. В [3, 4, 5] описаны устройства специальных вакуумных камер, в которых производят рост пленок. В [6, 7] рост происходит методом химического осаждения с использованием инертного несущего разделяющего газа. Методом ЭАС можно изготавливать пленки из химических элементов соединений этой пленки [3, 4, 5], а также из химических соединений [3, 4, 6, 7].

В [3] указано, что метод ЭАС можно соединить с методом испарения молекулярных пучков. В связи с этим в настоящей статье мы рассматриваем теоретически возможность изготовления пленок методом молекулярных пучков и ЭАС, причем испарение происходит из химических элементов соединения пленки. Целью работы является нахождение связи между параметрами процесса возникновения пленки — температурой подложки, температурами источников, геометрическими параметрами вакуумной системы и временем заполнения монослоя.

Схема вычислений

Изучаем получение пленки типа АВ, где А и В обозначают соответствующие химические элементы. Начнем рассмотрение с состояния, когда поверхность пленки заполнена монослоем атомов В, где имеется S атомных мест. S мест имеется также в следующем слое атомов А, где из них заполнены S_1 мест. Число свободных мест в верхнем слое $S_0 = S - S_1$. Степень запол-

нения верхнего слоя определяем как $\Theta = S_1/S$. Найдем зависимость заполнения слоя от времени испарения $\Theta = \Theta(t)$, учитывая адсорбцию атомов при температуре подложки T .

Число атомов, десорбирующихся с подложки в единицу времени, согласно [8, с. 440, 519], равно $k_1 S_1$, где

$$k_1 = \frac{1}{\tau_0} e^{-E/RT} \alpha_1. \quad (1)$$

$$\alpha_1 = \sum_n n e^{-E_0^{(n)}/RT} \quad (2)$$

Здесь τ_0 - частота колебаний атомов поверхности, E - энергия связи атома с поверхностью и R - универсальная газовая постоянная. Сумма учитывает разные молекулы элемента A , $E_0^{(n)}$ обозначает энергию активации хемосорбции соответствующей молекулы A_n .

Число атомов, адсорбирующихся на поверхность в единицу времени при существовании активационного барьера хемосорбции по [8, с. 440, 517] равно $k_2 P S_0$, где в нашем случае

$$k_2 P = \frac{N_A \zeta^0}{\sqrt{2\pi} MRT} \alpha_2, \quad (3)$$

$$\alpha_2 = \sum \frac{1}{\sqrt{n}} P_n e^{-E_0^{(n)}/RT} \quad (4)$$

Здесь N_A - число Авогадро, ζ^0 - площадь одного атомного места на поверхности пленки, M - атомная масса элемента A и P_n - парциальное давление n -го компонента на поверхности пленки. Здесь учитывается, что поток частиц, выходящих из источника, состоит из разных молекул A_n .

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{k_2 P (S - S_1) - k_1 S_1}{S} = k_2 P - (k_2 P + k_1) \Theta. \quad (5)$$

Обозначим

$$a = \frac{N_A \zeta^0}{\sqrt{2\pi} MRT} \alpha_2, \quad (6)$$

$$b = a + \frac{1}{\tau_0} e^{-E/RT} \alpha_1 \quad (7)$$

и получим из (5), (1) и (3)

$$\frac{d\Theta}{dt} = a - b\Theta.$$

Решение этого уравнения дает в момент времени t для степени заполнения слоя

$$\Theta = \frac{a}{b} (1 - e^{-bt}). \quad (8)$$

Отсюда можно найти максимальную степень заполнения слоя

$$\Theta_0 = \frac{a}{b}. \quad (9)$$

Схема вакуумной системы изображается на рис. 1.

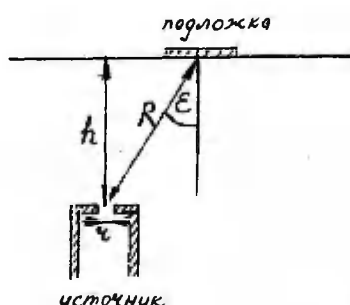


Рис. 1. Схема установки.

Fig. 1. Scheme of the device.

Источник, поверхность которого параллельна к поверхности подложки, расположен на расстоянии h от последней. Предположим, что расстояние R от центра источника до центра подложки намного больше, чем радиус источника r и размеры пленки. Угол падения молекулярного (или атомного) пучка на подложку обозначим через ϵ .

Давление P_n на поверхности пленки, которое содержится в формуле (4), возникает из-за столкновений молекул A_n с поверхностью и выражается следующим образом:

$$P_n = \frac{nM}{N_A} v_{n\perp} \Gamma_n, \quad (10)$$

где $v_{n\perp}$ обозначает перпендикулярный к поверхности компонент средней скорости молекулы A_n , а Γ_n есть число молекул A_n , падающих на единицу площади подложки в единицу времени.

Выразим величину Γ_n через число молекул A_n , выходящих с единицы площади поверхности источника в единицу времени $\Gamma_{он}$. В случае распределения молекул, выходящих из источника, по косинусоидальному закону

$$\Gamma_n = \Gamma_{он} \frac{r^2}{h^2} \cos^4 \varepsilon. \quad (II)$$

Например, согласно [8], $\Gamma_{он}$ выражается по формуле

$$\Gamma_{он} = \frac{p_n^* N_A}{\sqrt{2\pi n M R T_A}}, \quad (I2)$$

где T_A - температура источника элемента A и p_n^* - равновесное давление пара молекул A_n при температуре T_A . Средняя скорость молекулы A_n есть $v_n = (\frac{8RT_A}{\pi n M})^{1/2}$. Учитывая, что $v_{n\perp} = v \cos \varepsilon$, получим из (I0), (II) и (I2).

$$P_n = \frac{2}{\pi} \frac{r^2}{h^2} \cos^5 \varepsilon p_n^*.$$

Теперь из (4) следует

$$\alpha_2 = \frac{2}{\pi} \frac{r^2}{h^2} \cos^5 \varepsilon \sum_n \frac{1}{v_n} p_n^* e^{-E_0^{(n)}/RT}. \quad (I3)$$

Упрощенная модель

В дальнейшем проведем расчеты в случае испарения сульфида цинка. Оценим суммы, входящие в формулы (2) и (3). Поток цинка, выходящий из источника, состоит из одноатомных молекул. Поэтому в суммах остается только первое слагаемое. Предполагая, что активационный барьер хемосорбции отсутствует, получим из (2) и (I3) для цинка

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= 1 \\ \alpha_2 &= \frac{2}{\pi} \frac{r^2}{h^2} \cos^5 \varepsilon p^* \end{aligned} \right\}. \quad (I4)$$

В случае серы поток состоит из молекул S , S_2 , S_4 , S_6 и

Предположим, что из молекул, падающих на подложку, атомы способны реагировать с поверхностью по одному. Поверхность пленки влияет на молекулу так, что она может диссоциироваться, и после диссоциации некоторые атомы данной молекулы присоединяются к поверхности, а остальная часть покидает поверхность. Каждая молекула имеет определенное число способов диссоциации, причем в действительности для каждого способа свойственна своя энергия диссоциации. Соответствующие энергии для молекул серы можно найти, например, из [9]. Сравнение наших расчетов с экспериментами показывает, что в качестве энергии активации хемосорбции нельзя использовать энергию диссоциации; последняя является слишком большой.

Делаем следующие упрощения. Во-первых, в формуле (2) вместо $\sum_n n e^{-E_0^{(n)}} / RT$ возьмем единицу, что соответствует десорбции только одиноких атомов без активационного барьера хемосорбции. Во-вторых, в формуле (13) вместо $e^{-E_0^{(n)}} / RT$ возьмем соотношение C_n числа таких способов диссоциации молекулы S_n , при которых возникает по меньшей мере один одинокий атом, к числу всех способов диссоциации этой молекулы. Еще предположим, что из каждой диссоциированной молекулы может присоединиться к поверхности только один атом. Это предположение подходит при больших степенях заполнения слоя, когда свободные места адсорбции находятся далеко друг от друга. При малых степенях заполнения все освобожденные диссоциацией атомы могут легко реагировать с поверхностью. Но с другой стороны, по энергиям диссоциации серы можно сказать, что один одинокий атом возникает при диссоциации с большей вероятностью, чем несколько одиноких атомов.

Согласно приведенным соображениям, представим формулы (2) и (13) для серы в виде

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= 1 \\ \alpha_2 &= \frac{2}{\pi} \frac{n^2}{k^2} \cos^5 \varepsilon \sum_n \frac{1}{\sqrt{n}} n_n^* C_n \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

С точки зрения практики важно, чтобы процесс испарения не протекал слишком медленно. Из (8) следует, что степень заполнения Θ получается в течение времени

$$t = \frac{1}{b} \ln \frac{a}{a-b\Theta} \quad (16)$$

Определяем температуры источников, при которых заполне-

ние происходит в течение времени t_0 , подходящего по порядку величины для ЭАС. По формуле (16) порядок величины времени определяется величиной t . Согласно (7) величины a и t имеют в нашем случае одинаковый порядок, что позволяет оценить температуру источника из условия $\frac{1}{a} \approx t_0$. Учитывая (6), (14) и (15), получим для цинка

$$v^* \approx \frac{\pi \sqrt{\epsilon RMT}}{\sqrt{2} N_A \delta^0} \cdot \frac{h^2}{r^2 \cos^5 \epsilon} \cdot \frac{1}{t_0} \quad (17)$$

и для серы

$$\sum_n \frac{1}{\sqrt{n}} v_n^* C_n \approx \frac{\pi \sqrt{\pi RMT}}{\sqrt{2} N_A \delta^0} \cdot \frac{h^2}{r^2 \cos^5 \epsilon} \cdot \frac{1}{t_0} \quad (18)$$

Вычислим правые части этих равенств при температурах подложки 350, 400, 450, 500 и 550°C для $t_0 = 1$ с, $h = 20$ см и $r = 1$ мм. Учитываем результат статьи [10], что однородное распределение потока частиц можно получить на вращающейся подложке при $t_0 \epsilon = 1/\sqrt{2}$. Из этого условия найдем δ . Площадь δ^0 найдем для гексагональной структуры в плоскости (100), которая равна площади δ^0 для кубической структуры в плоскости (111). Используем постоянные решетки из [11]. Результаты вычисления представлены в табл. 1. Сравнивая эти величины с данными давления пара [12], получим для указанных выше температур подложки близкие друг к другу температуры источников. Выбираем для определенности $T_{2n} = 500^\circ\text{C}$, $T_s = 210^\circ\text{C}$.

