

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI

TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

509

KILESTRUKTUURID

ELEKTROLUMINESTSENTESI-ALASED TÖÖD

VIII

ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ

ТРУДЫ ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

VIII

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893.a. VIHIK 509 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.g.

K I L E S T R U K T U U R I D

ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED TOOD

VIII

П Л Е Н О Ч Н Ы Е С Т Р У К Т У Р Ы

ТРУДЫ ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

VIII

ТАРТУ 1979

Редакционная коллегия:

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

Ответственный редактор: Т. Кюльмоя

ПЛЕНОЧНЫЕ ЛУМИНОФОРЫ И ИСТОРИЯ ИХ ОТКРЫТИЯ

Э.Х. Келк, К.-С. К. Ребане

В работе дан обзор истории открытия сублиматфосфоров Ф.Д. Клементом и их исследования. Приведены некоторые данные о сверхстабильных электролюминесцирующих пленках и обсуждается возможность создания таких пленок с разным цветом электролюминесценции.

В настоящее время пленочные люминофоры нашли широкое применение: их широко используют в катодолуминесценции, в электролюминесценции, в оптоэлектронике. Особенно перспективными они являются в электролюминесценции в составе светящихся предпробойных электролюминесцирующих структур, а также в составе гетеропереходных многослойных структур.

Люминесцирующие пленки в настоящее время изготавливаются разными способами. Из них наиболее известны варианты вакуумного осаждения, химического осаждения и электролитического осаждения (см., например, [1]).

В данной работе мы кратко опишем историю открытия метода изготовления люминесцирующих пленок (см. также [2]), а затем рассмотрим проблему изготовления сверхстабильных электролюминесцирующих экранов.

Открытие сублиматфосфоров

В процессе приготовления порошковых люминофоров часто на краях тигля, в котором прокаливает шихту, образуется тонкий налет вещества, способный светиться при возбуждении ультрафиолетовыми лучами. Очевидно, это явление наблюдали уже давно. Однако систематического изучения таким образом

изготовленных тонких люминесцирующих пленок до середины нашего столетия не проводилось.

К открытию тонкопленочных люминесцирующих материалов пришел в 30-ых годах Ф.Д. Клемент, исходя из задачи изучения процессов адсорбции паров йода на поверхности хлористого натрия. Такая работа была ему - тогдашнему студенту Ленинградского университета - дана академиком А.Н. Терениным. Об этом пишет сам Ф.Д. Клемент в своих воспоминаниях [3]. Подобное представление об этой работе можно получить из дневника Ф.Д. Клемента, который хранится в Научной библиотеке Тартуского госуниверситета [4]. В этом документе детально описана его научная работа в лаборатории в течение десяти лет начиная с 1931 года.

По нашему мнению, началом работ, которые привели к обнаружению сублиматфосфоров, следует считать опыты, которые Ф.Д. Клемент поставил 14 октября 1931 года. В этих опытах он испарил на стенки своей установки пленку ΓI , а затем на неё пленку Na и постарался обнаружить свечение такой двухкомпонентной системы под действием облучения ультрафиолетовыми лучами. (Схема установки Ф.Д. Клемента приведена на рис. I). В этих опытах было действительно обнаружено свечение сублимированных пленок. Однако результаты были случайные, часто неповторяемые и суть полученных результатов осталась исследователю непонятной. Поэтому Ф.Д. Клемент скоро прекратил работу по получению пленок и посвятил несколько месяцев (конец 1931 года и начало 1932 года) систематическому изучению литературы. Можно с удивлением констатировать, что с самого начала он оказался на правильном пути: он читал и детально конспектировал именно то, что нужно. Это были работы Бюнгера, Флехсига, Гильша и Поля о спектральных свойствах щелочногалогидных кристаллов, активированных свинцом и таллием [5]. В результате этого уже первый опыт, проведенный 3 марта 1932 г., увенчался успехом. В этом и в следующих опытах, проведенных в течение этого месяца, Ф.Д. Клемент использовал в качестве исходной пленку йодистого калия, а на нее испарял тонкую таллиевую пленку. При облучении ультрафиолетовым светом эта система светилась ярким голубым светом. Эти опыты сам Ф.Д. Клемент считал датой открытия сублиматфосфоров, что зафиксировано в его подробной статье [6]. В действительности, этими опытами было точно зафиксировано новое явление, и автором этих опытов также была по-

активаторами. До 1935 года были выяснены основные закономерности образования этих фосфоров и изучены их спектральные свойства. Результаты этих исследований представлены в дипломной работе Ф.Д. Клемента [7], а также в двух научных статьях, опубликованных в 1935 г. совместно с академиком А.Н. Терениным [8, 9].

Следует подчеркнуть большую роль А.Н. Теренина в научном росте Ф.Д. Клемента. Ф.Д. Клемент сделал свое открытие самостоятельно. Но все условия для выполнения этой работы были созданы Терениным. Им была поставлена первичная проблема. И когда он видел, что Клемент уходит от поставленной перед ним задачи, он не стал ему мешать, задерживать, что в подобном случае очень типично. Наоборот, А.Н. Теренин всячески поддерживал поисковые работы своего молодого ученика. Ф.Д. Клемент высоко ценил своего учителя и считал его примером до конца своей жизни, также и академик Теренин гордился своим талантливым учеником.

Подробное изучение свойств сублиматфосфоров

Уже во время учебы в университете и после окончания университета Ф.Д. Клементу поручили ряд крупных задач, отвлекающих его от изучения открытого им явления люминесценции тонких пленок (см., например, [10]). Несмотря на это, он все же смог найти время и возможности, чтобы вернуться к любимой тематике. В 1937 г. ему удалось при Ленинградском университете организовать лабораторию люминесценции и создать небольшую группу. В этой лаборатории в Ленинграде, а начиная с 1941 года в трудных условиях эвакуации в городе **Елабуга** в Татарской АССР была до 1943 года проделана гигантская работа. Были изучены десятки различных комбинаций щелочногалогенидных солей как возможные основания пленочных люминофоров с использованием металлов Tl, Cu, Ag, Au, Ca, Zn, Cd, Hg, Ga, Sn, Pt, Bi и их солей в качестве активаторов. При этом было выяснено влияние разных физико-химических параметров, таких, как величина постоянной решетки, температура плавления вещества, ионные радиусы активаторов и др. на свойства образования сублиматфосфоров.

Следует отметить, что понятием "сублиматфосфор" Ф.Д.

Клемент начал пользоваться систематически в 1942 г. Впервые это понятие использовано в отчете научно-исследовательской работы [11]. В печати этот термин впервые появился в 1945 г. [12, 13].

Свои основные результаты, полученные за этот период, Ф. Клемент изложил в кандидатской диссертации, защищенной им в г. Елабуге в 1943 г. [14]. В результате исследования различных оснований, активаторов и влияния внешнего нагрева он пришел к выводу, что сублиматфосфор образуется тогда, когда металлический активатор диффундирует в основную решетку. При этом удалось зафиксировать следующую закономерность: чем больше постоянная решетки, чем слабее связь между кристаллообразующими частицами, чем меньше ионный радиус активатора, тем эффективней происходит его диффузия и образование фосфора.

Этими исследованиями положена основа и другому направлению научной работы Ф.Д. Клемента — его работам в области изучения физической природы центров свечения люминофоров. Впервые идея о том, что активатор является твердым раствором активирующей примеси в кристаллической матрице основания проверялась им уже в 1941 г. [15]. Именно Ф.Д. Клемент и его сотрудники решили изготовить сублиматфосфор методом совместного испарения основания и активатора и кристаллизацией смеси этих паров на подложке. Оказалось, что действительно в этом случае получается сразу готовый сублиматфосфор. Никакого дополнительного нагрева и диффузии активатора уже не требуется.

В этот период было выяснено и влияние кислорода, а также фтора на образование сублиматфосфоров [16].

Следует отметить, что в этих исследованиях была изучена фотолюминесценция сублиматфосфоров. Однако уже тогда было установлено, что сублиматфосфоры светятся достаточно ярко при облучении потоком электронов или ионов (так называемое тесла — возбуждение) [7, 17]. Было также показано, что под действием рентгеновских лучей сублиматфосфоры светятся слабо. Только значительно позже (см., например, [18]) были получены эффективные рентгеновские экраны методом сублимации соответствующих веществ.