При этих температурах определяем времена заполнения монослоя до степени Θ атомами цинка и серы в случае возникновения пленки с гексагональной структурой в направлении [100] (или для кубической структуры в направлении [111]). Оценивая скорости десорбции, предположим, что $\tau_0 = 10^{-13}$ с и в качестве энергии связи поверхностного атома возьмем половину энергии связи атома в кристалле, которую найдем по данным [13]: $E = 2,72 \cdot 10^5$ Дж/моль для гексагональной структуры. Результаты вычисления $\frac{1}{\tau_0} e^{-E/RT}$ представлены в табл. 2. Аналогичные расчеты показывают, что практически все атомы такого же рода, как атомы нижнего монослоя, десорбируют.

Учитывая, что величина a по порядку равна 1c^{-1} и сравнивая ее с таблицей 2, найдем по (7) $t \approx a$. В этом случае из формулы (9) вытекает, что максимальная степень заполнения монослоя $\Theta \approx 1$. Из формулы (16) при $t \approx a$ следует, что

$$t = \frac{1}{a} \ln \frac{1}{1-\Theta} \quad (19)$$

По этой формуле вычислим времена заполнения слоя до степени $\Theta = 0,90; 0,95$ и $0,99$. Давление пара найдем из [12]. Результаты представлены в табл. 3.

Вычислим еще времена испарения монослоя при температурах источников, близких к примерам патента [3]: $T_S = 130^\circ\text{C}$, $T_{Zn} = 400^\circ\text{C}$. Результаты вычисления представлены в табл. 4. Видно, что времена испарения намного больше, чем в стандартных устройствах для ЭАС. Это связано с ослаблением потока молекул пропорционально коэффициенту $(r^2/h^2)\cos^5\varepsilon$ при эпитаксии молекулярных пучков. Если опустить этот коэффициент, мы получим температуры источников и времена испарения, которые согласуются с данными [3, 4, 5].

В заключение можно сказать, что для изготовления пленок сульфида цинка из элементов можно соединить метод ЭАС с методом молекулярных пучков. Однако в этом случае надо использовать повышенные температуры источников или более длительные времена испарения по сравнению с обычным оборудованием метода ЭАС из элементов пленки [3, 4, 5].

Литература

1. Алесковский В.Б. Химическая сборка материалов // Вестник АН СССР // 1975. №6. С.48-52.
2. Алесковский В.Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л., 1976. 140 с.
3. Пат. США № 4058430.
4. Пат. Великобритании № I495987.
5. Авт. св. СССР № 810085.
6. Авт. св. СССР № I085510.
7. Пат. США № 4389973.
8. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979. 568 с.
9. Гурвич Л.В. и др. Энергия разрыва химических связей: Потенциалы ионизации и средство к электрону. М., 1974. 351 с.
10. Лембра Ю.А., Сиймон Х.В. Об одной разновидности установки вакуумного испарения в методе послойной атомной эпитаксии // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1988. В.830. С. 135-144.

- II. Морозова Н.К., Кузнецов В.А. Сульфид цинка: Получение и оптические свойства. М., 1987. 200 с.
- I2. Справочник химика. Т.1. Л., 1971. 1072 с.
13. Handbook of Chemistry and Physics: A ready-reference book of chemistry and physics / Ed. Weast R.C., Astle M.J. 61st ed. S.l., 1980. 2464 pp.

Таблица 1.

Значение логарифмов первых частей формул (17) и (18) для цинка и серы соответственно

	$\lg \left[\frac{\pi \sqrt{\pi R M T}}{\sqrt{2} N_A \sigma^0} \cdot \frac{w^2}{r^2 \cos^5 \varepsilon} \cdot \frac{1}{t_0} \right]$				
T, °C	350	400	450	500	550
ZnS	-0,10	-0,09	-0,07	-0,06	-0,04
S	-0,26	-0,24	-0,23	-0,21	-0,20

Таблица 2.

Величины $\frac{1}{\tau_0} e^{-E/RT}$, характеризующие скорость десорбции

T, °C	$\frac{1}{\tau_0} e^{-E/RT}, c^{-1}$
350	$1,6 \cdot 10^{-10}$
400	$8,0 \cdot 10^{-9}$
450	$2,3 \cdot 10^{-7}$
500	$4,3 \cdot 10^{-6}$
550	$5,6 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3.

Времена заполнения монослоя до степени Θ при температурах источников $T_{zn} = 500$ С, $T_s = 210$ С и разных температурах подложки

T, °C	t, c					
	$\Theta = 0,90$		$\Theta = 0,95$		$\Theta = 0,99$	
	zn	s	zn	s	zn	s
350	1,1	1,5	1,5	1,9	2,3	2,9
400	1,2	1,5	1,5	2,0	2,3	3,1
450	1,2	1,6	1,6	2,1	2,4	3,2
500	1,3	1,6	1,6	2,1	2,5	3,3
550	1,3	1,7	1,7	2,2	2,6	3,4

Таблица 4.

Времена заполнения монослоя до степени Θ при температурах источников $T_{zn} = 400$ °С, $T_s = 130$ °С

T, °C	t, c					
	$\Theta = 0,90$		$\Theta = 0,95$		$\Theta = 0,99$	
	zn	s	zn	s	zn	s
350	20	74	26	96	39	150
400	20	77	27	100	41	150
450	21	80	28	100	42	160
500	22	82	28	110	44	170
550	23	85	29	110	45	170

DEPOSITION OF ZnS FILMS FROM ZINC AND SULPHUR
SOURCES BY THE METHOD OF ATOMIC LAYER EPITAXY
AND MOLECULAR BEAMS

J. Lembra, H. Siimon

The growth of film in the case of evaporation of its chemical elements by the method of atomic layer epitaxy and molecular beams has been investigated. In the case of deposition of ZnS films the temperatures of the sources have been evaluated from the condition that the value of the evaporation time of one monolayer is in order of magnitude 1 s. Then the evaporation times have been calculated for various degrees of occupation and temperatures of the substrate in the cases of the temperatures of the sources determined from the above condition and the temperatures $T_{Zn} = 400^{\circ}\text{C}$, $T_S = 130^{\circ}\text{C}$ which were applied in the usual ALE method from layer's elements.

ДОПОЛНЕНИЕ К ТЕОРИИ ВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНКИ
ИЗ НЕСКОЛЬКИХ СИММЕТРИЧНО РАСПОЛОЖЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Д.Я. Лембра, Х.А. Тюрнпу

Приводится анализ распределения толщины пленки, в котором формула относительной толщины пленки разлагается в ряд по степеням расстояния от центра подложки.

В работе [1] изложены основы теории вакуумного нанесения пленки на неподвижную подложку из нескольких симметрично расположенных одинаковых косинусных источников с малой площадью. В настоящем сообщении мы преследуем цель более подробного изучения распределения толщины пленки в выше названном варианте технологии.

В [1] введена относительная толщина пленки $\delta = d/d_0$, где d_0 - толщина пленки в центре подложки, а d - толщина пленки на расстоянии $l = \varepsilon R$, где R - расстояние каждого источника от центра подложки. Относительная толщина пленки в точке с полярными координатами (ε, ν) (правило отсчета азимута ν см. в [1]) выражается формулой

$$\delta(\varepsilon, \nu) = \frac{1}{n} \sum_{k=0}^{n-1} g\left(\varepsilon, \nu - \frac{2\pi k}{n}\right), \quad (1)$$

где n - число источников, а функция $g(\varepsilon, \nu)$ определяется так

$$g(\varepsilon, \nu) = \frac{1 - \varepsilon \sin \varepsilon \cos \nu}{(1 + \varepsilon^2 + 2\varepsilon \sin \varepsilon \cos \nu)^2}, \quad (2)$$

где ε - угол наклона источника. Формула (1) действует при $\varepsilon < 1/\sin \varepsilon$.

Разложим, исходя из (2) функцию $g(\varepsilon, \nu)$ в ряд по степеням ε с точностью до шестой степени включительно. Подставляя это разложение в формулу (1), представим результат суммирования в форме

$$\delta(\varepsilon, \nu) = 1 + \sum_{j=1}^6 c_j \varepsilon^j. \quad (3)$$

Коэффициенты c_i определяются по следующим формулам:

$$c_1 = -3\delta_{n1} \Delta \cos \beta \quad (4)$$

$$\frac{c_2}{2} = (\delta_{n1} + \delta_{n2})(4\Delta^4 \cos^2 \beta - 1) + r_{n3}(2\Delta^6 - 1) \quad (5)$$

$$\frac{c_3}{10} = -\delta_{n1} \Delta \cos \beta (2\Delta^2 \cos^2 \beta - 1) + \frac{2}{3}\delta_{n3} \Delta^3 \cos^3 \beta \quad (6)$$

$$\begin{aligned} c_4 = & 2(\delta_{n1} + \delta_{n2})\Delta^2 \cos^2 \beta (4\Delta^2 \cos^4 \beta - 3) + \\ & + 3\delta_{n4} [6\Delta^4 (1 + \cos 4\beta) - 6\Delta^2 + 1] + \\ & + 3(\delta_{n3} + r_{n5})(6\Delta^4 - 6\Delta^2 + 1) \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{c_5}{7} = & -\delta_{n1} \Delta \cos \beta (16\Delta^4 \cos^4 \beta - 16\Delta^2 \cos^2 \beta + 3) - \\ & - \delta_{n3} \Delta^3 \left(\frac{5}{2} \Delta^2 \cos 3\beta - \frac{16}{3} \cos^3 \beta \right) - \delta_{n5} \Delta^5 \cos 5\beta \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{c_6}{4} = & (\delta_{n1} + \delta_{n2})(64\Delta^6 \cos^6 \beta - 80\Delta^4 \cos^4 \beta + \\ & + 24\Delta^2 \cos^2 \beta - 1) + \delta_{n3} [2\Delta^6 (10 + \cos 6\beta) - 30\Delta^4 + \\ & + 12\Delta^2 - 1] + \delta_{n4} \left[\Delta^6 \left(20 + \frac{3}{2} \cos 6\beta + \frac{45}{2} \cos 4\beta \right) - \right. \\ & - 10\Delta^4 (3 + \cos 4\beta) + 12\Delta^2 - 1 \left. \right] + \delta_{n5} [4\Delta^6 (5 + \\ & + 3 \cos 5\beta) - 30\Delta^4 + 12\Delta^2 - 1] + \delta_{n6} [2\Delta^6 (10 + \\ & + \cos 6\beta) - 30\Delta^4 + 12\Delta^2 - 1] + r_{n7} (20\Delta^6 - 30\Delta^4 + \\ & + 12\Delta^2 - 1). \end{aligned} \quad (9)$$

Исходя из формулы (2), угол наклона источника входит в теорию только в форме синуса. В связи с этим в формулах (4) - (9) введено обозначение

$$\lambda = \sin \varepsilon. \quad (10)$$

В формулах (4) - (9) δ_{nr} обозначает символ Кронекера. Путем использования этих символов образована вспомогательная величина

$$\psi_{nr} = \sum_{k=r}^{\infty} \delta_{nk}, \quad (11)$$

т.е. $\psi_{nr} = 0$, если $n < r$ и $\psi_{nr} = 1$, если $n \geq r$.