Области применения сублиматфосфоров

Сублиматфосфоры имеют ряд преимуществ перед порошкообразными фосфорами и монокристаллическими фосфорами. Благодаря тонкозернистой структуре сублиматфосфоров, изготовленные из них экраны имеют большую разрешающую способность. Тонкими пленками можно легко покрывать разные фигурные поверхности. Из тонких пленок легко изготовить различные многокомпонентные структуры, используемые для различных задач.

Все это было с самого начала ясно Ф.Д. Клементу, и он сам со своими сотрудниками провел ряд исследований, в которых попытался применить сублиматфосфоры для прикладных целей. С учетом того, что щелочногалогидные соединения не очень пригодны для технических применений, под его руководством уже в г. Елабуге были разработаны методы получения сульфида цинка [19] и окиси цинка [20]. В последнем случае по сути дела был применен метод конденсации из молекулярных пучков. В настоящее время этот метод признан одним из наиболее перспективных методов получения тонких пленок.

Возможность применения сублимированной многокомпонентной структуры для многоцветного спектрального преобразования была изучена Ф.Д. Клементом и его сотрудницей А.Ф. Малышевой в работе [21].

С 1945 г. начали изучать сублиматфосфоры и в других лабораториях. Следует отметить работы К.В. Шалимовой, Н.А. Власенко и других. Особенно широкое применение получили сублиматфосфоры в электролюминесценции. В этом случае они представляли заманчивый объект, на котором можно было осуществить низковольтные электролюминесцирующие экраны. Этой проблеме посвящены в СССР и за границей, в особенности в Японии, сотни работ.

В 1972 году в Тарту вопросы электролюминесценции пленок обсуждались на заседаниях осенней школы по электролюминесценции [22]. Особенно была подчеркнута роль поверхности в люминесценции полупроводников. Большое распространение получили и работы по изучению электролюминесценции гетероструктур на базе соединений $A_{III}B_{VI}$. Правда, в настоящее время лишь некоторые составные части гетероструктур изготавливаются в виде тонких пленок, и методом изготовления этих тон-

ких пленок в основном является жидкостная эпитаксия. Исчерпывающий обзор о работах в основном советских авторов по фото- и электролюминесценции тонких пленок приведен Н.А. Власенко [23]. Несколько позже тот же самый автор дал детальный обзор о работах по старению пленочных электролюминофоров [24].

Сверхстабильные электролюминесцирующие пленки

Основным недостатком пленочных электролюминесцирующих экранов была их низкая стабильность. Время жизни таких экранов при нормальных условиях работы составляло только несколько сот часов, в то время как порошкообразные электролюминесцирующие экраны позволяли получать время жизни до десяти тысяч часов. Основной причиной низкого значения времени жизни сублиматэлектролюминофоров является мелкозернистая структура этих экранов. Вследствие этого удельная поверхность люминофорного материала большая и интенсивность поверхностных электрофизических процессов, приводящих к старению материала, большая. Особенно интенсивно проходят процессы, связанные с адсорбированными на поверхности молекулами воды. Кроме того, величина возбуждающего поля в тонкопленочных экранах намного больше, чем в порошковых электролюминесцентных экранах и поэтому интенсивность электродиффузионных процессов в пленках также интенсивнее чем в порошках. Они еще более интенсивны по той причине, что пленки, изготовленные обычным вакуумным испарением содержат много дефектов типа вакансий и дислокации.

Выход из этого положения можно найти, используя совершенные эпитаксиальные пленки или отличную влагоизоляцию и активаторы, изоморфно входящие в основную решетку. Первый путь представлял слишком много технических трудностей и до сих пор реализуется только при помощи метода жидкостной эпитаксии. Во втором методе в течение нескольких последних лет достигнуты значительные успехи. Обзор этих результатов дан в книге "Электролюминесценция", изданной под редакцией Панкова в 1977 г. издательством "Спрингер-Ферлаг" [25]. Сверхстабильные экраны разработаны японскими физиками Т. Иногучи и С. Мито. Устройство их пленочного электролюминесцирующего

элемента приведено на рис. 2. Там же приведены и основные параметры этого многокомпонентного экрана. В качестве про-

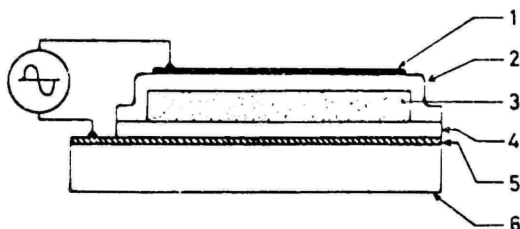


Рис. 2. Схематическое устройство сверхстабильного сублимат-электролюминесцентного конденсатора. 1 - алюминиевый электрод, 2 - изолирующая пленка, толщиной 2000 Å, 3 - пленка ZnS толщиной 5000 Å, 4 - изолирующая пленка толщиной 2000 Å, 5 - прозрачный электрод из SnO_2 , 6 - стеклянная подложка.