Получение пленки, однородной по азимуту, требует, чтобы зависимость величины δ от азимута была слабой. Если учесть разложение величины δ по степеням расстояния от центра подложки по формуле (3), то вблизи центра подложки однородность пленки будет обеспечена с тем большей точностью, чем большим является порядок разложения, в котором обнаруживается зависимость от азимута β . Сказанное иллюстрируется в таблице I. Результаты первого и второго столбцов таблицы, конечно, совпадают с результатами работы [1], в которой учитывали лишь линейный и квадратичные члены разложения величины δ . Пленка является тем более однородной, чем больше число рядом стоящих нулей в фиксированной строке таблицы I. Как видно из этой таблицы, с увеличением числа источников однородность пленки вблизи центра подложки постепенно увеличивается.

Интересно сравнить результаты с результатами другого метода получения однородных пленок, а именно метода вращающейся подложки. В работе [2] выведена следующая формула для нахождения относительной толщины пленки от одного источника на вращающейся подложке

$$\delta = \frac{1 + \varepsilon^2 \cos 2\varepsilon}{(1 + 2\varepsilon^2 \cos 2\varepsilon + \varepsilon^4)^{3/2}} \quad (12)$$

Разложим величину δ в ряд по степеням ε с принятой нами точностью. Получим

$$\begin{aligned} \delta = & 1 + 2\varepsilon^2(2\varepsilon^2 - 1) + 3\varepsilon^4(6\varepsilon^4 - 6\varepsilon^2 + 1) + \\ & + 4\varepsilon^6(20\varepsilon^6 - 20\varepsilon^4 + 12\varepsilon^2 - 1), \end{aligned} \quad (13)$$

где учтена также формула (10).

Для сравнения метода одинаковых симметрично расположенных источников при неподвижной подложке (сокращенно СНП) и одного источника при вращающейся подложке (ОВП) используем величину $|\delta - \bar{\delta}|$. Если сюда подставить величины δ и $\bar{\delta}$ соответственно из формул (3) и (13), то результат будет зависеть от азимута β и угла наклона источника ε . Поскольку ε является фиксированным параметром установки, то в дальнейшем для сравнения методов СНП и ОВП используем верхнюю границу величины $|\delta - \bar{\delta}|$, взятую по азимуту β . Результаты представлены в таблице 2. В качестве иллюстрации в эту таблицу включен также частный случай $\varepsilon = \pi/6$, близкий к значениям угла наклона, часто встречающегося в действующих установках метода эпитаксии молекулярных пучков.

Из таблицы 2 вытекает, что с увеличением числа источников при произвольном угле их наклона различие между результатами, полученными при использовании методов СНП и ОВП, быстро уменьшается. Как указано в [1] (это видно также из таблицы 2 настоящего сообщения), достаточно удовлетворительные результаты можно получить уже в случае трех источников ($n=3$). При большем числе источников совпадение улучшается. Например, при $n=6$ и $\varepsilon = \frac{\pi}{6}$ до относительных расстояний $\alpha \approx 0,5$ результаты методов СНП и ОВП различаются лишь на 0,2%.

Приведенные вычисления позволяют сделать вывод, что при условии выполнения косинусоидального закона метод нескольких симметрично расположенных источников обладает явной конкурентоспособностью по отношению к методу вращающейся подложки.

Литература

1. Лембра Д.Я., Селлиов Л.И. К теории вакуумного нанесения пленки из нескольких симметрично расположенных источников // Поверхность. 1987. № 9. С. 27-30.
2. Лембра Д.Я. К оценке неоднородности пленки в методе эпитаксии молекулярных пучков // Поверхность. 1985. № 9. С. 81-85.

Таблица 1.

Качественный характер степени однородности пленки по азмуту

$i \backslash j$	1	2	3	4	5	6
1	Р	Р	Р	Р	Р	Р
2	0	Р	0	Р	0	Р
3	0	0	Р	0	Р	Р
4	0	0	0	Р	0	Р
5	0	0	0	0	Р	Р
6	0	0	0	0	0	Р

i - число источников, j - порядок разложения величины δ по степеням расстояния

Таблица 2.

Сравнение распределения толщины пленки на неподвижной и вращающейся подложках

Верхняя граница величины $(\delta - \delta_1)$		при $\xi = \frac{\pi}{6}$
	при произвольном угле наклона источника ξ	
2	$4 \cdot 10^5 \text{ эв}^2 + 6 \cdot 10^5 \text{ эв}^2 (5 \cdot \xi^2 + 3) + 8 \cdot 10^5 \text{ эв}^2 (22 \cdot \xi^2 + 25 \cdot \xi + 6)$	$20^5 + \frac{51}{8} \cdot 20^4 + \frac{109}{4} \cdot 20^3$
3	$\frac{20}{3} \cdot 10^5 \text{ эв}^2 + 7 \cdot 10^5 \text{ эв}^2 \left(\frac{5}{2} \cdot \xi^2 + \frac{16}{3} \right) + 8 \cdot 10^5 \text{ эв}^2$	$\frac{5}{6} \cdot 20^5 + \frac{1001}{192} \cdot 20^4 + \frac{20^3}{8}$
4	$18 \cdot 10^5 \text{ эв}^2 + 8 \cdot 10^5 \text{ эв}^2 (12 \cdot \xi^2 + 6)$	$\frac{9}{8} \cdot 20^6 + 4 \cdot 20^5$
5	$10^5 \text{ эв}^2 + 48 \cdot 10^5 \text{ эв}^2$	$\frac{20^5}{72} + \frac{3}{4} \cdot 20^6$
6	$8 \cdot 10^5 \text{ эв}^2$	$\frac{20^6}{8}$

δ - относительная толщина пленки при вращающейся подложке

A SUPPLEMENT TO THE THEORY OF VACUUM DEPOSITION
OF THE LAYER FROM SEVERAL SYMMETRICALLY ARRANGED
SOURCES

J. Lembra, H. Törnpu

S u m m a r y

The distribution of the thickness of the layer in the case of vacuum deposition from several symmetrically arranged oblique small-area identical cosine sources on fixed substrate has been investigated. The formula for calculating the relative thickness of the layer [1] has been expanded in the series according to the powers of the distance from the substrate centre to the sixth order inclusive. In the same approximation the formulae characterizing the approaching of the distribution of thickness on fixed and rotating substrates with increasing the number of sources have been derived.

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ СОВМЕЩЕНИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ СЛОЕВ
ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ТЕРМОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРЕЦИЗИОННЫХ МАСОК

Л. И. Кромонов

Описывается способ повышения точности совмещения топологических слоев тонкопленочного термопреобразователя. Способ основан на осаждении материала через две маски - основную, содержащую совмещенный рисунок, и частную, содержащую рисунок отдельного слоя.

Одной из задач при работе над тонкопленочным термоэлектрическим преобразователем (термопреобразователем) [1] является разработка технологии изготовления, обеспечивающей наряду с технологичностью, высокие метрологические характеристики.

При прочих равных условиях для получения высокой чувствительности (коэффициента преобразования) тонкопленочного термопреобразователя (ТТП) необходима большая плотность спаев термопар.

Возможности получения необходимой плотности элементов определяются методом и технологией формирования рисунка тонкопленочной структуры. Использование для этого традиционно применяемого в микроэлектронике метода фотолитографии в технологии ТТП осложняется рядом ограничивающих факторов. Данные факторы обусловлены спецификой формирования термоэлектрических ветвей. В частности, сложно реализовать селективное травление пленок сурьмы и висмута, соединений на их основе, т.е. материалов, широко применяемых при изготовлении тонкопленочных термопар.

Методом формирования рисунка тонкопленочных структур, позволяющим снять указанные факторы, является метод свободных масок (МСМ) [2]. Высокую плотность элементов и точность обеспечивает использование свободных масок на основе ферромагнитной фольги из прецизионного сплава 29 НК, обладающего хорошими магнитными свойствами. Это позволяет использовать для фиксации маски магнитный держатель, располагаемый с обратной стороны подложки. При этом маска прижимается по всей

поверхности подложки и удерживается без дополнительных элементов крепления.

Однако проблема совмещения рисунка маски с рисунком на подложке, т.е. проблема точности совмещения топологических слоев, остается сложной.

При обычном методе использования свободных масок требуется совместить рисунок каждой последующей маски с рисунком слоя на подложке, нанесенного на предыдущей операции. Это сложный процесс, требующий совмещения каждой маски с предельной точностью.

Для повышения точности совмещения и упрощения этой операции нами было произведено изменение традиционной технологии.

Осаждение термоэлектрических материалов ветвей термобатареи ТТП проводится через две маски, одновременно размещенные на подложке. Маски выполнены из прецизионного сплава 29 НК и удерживаются одним магнитным держателем. В отличие от традиционной технологии при осаждении ветвей термобатареи маска совмещается не с рисунком на подложке, а с рисунком основной маски, размещенной непосредственно на подложке. Основная маска содержит рисунок совмещенных слоев термобатареи ТТП и в течение всего цикла формирования ветвей находится на подложке, удерживаемая магнитным держателем. На рис. 1 приведен топологический рисунок основной маски термобатареи ТТП. Совмещаемая с основной маской частная маска содержит рисунок одной из ветвей термобатареи, причем его размеры больше, чем на основной маске. На рис. 2 показан топологический рисунок частной маски одной из ветвей термобатареи ТТП.

При совмещении частной маски с рисунком основной не требуется предельной точности совмещения, что значительно упрощает данный процесс. А поскольку процесс формирования ветвей происходит при фиксированно расположенной основной маске, то существенно повышается точность совмещения топологических слоев. На рис. 3 показан фрагмент термодпары термобатареи ТТП в области горячего спая.

Таким образом, предложенный способ применения прецизионных масок позволяет повысить точность совмещения топологических слоев, не усложняя при этом процесс совмещения и сохраняя традиционную технологическую оснастку.

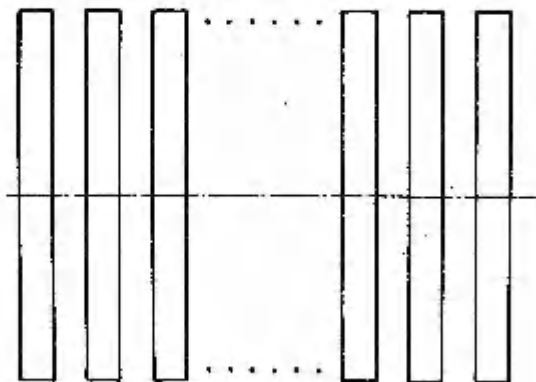


Рис. 1. Топология основной маски термобатареи ТП.

Fig. 1. Topology of master mask for TFPC thermopile.

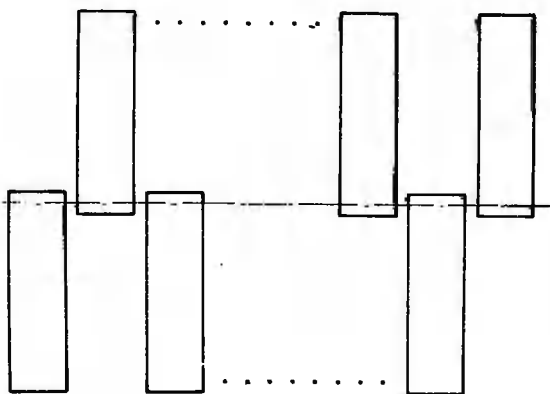


Рис. 2. Топология частной маски ветви термобатареи ТП.

Fig. 2. Topology of special mask for TFPC thermopile.

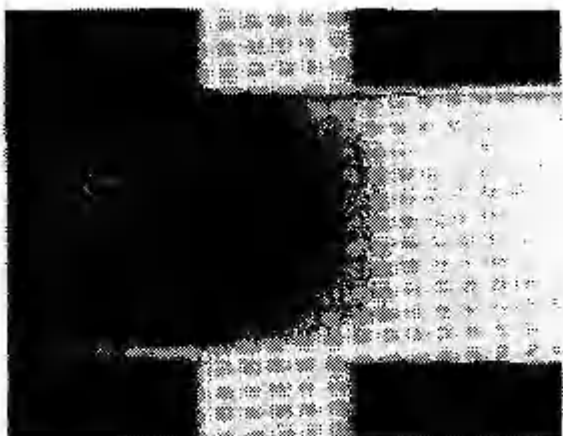


Рис. 3. Фрагмент термопары в области горячего слоя.

Fig. 3. Fragment of a thermocouple in the hot junction area.

Литература

1. Кромонов Л.И.; Таммик А.-А.А. Тонкопленочный термопреобразователь // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1987. В.778. С.137-142.
2. Кромонов Л.И. О технологии изготовления тонкопленочного термопреобразователя // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1988. В.830. С.119-125.

ON INCREASING THE ALIGNMENT PRECISION OF
THE LAYERS TOPOLOGY IN THIN-FILM THERMAL
CONVERTERS (TFTC)

L. Kromonov

S u m m a r y

A method of increasing the alignment precision of layers topology in TFTC is described. The main idea of the method lies in evaporating the material through two separate evaporation masks - the master mask, which combines the lines common for all layers, and one of the special masks, each of them presenting the lines of one separate layer. The two masks are fixed in their place with the help of a magnetic holder.

О ГЛУБОКОМ АНИЗОТРОПНОМ ХИМИЧЕСКОМ ТРАВЛЕНИИ КРЕМНИЯ

К. А. Ритслайд

Обзор литературы

Широкую известность среди полупроводниковых материалов получил кремний, обладающий таким важным свойством, как возможность получения в окислительной среде слоя двуокиси кремния (SiO_2) на поверхности. В полупроводниковом производстве применяют монокристаллический кремний в виде пластин, ориентированных в различных кристаллографических направлениях.

Важная роль в полупроводниковом производстве принадлежит процессам химического травления, в том числе получающему все более широкое распространение анизотропному травлению [1 - 5]. В технологии полупроводниковых микросхем анизотропное травление применяют, например, для разделения пластины на отдельные кристаллы. А в последнее время используют для формирования разделительных канавок в качестве межэлементной изоляции, что позволило повысить плотность элементов. В технологии микротехники анизотропное травление используют для формирования таких элементов конструкции как различного профиля углубления и отверстия, мембрана и др., что позволяет создать широкий набор кремниевых микроустройств [6 - 9]. В связи с этим существенное значение при разработке технологии с применением анизотропного травления имеет понимание его закономерностей.

Процесс травления кремниевых монокристаллических пластин состоит в растворении их поверхности при взаимодействии с соответствующими химическими реагентами (щелочами, кислотами, их смесями и солями). Химическое травление пластин кремния происходит на границе твердой и жидкой среды, и его рассматривают как гетерогенную реакцию [10]. Процесс травления состоит из пяти стадий: 1) диффузии реагента к поверхности; 2) адсорбции реагента; 3) поверхностной химической реакции; 4) десорбции продуктов реакции; 5) диффузии продуктов реакции от поверхности. Скорость всего процесса определяется скоростью наиболее медленной (контролируемой) стадии. При травлении кремния контролирующими стадиями могут быть либо диффузия реагента к поверхности, либо поверхностная химическая реакция, что определяется видом травителя и энергией ак-

тивации стадии процесса.

Травители, для которых контролирующей стадией является диффузия, называются полирующими. Скорость травления $v_{тр}$ в полирующих травителях определяется скоростью диффузии реагента v_g и зависит от градиента его концентрации:

$$v_{тр} = v_g \cdot D \cdot (N_{об} - N_{пог}) / \delta,$$

где D - коэффициент диффузии реагента, зависящий от природы и энергии активации молекул реагента; $N_{об}$ и $N_{пог}$ - концентрация реагента в объеме и на поверхности; δ - толщина приповерхностного слоя травителя, в котором существует градиент концентрации. При этом скорость травления нечувствительна к физическим и химическим неоднородностям поверхности, слабо зависит от температуры. Вследствие более высокого градиента концентрации выступы на поверхности травятся быстрее впадин. Поэтому полирующие травители хорошо сглаживают шероховатости, выравнивая микрорельеф. Типичными полирующими травителями для кремниевых пластин являются смеси азотной и фтористоводородной кислот.

Для ряда травителей энергия активации поверхностной химической реакции ΔE_A на порядок и более превышает энергию активации, определяющую скорость диффузии реагента. В этом случае скорость травления определяется скоростью поверхностной химической реакции v_p :

$$v_{тр} = v_p = (N_A)^a \cdot (N_B)^b \cdot \exp(-\Delta E_A / RT),$$

где N_A и N_B - концентрации реагирующих веществ; R - универсальная газовая постоянная; a и b - показатели, численно равные коэффициентам в уравнении химической реакции.

Поскольку энергия активации поверхностной химической реакции зависит от неоднородности, скорость травления чувствительна к состоянию поверхности. Так как различные кристаллографические плоскости структуры кремния имеют разное значение ΔE_A , то скорость травления зависит от ориентации пластин, а также от температуры травления.

Травители, для которых контролирующей стадией является поверхностная химическая реакция, называются селективными. В качестве селективных травителей используют водные растворы аминов и пирокатехола [II - I7], гидразингидрата $(NH_2)_2 \cdot H_2O$ [I2, I8], водный раствор этилендиамина [I9], водные растворы щелочей (например, KOH , $NaOH$) с комплексообразующим изо-

пропиловым спиртом или без него [12, 20 - 26]. Для селективных травителей характерная разница скоростей травления в различных кристаллографических направлениях достигает одного порядка и более. Травление с большой разницей скорости травления различных кристаллографических направлениях называют анизотропным.

Процесс селективного анизотропного травления кремния представляет собой поэтапное удаление атомных слоев с поверхности кристалла [27]. Разное значение скоростей травления по различным кристаллографическим направлениям объясняется неодинаковой плотностью упаковки атомов в различных плоскостях, а также различным характером связи поверхностных атомов между собой и с атомами, расположенными в объеме кристалла полупроводника.

На рис. I показаны структурные характеристики при анизотропном травлении кремния [28].

Кристаллический кремний имеет гранецентрированную кристаллическую решетку. Большинство реактивов для анизотропного травления быстро растворяют кремний в направлении, перпендикулярном плоскости (100), и медленнее - в направлении, перпендикулярном плоскости (110). В направлении же, перпендикулярном плоскости (111), травление происходит совсем медленно или вообще не происходит.

Конфигурация в плане фигуры травления определяется ориентацией, размером и формой незащищенных маской участков на поверхности пластины. В качестве масок применяют обычно оксидные (SiO_2), нитридные (Si_3N_4) слои кремния, а также хромовые пленки [24]. При этом существуют некоторые ограничения на соотношение глубины травления и геометрических размеров фигуры травления. Эти ограничения становятся существенными по мере того, как размеры защитной маски становятся соизмеримыми с глубиной травления [28].

Свойства анизотропных травителей характеризуются следующими параметрами:

1) скорость травления кремния R в определенных направлениях (мкм/мин, мкм/ч). Например, R_{100} - скорость травления кремния в направлении, перпендикулярном плоскости (100);

R_{111} - скорость растворения кремния в направлении, перпендикулярном плоскости (111);

2) анизотропность (А) - отношение скоростей травления кремния в определенных кристаллографических направлениях. Например:

$$A = \frac{R_{100}}{R_{111}}$$

3) селективность - $R_{SiO_2} : R_{100}$ - выражается отношением скоростей травления защитного слоя к скорости травления кремния в заданном направлении;

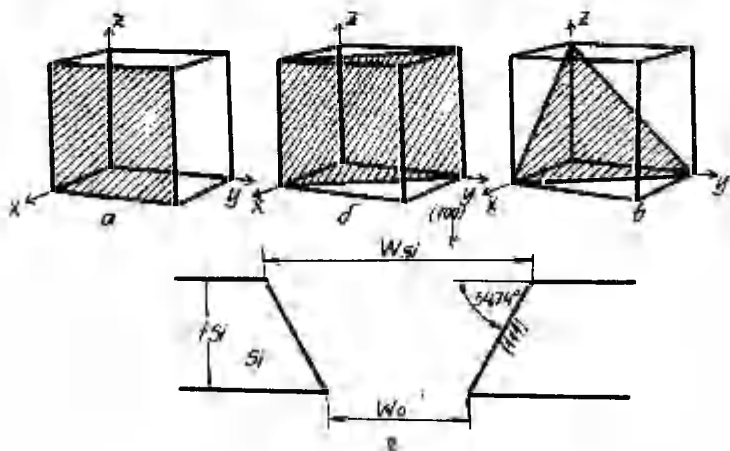


Рис. 1. Структурные характеристики алмазной структуры кремния при анизотропном травлении:
 а - плоскость с ориентацией по индексам Миллера (100);
 б - плоскость с ориентацией по индексам Миллера (110);
 в - плоскость с ориентацией по индексам Миллера (111);
 г - анизотропное травление кремния с ориентацией (100).