водящей пленки используют SnO_2 и In_2O_3 . Изолирующую пленку Y_2O_3 или Al_2O_3 наносят вакуумным испарением с помощью электронного луча. В качестве активного слоя используют сверхчистый сульфид цинка, активированный металлическим марганцем (до 5 %). На него наносят второй слой, аналогичный первой изолирующей пленке. Далее следует второй электрод из алюминия. Все это рекомендуется дополнительно герметизировать. Полученные таким образом электролюминесцирующие конденсаторы следует дополнительно формировать при температуре 200–550° в течение часа. Зависимость яркости таких конденсаторов от напряжения приведена на рис. 3. Такие ЭЛ конденсаторы практически уже не стареют в течение нескольких десятков тысяч часов. Характерно, что вольт-яркостная характеристика таких конденсаторов обладает значительным гистерезисом, зависящим от температуры и от облучения светом.

Авторы этой работы создали на основе своего сверхстабильного конденсатора матричную панель, состоящую из 240x320

элементов на площади $120 \times 160 \text{ мм}^2$, позволяющую передавать информацию в виде букв, чисел, графиков и картин. Эти матрич-

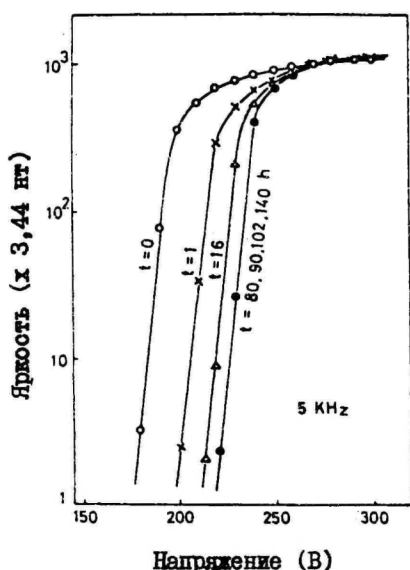


Рис. 3. Зависимость яркости пленочного электролюминесцирующего элемента от приложенного напряжения после 0, 1, 16, 80, 90, 102 и 140 часов предварительного прогрева при 200°C .

ные панели можно использовать как плоскостные телевизионные экраны, обладающие памятью, Яркость таких матричных экранов достаточна. Напряжение работы около 250 В, причем половина его прилагается к горизонтальным, половина к вертикальным линиям. Большая нелинейность вольтяркостной кривой обеспечивает хорошую контрастность картины. Авторы описанной работы и корпорация Шарп, в исследовательской лаборатории которой этот матричный экран разработан, считают, что его удобно использовать в качестве дисплей-экрана. В корпорации Шарп запланировали начать промышленный выпуск таких экранов уже в 1978 году.^ж

^ж Личное сообщение доктора Т. Иногучи.

В электролюминесцентной технике большой интерес представляют многоцветные экраны, имеющие достаточную яркость и долговечность. В настоящее время созданы только желтые тонкопленочные экраны, соответствующие этим требованиям. Экраны другого цвета пытались изготовить при помощи сульфида цинка, активированного редкоземельными элементами (см., например, [26, 27]). Однако эти фосфоры дают слишком низкую яркость: ее выход не превышает 10^{-5} . Кроме того, от них нельзя также ожидать достаточной долговечности, так как ионы активатора не входят в решетку изоморфно. Поэтому были начаты поиски получения электролюминофоров на другой основе. В работе [28], например, получены электролюминесцирующие пленки Y_2O_3 активированные Eu^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} . Эти активаторы позволяют получить электролюминесцирующие экраны, цвет которых покрывает всю видимую область спектра. К сожалению их яркость все же почти на два порядка ниже необходимой, кроме того, низок и их выход. Следует отметить, что эти экраны были изготовлены методом химического осаждения. Как в случае сульфида цинка, так и в случае Y_2O_3 электролюминесценция возникает вследствие ударного механизма возбуждения активатора. Однако в случае Y_2O_3 не исключена и передача энергии от основного материала к ионам активатора. Наряду с этими продолжают работы и с другими материалами. Например, при помощи фтористых соединений редких земель в некоторых случаях получены экраны, яркость которых уступает яркости $ZnS:Mn$ меньше чем на порядок.