Fig. 1. Structural characteristics of diamond structure of silicon by the anisotropic etching.
 а - (100)plane orientation using Miller indexes;
 б - (110)plane orientation using Miller indexes;
 в - (111)plane orientation using Miller indexes;
 г - anisotropic etching of (100) silicon.

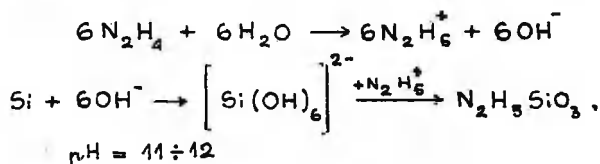
4) минимальная (критическая) толщина защитного оксидного слоя $h_{кр SiO_2}$ (мкм):

$$h_{кр SiO_2} = \frac{Q_{SiO_2}}{Q_{100}} - \text{обратное отношение}$$

скорости травления защитной оксидной маски (Q_{SiO_2}) к скорости травления ориентацией (100) на заданную глубину.

Для растворения кремния в различных анизотропных травителях химические механизмы следующие:

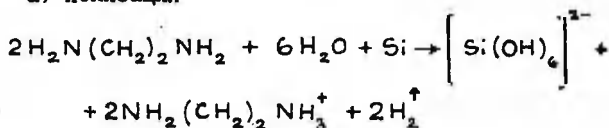
1) гидразингидрат - вода [12]



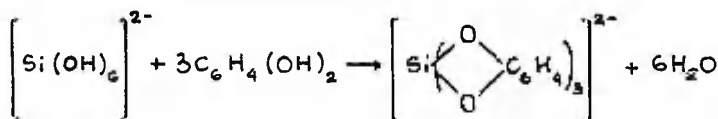
2) этилендиамин - вода - пирокатехин.

Процесс протекает в двух стадиях [17]:

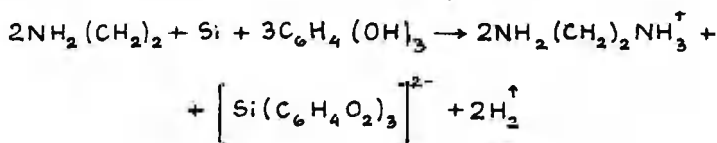
а) ионизация



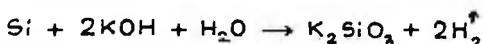
б) комплексообразование пирокатехином



Суммарная реакция



3) водные растворы щелочей (KOH, NaOH)



Химическое травление производят в кварцевом сосуде с притертой пробкой и охлаждаемым водой холодильником для предотвращения испарения компонентов раствора. Если травление производят в атмосфере азота или аргона, то в травительной системе используют газовый затвор в конденсаторе и небольшой поток газа в бойлере [13]. Размешивание раствора производится магнитной мешалкой и частично газовым потоком.

В таблице I приведены данные, показывающие соотношения скоростей травления кремния в различных кристаллографических направлениях, а также данные защитного слоя из двуокиси кремния для различных травителей. Видно, что скорость травления двуокиси кремния в сравнении со скоростями травления кремния относительно мала, но все же имеет конечное значение. Ввиду этого немаловажным становится вопрос о минимальной толщине слоя окиси, достаточного для предохранения поверхности кремния от травления. Наиболее важное значение это имеет для щелочных травителей. Это связано и с проблемой появления нежелательных механических напряжений на границе кремний-двуокись кремния при использовании защитного слоя большой толщины из-за различия коэффициентов термического расширения [29].

В работе [21] приведен оптимальный режим с точки зрения одновременного уменьшения как времени травления кремния на заданную глубину, так и толщины окисной пленки.

Параметры режима следующие:

1) травитель - 30% р-р KOH;

2) температура травителя - 75°C (позволяет получить поверхность травления с минимальным количеством микронеровностей).

Для этого решения при травлении на глубину $H = 300$ мкм требуется минимальная толщина двуокиси кремния $\delta_{кр} \sim 0,23$ мкм и время травления составит 279 мин. При такой же концентрации травителя при увеличении температуры до 100°C критическая толщина возрастает до 0,58 мкм, а время травления уменьшается до 93 мин.

Для водного раствора едкого натра уменьшение скорости травления и критической толщины двуокиси кремния с ростом температуры незначительно. Режим травления кремния в водном растворе едкого натра не оптимизируется и должен выбираться либо из требуемого времени травления, либо исходя из желаемой толщины защитного слоя. При этом концентрация травителя требуется в пределах 30-40% для получения высокого

качества поверхности травления. Для пластин кремния с ориентацией поверхности (100) характер поверхности травления зависит от температуры травления и концентрации травителя. Наилучшее качество (величина микронеровности травления не превышает 1,5 мкм) поверхности достигается при температуре 100°C в диапазоне концентрации 0,25-0,45%. При понижении температуры травления величина микронеровности увеличивается [22].

С целью повышения скорости травления кремния в щелочном травителе (10 N NaOH при t-ре 363 K) используют в качестве травительной маски никромовые пленки [29]. Установлено, что никромовые пленки травятся при температуре 368 K очень медленно - 100 нм/час - сравнительно с окисной пленкой в щелочном травителе при одинаковом режиме травления.

В качестве анизотропного травителя кремния интерес представляет и эквимольная смесь гидразингидрат - вода ($\text{NH}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$) [12, 18]. При температуре 120°C скорость травления кремния $R_{\text{Si}} = 200$ мкм/ч и скорость травления окиси $R_{\text{SiO}_2} = 200$ Å/ч. Травитель имеет высокую селективность, но качество поверхности травления хуже, чем в водных растворах щелочей при соизмеримой скорости травления [20], причем она более токсична.

Многие исследователи [11 - 17] применяют для травления кремния этилендиамин-пирокатехоловые композиции и считают, что этот травитель имеет ряд преимуществ в сравнении со щелочными растворами:

- 1) отсутствуют загрязняющие примеси K и Na на поверхности кремния;
- 2) малая скорость травления маскирующего слоя SiO_2 ($R_{\text{SiO}_2} \sim 2 \text{ \AA} / \text{мин}$);
- 3) селективность травителя очень велика $R_{\text{Si}} : R_{\text{SiO}_2} = 5000:1$, поэтому толщина травительной маски SiO_2 может не превышать 0,1 мкм (селективность KOH раствора 400:1 [12]);
- 4) поверхность травления кремния высокого качества.

Однако не все травители этилендиамин пирокатехол - вода (ЭПВ) обладают стабильными свойствами. В работе [13] представлены результаты исследований, облегчающие использование ЭПВ растворов в контролируемых условиях. Известно, что скорость травления кремния увеличивается из-за окисления пирокатехина (пирокатехола) и образования пара - бензохинона, катализирующего процесс [13]. Для предотвращения окисления, пирокатехина травление производят не в воздухе, а в атмосфере-

ре инертного газа (например, в азоте [II, I5], аргоне [I3]). Проблемой является и подтравливание кремния под оксидную маску. Для уменьшения подтравливания к травителю ЭПВ добавляют пиразин (I,4 - диазин, парадиазин) [I3, I7]. Найденно, что каталитическое действие пиразина на плоскости (III) значительно слабее плоскости (I00), а при концентрациях более I,5 г в одном литре этилендиамина, вообще отсутствует. Результатом этого является тот факт, что в интервале концентрации пиразина от 0 до 4 г пиразина в I литре этилендиамина относительные скорости травления на (I00) и (III) увеличивается с I3,5 до I8. Помимо каталитического действия пиразина обнаружена и его способность улучшать морфологию поверхности в интервале концентрации от 0 до 4 г в I литре этилендиамина.

Найдено, что I,2-диазин подобно пиразину обладает способностью увеличивать скорость травления.

В работе [I3] также показано, что присутствие пиразина в травителе ЭПВ делает скорость травления кремния менее чувствительной к колебаниям температуры раствора.

Для травления кремния широко используют также ЭПВ смесь типа "B", которую применяют при температуре II5°C и продуванием аргона. Смесь имеет следующий состав: этилендиамина 7,5 мл, пирокатехола I,2 г и 2,4 мл воды.

В настоящее время разработаны составы ЭПВ травителя типов "F" и "S", которые не подвержены воздействию воздушного кислорода, а также не образуют нерастворимого осадка при данной температуре травления. Тип "F" имеет следующий состав: этилендиамин : пирокатехол : H₂O = 7,5 мл : 2,4 г = 2,4 мл.

В одном литре этилендиамина содержится 6 г пиразина. Скорость травления $R_{100} \sim 8I$ мкм/ч при температуре II5°C. Травитель типа "S" имеет состав : этилендиамин : пирокатехол : H₂O = 7,5 мл : I,2 г : I мл (6 г пиразина в I литре ЭДА). Травитель "S" травит кремний медленнее: $R_{100} = 45$ мкм/ч при температуре II5°C. Его можно применять для прецизионного травления кремния. При температуре 50°C раствор "S" обладает скоростью травления $R_{100} = 4,7$ мкм/ч.

На рис. 2 приведены кривые растворимости кремния при различных температурах травителей, типа "F" и типа "B" [I7]. На рисунке видно, что травитель "F" лучше травителя "B", имея большую растворимость, он уменьшает образование осадка. При этом он имеет большую скорость травления, и с его помощью

можно получить более гладкие поверхности травления. Улучшение свойств травителя получены большим содержанием пирокатехола и добавлением пиразина.

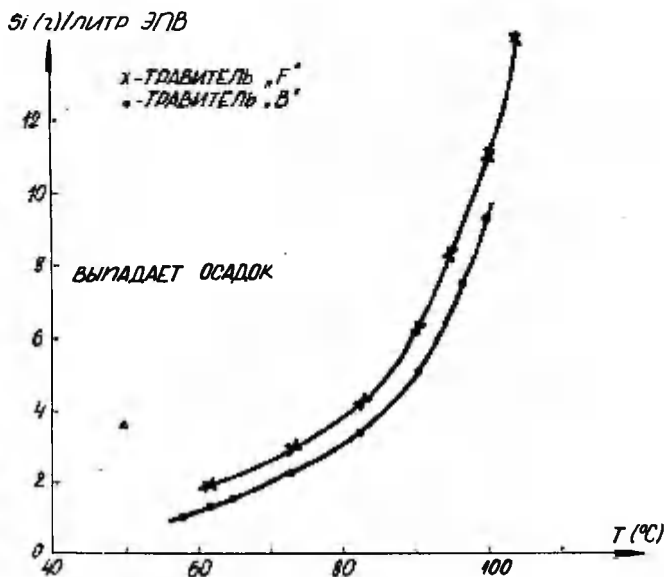
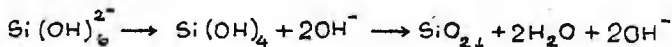


Рис. 2. Растворимость кремния в ЭПВ растворе [17].

Fig. 2. Solubility of silicon in EPW solution [17].

Авторы статьи [17] первыми указали на разницу между твердым продуктом травления реакции и осадком. Они показали, что продукт реакции $\text{Si}_3\text{C}_{22}\text{N}_4\text{H}_{20}\text{O}_6$ в травителе ЭПВ растворим, но растворимость определена температурой раствора. Если температура раствора снижается, - раствор перенасыщается и продукт реакции выделяется. Если температуру повысить, - этот твердый продукт реакции снова растворяется. Температура, при которой твердый продукт полностью растворяется, называется точкой насыщения. Растворимое количество кремния имеет прямую связь с количеством продукта реакции. Найдено, что перенасыщенный раствор ЭПВ может медленно травить кремний дальше. При этом образуется белый осадок, но не растворимый ЭПВ при повышении температуры, а также ни в холодной, ни в горячей воде. Осадок растворяется только во втористоводородной кмс-

лоте. Этот эффект имеет место и при больших глубинах травления кремния. При этом в глубоких ямах кремния концентрация $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ выше, чем в растворе в среднем, в связи с чем образование комплекса пирокатехолом $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]^{2-}$ затруднено и образуется осадок. Для этого эффекта предложена следующая реакция образования осадка:

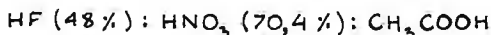


раствор,
перенасыщенный ионами

Травление кремния затруднено одинаково при образовании твердого реакционного продукта или осадка. Для предотвращения этих явлений травительные смеси ЭПВ типа "В" используют обычно при температуре 115°C , а при специальных осадкосвободных составах типа "Г" - при температурах $50 \div 119^\circ\text{C}$, при составе типа "Д" - при температурах $50 \div 115^\circ\text{C}$. Кроме того, во время травления кремниевых пластин травитель непрерывно мешают магнитной мешалкой.

Липкес М.Я. [19] применяет для травления кремния (100) водяные растворы этилендиамина. Он нашел, что этот состав обладает постоянными травительными свойствами в воздухе. Наилучшие результаты он получил при применении 30%-ного раствора этилендиамина: $R_{100} - 100$ мкм/ч, $R_{\text{SiO}_2} - 0,026$ мкм/ч при температуре 100°C .

В некоторых работах [24, 30] приведен метод двухэтапного травления кремния. В предварительной стадии используются изотропные травители, которые травят кремний с одинаковой во всех кристаллографических направлениях скоростью, равной 25 мкм/мин. Изотропные травители, как правило, кислотные растворы на основе плавиковой и азотной кислоты. Используют, например, следующий объемный состав раствора:



(ледяной уксус) = 2 : 5 : 2. Если глубина травления кремниевой пластины меньше 1 мила (25,4 мкм) продолжают травление в селективном анизотропном ЭПВ травителе по Р.М. Финну и Д.Л. Клейну [11].

Завершая литературный обзор, можно сказать, что применение в технологии микроэлектроники и микротехники на основе монокристаллического кремния глубокого анизотропного травления требует учета следующих факторов:

- 1) ориентации исходной поверхности пластины кремния;
- 2) формы и размеров маски для локального травления;
- 3) ориентации маски на поверхности пластины кремния;
- 4) типа анизотропного травителя;
- 5) концентрации компонентов травителя;
- 6) температуры травителя;
- 7) времени травления.

Кроме того, оптимизация технологического процесса определяется конкретной конструкцией разрабатываемого устройства.

Литература

1. Ваганов В.И., Поливанов П.П. Локальное анизотропное травление кремния для изготовления интегральных мембранных преобразователей давления // Электронная техника. Сер. Комплексная микроминиатюризация радиоэлектронных устройств и систем. 1975. Вып. 4. С. 93-98.
2. Greenwood J.C. Etched silicon vibrating sensor // J. Phys. E: Sci. Instrum. 1984. V. 17. Res. Pap. 650-652.
3. Binder J., Ehrler G., Heimer K., Krisch B., Poppinger M. Silicon pressure for the 2 KPa to 10 MPa range // Siemens Forschungs- u. Entwicklungsber. 1984. B. 13. N. 6. S. 294-302.
4. Kleiman R.N., Kaminsky G.K., Reppy J.D., Pindak R.R., Bishop D.J. Single-crystal silicon high-Q torsional oscillators // Rev. Sci. Instrum. 1985. V. 56. N. 11. P. 2088-2091.
5. Frank R. Temperaturstabile Drucksensoren // Elektronikschau. 1985. B. 61. N. 9. S. 42-44.
6. Petersen K.E. Silicon sensor technologies // Int. Elec. Device Meet. Washington, D.C., 1985. Dec. 1-4. Techn. Dig.
7. Энджелл Дж., Терри С.С., Барт Ф.У. Кремниевые микроустройства // В мире науки. 1983. № 6. С. 4-17.
8. Гош Дж. Вырезанные из кремния миниатюрные компоненты в качестве микродатчиков // Электроника (пер. с англ.). 1984. Т. 57. № 10. С. 16-17.
9. Гош Дж. Микрофон на кристалле, изготовленный путем прецизионного травления // Электроника (пер. с англ.). 1986. Т. 59. № 9. С. 13-15.
10. Чистяков Ю.Д., Районов Ю.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. М., 1979.

11. Finne R.M., Klein D.L. A water-amine-complexing agent system for etching silicon // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. N. 9. P. 965-970.
12. Kenneth E.B. Anisotropic etching of silicon // IEEE Trans. Elec. Dev. 1978. V. ED-25. N. 10. P. 1185-1193.
13. Reisman A., Berkenblitt M., Chan S.A., Kaufman F.B., Green D.C. The controlled etching of silicon in catalyzed Ethylenediamine - Pyrocatechol - Water solutions// J. Electrochem. Soc. 1979. V. 129. N. 8. P. 1406-1415.
14. Пат. Великобрит. № 8235648.
15. Csepregi L., Seidel H. Dreidimensionale Strukturierung des Siliziums zum Herstellen von Sensoren // Elektron. Prod. u. Prüftechn. 1983. N. 3. S. 110-112.
16. Csepregi L. Micromechanics: A silicon microfabrication technology // Microelectron. Eng. 1985. V. 3. N. 1-4. P. 221-234.
17. Wu X.-P., Wu G.-H., Ko W.H. A study on deep etching of silicon using EPW // Transducers'85: Int. Conf. Solid-State Sens. and Actuat., 1985. Dig. Techn. Pap. New York, NY, 1985. P. 291-194.
18. Lee D.B. Anisotropic etching of silicon // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. N. 11. P. 4569-4574.
19. Липкес М.Я. Травление кремния в растворах на основе этилендиамина // Тр. Моск. хим.-техн. ин-та. 1981. № 120. С. 118-121.
20. Price J.B. Anisotropic etching of silicon with KOH - H_2O - isopropyl alcohol // ECS Semiconductor Silicon. 1973. P. 339-353.
21. Ваганов В.И., Гончарова Н.И. Оптимальные режимы анизотропного травления кремния в водных растворах щелочей // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. 1980. В. 1(85). С. 73-78.
22. Ваганов В.И., Гончарова Н.И., Плохова С.С. Исследование зависимости анизотропии скорости травления кремния в водных растворах едкого калия от режима травления // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. 1980. В. 2(86). С. 29-36.
23. Авт. св. СССР № 4543827
24. Petit B., Pelletier J., Molins R. A novel processing technique for the fabrication of thick silicon grids by anisotropic etching // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. N. 4. P. 982-984.

25. Obermeier E., Kienlin F. Drucksensor für hohe Betriebstemperaturen // Ind. Elek.-Elektron. 1985. N. 7. S. 50-52, 54.
26. Benjamin J., White J. Electron collimating structures evaporation masks and vacuum chucks made by anisotropic wet etching of silicon // Microelectron. Eng. 1985. V. 3. N. 1-4. P. 235-241.
27. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М., 1972. 480 с.
28. Броудай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии. М., 1985. 494 с.
29. Wilmsen C.W., Thompson E.G., Meissner G.H. Buckling of thermally grown SiO_2 thin films // IEEE Trans. Electron Devices. 1972. V. ED-19. P. 122.
30. Cheung N.W. Preparation of large-area monocrystalline silicon thin windows // Rev. Sci. Instrum. 1980. V.51. N. 9. P. 1212-1216.

Таблица I.

Анизотропное химическое травление кремния

Ориентация кремниевая	Состав травительного раствора	Анизотропность	Скорость травления кремния и замечания	Скорость травления защитной пленки SiO ₂	Литература	
1	2	3	4	5	6	7
I (100)	Эквимольная смесь гидроксида с водой		R ₁₀₀ = 200 мкм/ч, T = 120°C	200 Å/ч	I8	
2	70%-ный водный раствор этилендиамина (ЭДА) ; : пиронаксол (П) ; : вода (H ₂ O) = = 17мл : 5г : 5мл В молярных % = 35,1 ; 3,7 ; : 61,2		R ₁₀₀ = R ₁₁₀ ; R ₁₁₁ = = 50 мкм/ч ; 30 мкм/ч ; 3 мкм/ч. Травление в атмосфере азота при температуре 110±1°C.	200 Å/ч	II	
3 (100)	а) 35% KOH		R ₁₀₀ = 1 мкм/мин, R ₁₁₀ = 0,6 мкм/мин, T = 80°C	30 Å/мин I : 400	12	
(110)	б) ЭДА ; П ; H ₂ O = = 225 см ³ ; 54г ; 120см ³		R ₁₀₀ = 1,1 мкм/мин, T = 115°C	8 Å/мин		

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4	5	6	7	
4	{100} {111}	Травитель "В" ЗДА : П : H ₂ O = = 7,5мл : 1,2г : 2,4мл Травитель "F" ЗДА : П : H ₂ O = = 7,5мл : 2,4г : 2,4мл 6 г паразитка в 1 литре 70%-ного раствора ЗДА. Травитель "S" ЗДА : П : H ₂ O = = 7,5мл : 1,2г : 1мл		<p>R₁₀₀ = 59,5 мм/ч, T = 115°C Травление в аргоне.</p> <p>R₁₀₀ = 61 мм/ч. Травители "F" и "S" устойчивы к воздушному наслоению. "F" не дает осадка в интервале температур 50+115°C.</p> <p>R₁₀₀ = 45 мм/ч, T = 115°C. Осадка не образуется при T = 50+115°C. При T = 50°C R₁₀₀ = 4,7 мм/ч.</p>			13
5	{100}	375 г KOH 1200 см ³ H ₂ O 375 г капролилового спирта		R ₁₀₀ = 95 мм/ч, T = 80°C		20	
6	{100}	10+50% KOH 10+50% NaOH		T = 55+100°C. Найден оптимальный режим травления на заданную глубину с точки зрения оптимального уменьшения времени травления и минимальная толщина окрасной пленки K _{OH} · C _{20H₄} 30% T = 75°C.		21	