По-видимому, необходимая яркость может быть достигнута через некоторое время после выбора соответствующих люминофоров. Наверняка можно решить и проблему долговечности. Поэтому в принципе создание многоцветных высокостабильных матричных экранов, работающих при напряжениях 150–250 вольт — реальная задача. Только ее реализация потребует времени.

Некоторые опасения вызывает слишком большое требуемое рабочее напряжение, которое в несколько десятков раз превышает обычное рабочее напряжение, применяемое в полупроводниковой технике. В настоящее время ведутся интенсивные поиски создания источников света и многоцветных экранов, управляемых напряжением в 3–10 вольт.

Литература

1. И.П. Калинин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 . Л., ЛГУ, 1978, 310 с.
2. A. Malõeva, I. Tigane. Tartus aastatel 1953-1973 teostatud uurimused sublimaatfosfooride ja õhukeste kihide alal. - Kristall ja Valgus. Täppisteaduste Sekts. Toimet., 8, Tln., 1975, lk. 17-27.
3. Ф.Д. Клемент. Перебирая годы ... Фрагменты воспоминаний. Тарту, 1970-1973. - TRÜ TR КНО, Ф. 72, в.-ü. 433.
4. Ф.Д. Клемент. Дневник № I. I. IX. 1931-21. XI. 1932. - TRÜ TR КНО, Ф. 72, в.-ü. 171.
5. W. Büniger, W. Flehsig. Z. Physik, 69, 1931, 637.
R. Hilsch, R.W. Pohl. - Z. Physik, 68, 1931, 721.
6. Ф.Д. Клемент. Труды ИФА АН ЭССР, 1974, № 42, 6.
7. Ф.Д. Клемент. Флуоресценция кристаллов солей, поверхностно активированных металлами. Дипломная работа. Л., 1936. 41 л. - TRÜ TR КНО, Ф. 72, в.-ü. 68.
8. Ф.Д. Клемент, А.Н. Теренин. Уч. зап. ЛГУ. Сер. физ., 1935, вып. I, № I, 73.
9. F. Klement, A. Terenin. Fluorescence of Salts Surface Activated by Condensed Metals. - Acta physicochimica URSS, 1, 1935, N° 6, 941.
10. К.-С.К. Ребане. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 346. Тарту, 1975, 3.
11. Ф.Д. Клемент. Щелочно-галогидные фосфоры, получаемые возгонкой в вакууме исходных препаратов. Отчет о работе. Елабуга, 1942. - TRÜ TR КНО, Ф. 72, в.-ü. 196.
12. Ф.Д. Клемент. Изв. АН СССР. Сер. физ., 2, 1945, № 4-5, 411.
13. Ф.Д. Клемент. Докл. АН СССР, 46, 1945, № 7, 295.