1	2	3	4	5	7	
7	<p>(100) (110) (111) (210) (211) (221)</p>	0,15+0,05 КОН			22	
<p>$T = 50+100^{\circ}\text{C}$. Толщина защитной оксидной пленки 0,9 мкм. Приведена методика исследования анизотропии скорости травления кремния. Это позволяет выбрать необходимый коэффициент раствора едкого калия и температуру проведения процесса для обеспечения требуемой скорости травления.</p>						
8	(100)	КСЖ этиленгликоль			19	
<p>$R_{\text{КСЖ}} = 100 \text{ мкм/ч}$, $T = 100^{\circ}\text{C}$, Состав электролита в действительности — думетового электролита.</p>						
9	<p>(100) (111)</p>	<p>а) 260 г КОН 260 г L-пропанол 810 г H_2O</p> <p>б) 3 мл : II : $\text{H}_2\text{O} =$: 90 мл : 81,0 г : : 80 мл : : 3 г пирразине</p>	<p>100 ппм т-ре 50°C</p> <p>30 ппм т-ре 116°C</p>	<p>$T = 20+120^{\circ}\text{C}$, Толщина защитной оксидной пленки $\delta_{\text{SiO}_2} \approx 1 \text{ мкм}$, $\delta_{\text{Si}_3\text{N}_4} \approx 1000 \text{ \AA}$.</p> <p>Травление в атмосфере азота при $T = 80+100^{\circ}\text{C}$, $\delta_{\text{SiO}_2} = 0,2 \text{ мкм}$.</p>	<p>0,025 мгм/ч</p> <p>1:50</p> <p>1:1000</p>	15
10	(100)	$\text{IC} \text{ Si}_3\text{N}_4 \text{ OH}$			24	
<p>Защитная оксидная пленка толщиной 0,850 мкм, $R_{\text{КСЖ}} = 120 \text{ мкм/ч}$, $R_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3 \text{ мкм/ч}$ при $T = 363 \text{ K}$.</p>						

ON THE ANISOTROPIC CHEMICAL DEEP ETCHING
OF SILICON

K. Ritslaid

S u m m a r y

In this paper a literature review on the topics of the selective anisotropic chemical deep etching of silicon is given. The main themes reviewed are the theoretical grounds of the etching of silicon, the mechanisms of the chemical etching in various etchants and the characteristic parameters of these anisotropic etchants. The recent results in this field published during the last two-three years have been paid special attention to.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СЕТКОГРАФИИ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПАНЕЛЕЙ

Г.В. Кудрявцева, В.И. Овчинников, Н.Я. Шипилова

Представлены экспериментальные результаты по применению метода сеткографии для нанесения электролюминесцентных слоев. Определены оптимальные технологические режимы и выбраны материалы. Установлена перспектива использования метода с целью снижения возбудящих напряжений.

Одним из направлений развития технических средств отображения для автоматизированных систем управления (АСУ) является разработка аппаратуры отображения информации на основе электролюминесцентных панелей (ЭЛМ). Прежде всего к такой аппаратуре следует отнести мнемосхемы индивидуального и коллективного пользования, где ЭЛМ нашли наиболее эффективное применение.

Конструктивно современные ЭЛМ представляют собой многослойную структуру (до 8 и более слоев), включающую в себя прозрачный электрод, внутренний трафарет, электролюминесцентные (ЭЛ) слои, металлический электрод и печатную плату монтажа.

В настоящее время широкое распространение при изготовлении внутреннего трафарета и ЭЛ слоев получили соответственно процессы фотолитографии и пульверизации с использованием масок. Однако данные процессы имеют ряд существенных недостатков:

- невозможность получения многоцветного внутреннего трафарета;
- невозможность получения в топологии ЭЛ слоев замкнутых контуров;
- краевой эффект при использовании масок, снижающий значения пробивных напряжений;
- достаточно большая трудоемкость процессов.

Избежать данных недостатков позволяет применение процесса сеткографии. Нанесение многоцветных изображений методом сеткографии с использованием специальных красок является до-

статочно известным процессом, широко применяющимся в полиграфии, поэтому в данной работе рассмотрим только вопросы нанесения ЭЛ слоев методом сеткографии, представляющие определенный интерес для разработчиков ЭЛМП.

Следует отметить, что первоначально метод сеткографии нашел применение при нанесении ЭЛ слоев на основе люминофоров постоянного тока [1]. По данным авторов, этот метод практически не используется при нанесении ЭЛ слоев на основе люминофоров переменного тока. Об этом говорит также отсутствие литературных источников.

Большое отличие электролюминофоров переменного тока от электролюминофоров постоянного тока обусловило выбор основных вопросов, решаемых при разработке технологии:

- выбор материала диэлектрика;
- отработка технологических режимов.

Принципиальной особенностью сеткографического метода нанесения ЭЛ слоев является применение печатной формы на сетчатой основе, на которой формируются печатные элементы. При этом паста-суспензия, состоящая из люминофора и связующего диэлектрика протирается с помощью ракеля через сетчатую основу, натянутую на специально изготовленную металлическую раму. Для получения слоев нужной толщины с достаточной равномерностью необходимо контролировать реологические свойства пасты-суспензии, технические данные оборудования, отработать технологический процесс, обеспечивающий воспроизводимость результатов.

Одним из важнейших реологических свойств пасты-суспензии является ее вязкость, которая должна обеспечивать достаточную текучесть, позволяющую продавливать пасту через открытые ячейки сетки и обеспечивающую выравнивание слоя на подложке. Данные свойства пасты определяются преимущественно связующим диэлектриком. Такое связующее было разработано УКР НИИ Пластмасс (марка УП-6А-ІІВ) и представляет собой сополимер, который получают сополимеризацией двух мономеров: алилоксипропилмалеината и цианэтилаллилового эфира. Технические характеристики УП-6А-ІІВ следующие:

- вязкость - 8-12 с по шариковому вискозиметру (250-300 с по ВЗ-3);
- диэлектрическая проницаемость - не менее 10;
- влагопоглощение - не менее 3%;
- электрическая прочность - не менее 20 кв/мм.

Одновременно с разработкой связующего исследовались

различные технологические параметры нанесения ЭЛ слоев (наполнение пасты-суспензии электролюминофором, количество слоев, материал сетки, режим полимеризации). Работа осуществлялась на ручном трафаретном станке. В качестве материала сетки было выбрано капроновое сито № 76 (ОСТ 1746-82), так как оно имеет разрывные усилия в 2 раза больше, чем у шелковых сит и более устойчиво к истиранию и действию химических реагентов. Металлические сетки прочны, но вместе с тем менее эластичны и очень чувствительны к механическим воздействиям (изгибам и вытяжкам), которые носят необратимый характер и приводят к дефектам ЭЛ слоя.

Зависимость электрических и светотехнических характеристик ЭЛ слоя от основных технологических параметров приведена в таблице I. Измерения проводились в режиме 1200 Гц, 220 в.

На основании проведенных экспериментов были выбраны оптимальные режимы:

- заполнение люминофора - 70 г на 100 г связующего;
- наполнение двуокиси титана - 40 г на 100 г связующего;
- количество слоев - 2 с промежуточной сушкой в течение 1 ч при температуре 120°C;
- количество слоев двуокиси титана - 1;
- режим полимеризации - 100°C - 2 ч и 120°C - 3 ч.

Результаты работы легли в основу разработки технологического процесса нанесения ЭЛ слоев при изготовлении крупногабаритных ЭЛМ.

В и в о д н ы:

1. Показана возможность использования методов сеткографии для нанесения ЭЛ слоев.

2. Выбраны оптимальные технологические режимы и получены ЭЛ слои с яркостью свечения 40-60 кд/м² в режиме возбуждения 1200 Гц, 220 В и проб. = 400-600 В.

3. Полученные результаты позволили разработать технологический процесс изготовления крупногабаритных многоэлементных ЭЛМ и снизить трудоемкость их изготовления.

4. Применение метода сеткографии с использованием разрабатываемых мелкодисперсных электролюминофоров позволит снизить питающее напряжение возбуждения на 50-100 В при тех же уровнях.

Таблица I.

Зависимость электрических и светотехнических характеристик
ЭЛ слоев от технологических параметров

№ п.п.	Вязкость УП-64-11В по ВЗ-4 с	Наполнение лми-нофора (г, л-гра нв 100 г связки и кол-во слоев)	Э л е к т р о л ю м и н о ф о р				Примечание		
			зеленый		желтый			красный	
			яркость В, кд/м ²	пробивное напряжение U _{пр} , В	В, кд/м ² , U _{пр} , В	В, кд/м ² , U _{пр} , В		В, кд/м ² , U _{пр} , В	
1	85	50 + 50	56 100	200 200					
2	480	50 + 50 60 + 60 + TiO ₂ 70 + 70 + TiO ₂ 80 + 80	120 260 82 70 160	200 300 440 560 390	94 90	390 470	12 20 36 360 200 280		
3	242	70 + 70 + TiO ₂ 80 + 80 + TiO ₂	88	540	88	500	15 500		
4	822	60 + 60 60 + 60 + TiO ₂ 70 + 70 70 + 70 + TiO ₂	140 70 150 140	260 520 320 420	140 86 64 40	220 480 300 420			

Литература

1. Баранова З.Б., Овчинников В.И. Электролюминесцентные матричные индикаторы, возбуждаемые постоянным током // Уч. зап. Тартуск. ун-та. 1977. В.412. С.88-97.

USING THE SCREEN PROCESS METHOD FOR MAKING
ELECTROLUMINESCENT LAYERS

G. Kudrjavcheva, V. Ovchinnikov, N. Shipilova

S u m m a r y

The experimental results of using the screen process method for making electroluminescent layers are represented in this article. Optimal technological modes are defined and certain materials are selected. The perspective of applying the above-mentioned method aimed at reducing excitation voltages is also determined.

О ВОЗМОЖНОСТИ РЕКОМБИНАЦИОННОГО МЕХАНИЗМА
ВОЗБУЖДЕНИЯМИ Mn В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРО-
РОЛМИНЕСЦЕНТНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ
 $ZnS-Mn$

Фок М.В., Васильченко В.П., Войханский М.А.,
Матизен Л.Л. Уч. зап. Тарт. ун-та. - Вып.
. - Тарту, 198 . - С.