14. Ф.Д. Клемент. Исследование по люминесценции щелочно-галлоидных фосфоров. Дисс. на соискание учен. степ. канд. физ.-мат. наук. Л. - Елабуга, 1941-1942. II 9 л. - ТРЖ ТР КНО, Ф. 72, с.-й. 71.
15. Ф.Д. Клемент. Дневник № 7. I3. II. 1941-31. У. 1941. - ТРЖ ТР КНО, Ф. 72, с.-й. 177.
16. Ф.Д. Клемент. Журн. физ. химии, 21, 1947, вып. 5, 563.
Ф.Д. Клемент, А.Ф. Малышева, И.С. Нилова, А.А. Соловьева. Труды ИФА АН ЭССР, 1956, вып. 4, 36.
17. Ф.Д. Клемент. Щелочно-галлоидные фосфоры, получаемые возгонкой в вакууме исходных препаратов. Отчет о работе. Елабуга, 1942. - ТРЖ Тр КНО, Ф. 72, с.-й. 70.
Ф.Д. Клемент. О новой разновидности щелочно-галлоидных фосфоров. [1940-1941?]. - ТРЖ ТР КНО, Ф. 72, с.-й. 70.
18. А.М. Гурвич. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 466, Тарту, 1978, 3.
19. Ф.Д. Клемент. Дневник работы лаборатории люминесценции в филиале ЛГУ г. Елабуга. 3. X. 1941-7. I. 1943. - ТРЖ ТР КНО, Ф. 72, с.-й. 179.
20. Ф.Д. Клемент, Я.М. Зеликин. Авторское свидетельство № 11201, 22. сент. 1949 г.
Ф.Д. Клемент, Я.М. Зеликин. Описание изобретения к авторскому свидетельству. I2. VIII. 1968. Бюллетень № 26.
21. Ф.Д. Клемент, А.Ф. Малышева, И.Л. Ильева. Труды ИФА АН ЭССР, 1957, № 6, 193.
22. Электролюминоцирующие пленки. Конспект лекций осенней школы по электролюминоценции. Тарту 18-22 сентября 1972. Тарту, 1972. 258 с. (Ротапр.).
23. Н.А. Власенко. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 315. Тарту, 1973, 3.
24. Н.А. Власенко. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 379. Тарту, 1976, 22.

25. T. Inoguchi, S. Mito. Phosphor Films. - In: Topics in Applied Physics. 17. Electroluminescence. Springer-Verlag, 1977, 198.
26. E.W. Chase, R.T. Heppelwhite, D.C. Krupka, D. Kahng. Appl. Phys., 40, 1969, 2512.
27. H. Kobayashy, S. Tanaka, S. Sasakura, Y. Hamakawa. Jap. J. Appl. Phys., 13, 1974, 1110.
28. S. Tanaka, Y. Maruyama, H. Kobayashy, H. Sasakura. J. Luminescence, 12/13, 1976, 911.

THE STORY OF DISCOVERY OF THIN LUMINESCENT LAYERS

E. Kelk, K.-S. Rebane

S u m m a r y

This communication traces the story of the discovery and investigation of evaporated thin alkali-halide phosphors by F. Klement. In 1931 F. Klement began to investigate the behaviour of the thin metallic layers, evaporated in a vacuum chamber. He established that these structures begin to luminate under ultra-violet irradiation. F. Klement called this new variety of phosphors sublimate-phosphors. The measurements of the main properties of these phosphors were carried by him and his collaborators in 1932-1942. Later they used these sublimate-phosphors for the preparation of various light emitting structures.

Super-stable electroluminescence films basing on ZnS-Mn, developed in Japan, are also reviewed. Some problems concerning production of blue, green and red stable electroluminescent films are also discussed.

ПЛЕНОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИСТОЧНИКИ СВЕТА ПОВЫШЕННОЙ ЯРКОСТИ НА ОСНОВЕ ZnS

Н.А. Власенко, Ю.В. Копытко, Б.В. Кури-
ленко, А.К. Савин, Ю.А. Цыркунов

Рассмотрены основные характеристики и возможные применения пленочных электролюминесцентных источников света повышенной яркости двух типов: на основе пленок $ZnS:Mn, Cs$ и на основе МДПДМ структур, где М - электроды из металла (Al) или вырожденного полупроводника (SnO_2), Д - слои изолятора (Y_2O_3, Si_3N_4 и т.п.), П - электролюминесцентная пленка $ZnS:Mn$.

Пленочные электролюминесцентные источники света (ПЭИС) представляют большой практический интерес в силу своих преимуществ перед другими типами источников света. ПЭИС имеют удобную планарную конструкцию, устойчивую к вибрациям, широкий угол обзора, малое светорассеяние и высокую разрешающую способность. Для них характерна высокая крутизна вольт-яркостной характеристики (ВЯХ), обеспечивающая отсутствие "кросс-эффекта" в матричных структурах без применения дополнительных нелинейных элементов. Технология изготовления ПЭИС, в основе которой лежит вакуумное нанесение пленок, сравнительно проста и позволяет использовать стандартное оборудование и недорогие материалы.