В работе критически оценены возможности ударного возбуждения ионов Mn и возбуждения двухступенчатым рекомбинационно-резонансным путем в тонкопленочных электролюминесцентных структурах. На основании очевидных предположений и экспериментальных фактов проведен теоретический расчет коэффициента умножения носителей, квантового выхода электролюминесценции и доли "активного" марганца. Результаты расчета показывают, что индуктивно-резонансный механизм возбуждения ионов Mn является более вероятным и не противоречащим экспериментальным фактом. Из анализа этого механизма следует, что в первом приближении доля "активного" марганца должна составлять 5-6% независимо от его концентрации, и для повышения этой доли необходимо увеличивать концентрацию "голубых" центров свечения.

Илл. 6. Библ. II назв.

УДК 535.376

**ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ
С ОДНИМ ДИЭЛЕКТРИКОМ НА БАЗЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИ-
ЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ**

Васильченко В.П., Матизен Л.Л., Родионов В.Е.,
Рахлин М.Я., Бойко В.Г. // Уч. зап. Тарт. ун-
та. - Тарту, 198 . - Вып. . - С.

В работе изучены вольт-яркостные характеристики и температурные зависимости яркости структур с одним диэлектриком на базе сегнетоэлектрической керамики. Предложена эквивалентная схема и установлены основные закономерности переноса заряда. Показано, что применение толстой керамической подложки с большой диэлектрической постоянной увеличивает электрическую прочность устройств, однако квантовый выход и эффективность структур с одним диэлектриком ниже, чем симметричных структур с двумя диэлектриками, что обусловлено тем, что часть носителей переносится в относительно слабом электрическом поле.

Илл. 6. Библ. 1 назв.

УДК 535.376

**РОЛЬ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ**

Васильченко В. П., Войханский М. А. //
Уч. зап. Тарт. ун-та. - Тарту, 198 . -
Вып. . - С.

В работе рассмотрена роль и величина положительного объемного заряда в тонкопленочных электролюминесцентных индикаторах. Показано, что несмотря на малую объемную плотность ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) объемного заряда, он вполне может быть причиной гистерезиса вольт-яркостной характеристики.

Илл. 1. Библ. 5 назв.

УДК 535.37.2.376

**ЧАСТОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОЗОРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ МАГНАНЕЦ**

Верещагин М.К., Колотилова В.Г., Пауткина А.В.
// Уч. зап. Тарт. ун-та. - Тарту, 1989. -
Вып. . - С.

Приведены экспериментальные данные о частотных зависимостях яркости, потребляемой мощности и энергетического выхода порошковых и пленочных электролюминесцентных источников света. Для порошкового люминофора получены данные, относящиеся к двум полосам спектра. Рассмотрены явления, определяющие форму частотных зависимостей выхода люминесценции.

Илл. 3. Библ. 4 назв.

УДК 621.383

**НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК СВЕТОДИОДНЫХ
ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ**

Косяченко Л.А., Склярчук В.М., Шемякин В.А.,
// Уч. зап. Тарт. ун-та. - Тарту, 1989. -
Вып. . - С.

С использованием единой методики исследовано, проанализировано и обобщено влияние нестабильности режима питания, температуры и других факторов на основные характеристики светодиодных источников различных типов - инжекционных, предпробойных и о антистоксовым преобразованием излучения.

Илл. 7. Табл. I. Библ. 18 назв.

УДК 535:376

ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ
НА СТАБИЛЬНОСТЬ ZnS - ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ

Матизен Л.Д., Кромонов Л.И. // Уч. зап. Тарт.
ун-та. - Тарту, 198 . - Вып. . - С.

В работе изучалось нанесение диэлектрической пленки на зерна люминофора. На основе экспериментальных данных установлено, что старение ZnS - люминофоров сильно зависит от природы материала, дополнительно нанесенного непосредственно на зерно люминофора. Приведены результаты по старению люминофоров с пленкой фторопласта на зерне.

Илл. 2. Табл. 1. Библ. 4 назв.

К 535.37

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ CaS , АКТИВИРОВАННОГО
РЕДКИМИ ЗЕМЛЯМИ

Теммо А.Л., Пузенко Т.В., Яэк И.В., Лехто Т.П.
// Уч. зап. Тарт. ун-та. - Тарту, 198 . -
Вып. . - С.

На базе CaS синтезированы электролюминофоры с различными редкоземельными активаторами.

Дан сравнительный анализ спектров люминесценции при различных способах возбуждения.

Показана возможность получения информации на основе этих данных о зонной структуре и механизме возбуждения ЭЛ в сульфиде Ca .

Илл. 9. Табл. 3. Библ. 16 назв.

УДК 535.3:621.3

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛУМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ
НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ВЫСОКООМНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Кокин С.М., Турек И.З. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - Тарту, 1989. - Вып. . - С.

Рассмотрены возможные примеры использования фото- и электролюминесценции в устройствах для визуализации распределения электрических неоднородностей в высокоомных материалах. Показано, что подобные устройства могут быть использованы также для изучения влаго- и водопоглощения различных образцов.

Илл. 1. Библ. 2 назв.

УДК 531.788

**О КИНЕТИКЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНКИ ПРИ ПОСЛОЙНОЙ
АТОМНОЙ ЭПИТАКСИИ. Аарик Я.А.**

// Уч. зап. Тарт. ун-та. - Тарту, 198 . -
Вып. . - С.

Проведен анализ модели образования пленки бинарного соединения при послойной атомной эпитаксии. Исходя из скоростных уравнений получены формулы для определения временных зависимостей заполнения атомных слоев при условии, что вероятность образования химической связи между атомом и поверхностью и среднее время жизни атома на этой поверхности не зависят от ее заполнения. Из полученных формул следует, что в стационарных условиях толщина пленки уменьшается. Рост пленки возможен только в нестационарном режиме. Рассчитаны зависимости оптимального времени взаимодействия потока исходного вещества с пленкой и максимального изменения заполнения атомных слоев от приведенной интенсивности потока исходных веществ.

Илл. 3. Библ. 10 назв.

УДК 531.788

МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ПОСЛОЙНОЙ АТОМНОЙ ЭПИТАКСИИ

Лембра Д.Я., Сиймон Х.В. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - Тарту, 1989. - Вып. . - С.

Моделирован процесс роста пленки методом послойной атомной эпитаксии, предполагая прямоугольное изменение скоростей адсорбции компонентов пленки. Предположен способ определения степени заполнения монослоя в цикле, исходя из величин скоростей адсорбции и десорбции. Изучено изменение заполнения пленки разными компонентами в течение одного цикла. Вычислены скорости роста в цикле при определенных относительных величинах скоростей адсорбции и десорбции пленки.

Илл. 4. Библ. 6 назв.

УДК 531.788

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПЛЕНКИ СУЛЬФИДА ЦИНКА МЕТОДОМ ЭПИТАКСИИ АТОМНЫХ СЛОЕВ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ ЦИНКА И СЕРЫ

Лембра Д.Я., Сиймон Х.В. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - Тарту, 198 . - Вып. . - С.

С помощью модели Ленгмюра изучается возникновение пленки бинарных соединений методом эпитаксии атомных слоев из молекулярных пучков составляющих элементов. Угол падения обоих пучков выбран равным $\varepsilon = \arctg(1/\sqrt{2})$, что позволяет получить однородное распределение молекул на вращающейся подложке. Для сульфида цинка оцениваются температуры источников из условия, что время испарения одного монослоя по порядку величины равно 1с . Оказывается, что в этом случае следует использовать повышенные температуры источников по сравнению с обычным оборудованием метода эпитаксии атомных слоев. Это обстоятельство связано с ролью геометрического фактора, входящего в данный вариант теории.

Илл. I. Табл. 4. Библ. 13 назв.

ДОПОЛНЕНИЕ К ТЕОРИИ ВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ
ПЛЕНКИ ИЗ НЕСКОЛЬКИХ СИММЕТРИЧНО РАСПО-
ЛОЖЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Лембра Ю.Я., Тюрнцу Х.А. // Уч. зап. Тарт.
ун-та. - Тарту, 198 . - Вып. . - С.

Исследуется распределение толщины пленки при вакуумном нанесении на неподвижную подложку из нескольких одинаковых симметрично расположенных наклонных косинусных источников с малой площадью. Формула для относительной толщины пленки (РЖ Физика, 1987, I2E53I) разлагается в ряд по степеням расстояния от центра подложки до шестого порядка включительно. В таком же приближении получены формулы, характеризующие характер сближения распределения толщины пленки на неподвижной и вращающейся подложках при увеличении числа источников.

Табл. 2. Библ. 2 назв.

УДК 621.317.082.6:621.362.1

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ СОВМЕЩЕНИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ СЛОЕВ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ТЕРМОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРЕЦИЗИОННЫХ МАСОК

Кромонов Л.И. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - Тарту, 198 . - Вып. . - С.

Описывается способ повышения точности совмещения топологических слоев, применяемый при формировании рисунка тонкопленочного термопреобразователя. С этой целью формирование рисунка производится путем осаждения материала через две прецизионные ферромагнитные маски - основную, содержащую совмещенный рисунок, и частную, содержащую рисунок отдельного слоя. Обе маски удерживаются одним магнитным держателем.

Илл. 3. Библ. 2 назв.

УДК 546.28:621,794.4

О ГЛУБОКОМ АНИЗОТРОПНОМ ХИМИЧЕСКОМ
ТРАВЛЕНИИ КРЕМНИЯ

Ритслайд К.А. // Уч. зап. Тарт. ун-та.
- Тарту, 198 . - Вып. . - С.

Приведен обзор литературы по селективному анизотропному глубокому химическому травлению кремния. Даны краткие теоретические основы травления кремния и химический механизм травления в различных травителях, а также параметры, характеризующие анизотропные травители. Особое внимание уделено работам последних лет.

Илл. 2. Табл. 1. Библ. 30 назв.

УДК 621.319:535.376

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СЕТКОГРАФИИ В ТЕХНОЛОГИИ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПАНЕЛЕЙ

Кудрявцева Г.В., Овчинников В.И., Шипилова Н.Я. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - Тарту, 1989. - Вып. . - С.

Представлены экспериментальные результаты по применению метода сеткографии для нанесения электролюминесцентных слоев. Определены оптимальные технологические режимы и выбраны материалы. Применение метода сеткографии с использованием разрабатываемых мелкодисперсных электролюминофоров позволяет снизить питающее напряжение возбуждения на 50-100 В при тех же уровнях яркости.

Результаты работы легли в основу разработки технологического процесса нанесения ЭЛ слоев при изготовлении крупногабаритных ЭЛПМ.

Табл. 1. Библ. 1 назв.