Для ряда задач, например, для плоских матричных экранов, для устройств записи информации в ЭВМ и т.д. необходимы источники света повышенной яркости ($B \geq 10^3$ кд/м²). Наилучшими электролюминесцентными свойствами в настоящее время обладают ПЭИС на основе ZnS , активированного марганцем. Это обусловлено двумя особенностями Mn как активатора. Во-первых, внутрицентровым характером излучательных переходов, позволяющим получать довольно высокую эффективность электролюминес-

ценции (ЭЛ) даже в мелкозернистых поликристаллических пленках. Во-вторых, изовалентностью этой примеси по отношению к ионам основной решетки, что обуславливает малую скорость дрейфа центров свечения в сильном электрическом поле, а следовательно, стабильность электролюминесцентных характеристик.

Улучшение электролюминесцентных свойств ПЭИС, в частности, увеличение их яркости, возможно либо путем повышения внутреннего и (или) внешнего выхода ЭЛ самой пленки, либо улучшением свойств других элементов пленочной структуры. В первой части данной работы рассмотрена возможность повышения яркости и светоотдачи ПЭИС путем дополнительного легирования электролюминесцентных пленок $ZnS:Mn$ хлором. Во второй части приводятся характеристики ПЭИС на основе пленок $ZnS:Mn$ с улучшенными диэлектрическими слоями, расположенными по обе стороны электролюминесцентной пленки. Третья часть содержит результаты исследования кинетики затухания и нарастания свечения в ПЭИС обоих типов и влияния на нее концентрации и условий возбуждения и, наконец, в четвертой части обсуждаются возможные применения ПЭИС обоих типов.

ПЭИС на основе пленок $ZnS:Mn, Cl$

Известно [1], что введение Cl в $ZnS:Mn$ приводит к повышению яркости и эффективности фотолюминесценции. По мнению одних исследователей [2], это связано с повышением вероятности излучательного перехода в ионе Mn^{2+} за счет понижения симметрии кристаллического поля в его окружении при замене ближайшего иона S^{2-} - ионом Cl^- . Другие исследователи [2] считают, что при введении Cl в решетке ZnS образуются центры "самоактивированного" голубого свечения, являющиеся эффективными сенсibilизаторами для Mn центров. Согласно третьей точке зрения [4] рекристаллизационное действие Cl приводит к уменьшению дефектности решетки, а следовательно, и вероятности безызлучательных переходов.

Представляло интерес выяснить, как влияет легирование хлором на ЭЛ пленок $ZnS:Mn$. Хлор вводился одновременно с Mn путем отжига пленок чистого ZnS в шихте, содержащей оба активатора. Electroдами служили слои SnO_2 и Al . Между электролюминесцентной пленкой и электродом наносился слой изолятора

SiO толщиной ~ 80 нм.

Сравнение ВЯХ пленок $ZnS:Mn$ с хлором и без него, имеющих одинаковую толщину ($\sim 0,8$ мкм), показывает (рис. 1), что яркость первых на 2-4 порядка величины выше яркости вторых

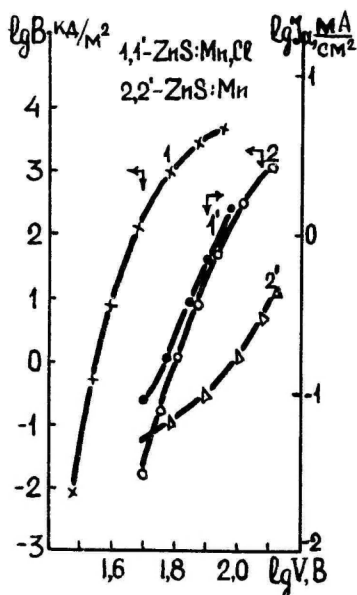


Рис. 1. Зависимости активного тока (кр. 1', 2') от напряжения и вольтяркостные зависимости (кр. 1, 2) для пленок $ZnS:Mn, Cl$ (кр. 1, 1') и $ZnS:Mn$ (кр. 2, 2').

при одинаковом приложенном напряжении. В пленках с Cl выше и предельно достижимая яркость (до 10^4 кд/м² по сравнению с $(1,5 \div 2) \cdot 10^3$ кд/м²), причем вплоть до больших яркостей ($\sim 10^3$ кд/м²) крутизна этих пленок остается высокой ($n = 10 \div 12$). Наряду с повышением яркости, легирование хлором приводит к увеличению плотности активного тока (ср. кр. 1 и 2). Однако рост тока при этом много меньше роста яркости, следовательно, имеет место значительное повышение светоотдачи (рис. 2). Максимальная светоотдача пленок $ZnS:Mn, Cl$ в настоящее время самая высокая (до 6 люм/Вт) по сравнению со светоотдачей других электролюминесцентных пленок.

Для выяснения роли хлора в повышении яркости и светотдачи электролюминесцентных пленок $ZnS:Mn$ было проведено

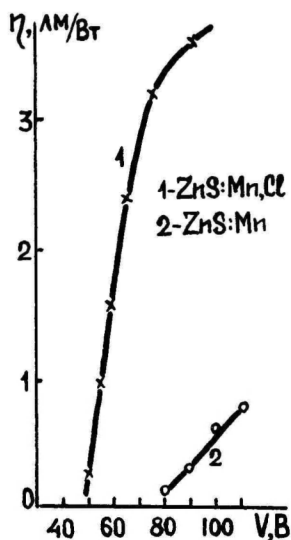


Рис. 2. Зависимость светотдачи от напряжения для пленок $ZnS:Mn,Cl$ и $ZnS:Mn$ (кр. 1 и 2 соответственно).

сравнение и других характеристик пленок обоих типов. Установлено, что при заданной концентрации Mn легирование хлором не изменяет положение и форму основной полосы в спектре излучения ($\lambda_{max} = 583$ нм). Мало изменяется при этом также постоянная времени затухания ЭЛ. Эти факты свидетельствуют о том, что при введении Cl не изменяются ни энергетические, ни вероятностные характеристики марганцевых центров, ответственных за основную часть излучения*. Не проявляются в электролюминесцентных характеристиках и сенсibiliзирующие центры "самоактивированного" свечения, которые должны были

* Следует отметить, что ионы Mn^{2+} , оказавшиеся в непосредственной близости с ионами Cl^- , имеют иные характеристики [5], однако их вклад в излучение невелик при концентрации $Mn \lesssim 2$ вес. %.

бы привносить особенности, присущие **рекомбинационной** ЭЛ. Волны яркости, являясь наиболее чувствительными к участию в процессе ЭЛ рекомбинационных центров, имеют одинаковый вид для пленок с Cl и без него – один пик яркости, синфазный с возбуждающим напряжением. Следовательно, основным механизмом ЭЛ в пленках ZnS:Mn, Cl , как и в пленках ZnS:Mn , остается непосредственное ударное возбуждение ионов Mn^{2+} .

Сопоставление кристаллической структуры пленок показало, что пленки, содержащие Cl , более крупнозернисты. Об этом свидетельствует и наличие значительного светорассеяния в них (в отличие от практически прозрачных и зеркальных пленок ZnS:Mn).

На основании приведенных выше результатов был сделан вывод, что повышение яркости и светоотдачи пленок ZnS:Mn при введении в них хлора связано с его рекристаллизующим действием. Ускорение рекристаллизационных процессов в пленке вызывает улучшение кристаллической структуры, а, следовательно, увеличение длины свободного пробега электронов и уменьшение вероятности безызлучательных переходов. Кроме того, в результате происходящего при этом укрупнения кристаллитов отражение света от поверхности пленки становится диффузным, что влечет за собой ослабление полного внутреннего отражения, т.е. повышение внешнего квантового выхода. Как показывает простейший расчет, последний эффект может повысить выход излучения на порядок величины.

Следует отметить, что легирование пленок ZnS:Mn хлором имеет и отрицательные стороны. Крупнозернистость пленок ZnS:Mn, Cl приводит, как отмечалось выше, к значительному рассеянию излучения и внешнего света, что снижает разрешающую способность и контрастность матричных и полосковых излучателей на их основе. На рис. 3 приведено распределение интенсивности излучения в плоскости, перпендикулярной системе полосковых излучателей (10 излучателей на мм) на основе пленок ZnS:Mn, Cl (кривая 1) и ZnS:Mn (кривая 2). Из рисунка видно, что в первом случае отношение интенсивности излучения в точках, соответствующих середине "темного" промежутка, к интенсивности в точках, соответствующих центру излучателей, равно $\sim 55\%$, а во втором случае это отношение менее 10%. Отсюда следует, что при визуальной регистрации будут разрешены 10 излучателей на мм в обоих случаях, од-

нако для ряда задач уровень фоновой засветки в излучателях $ZnS:Mn, Cl$ уже будет нежелательно большим.

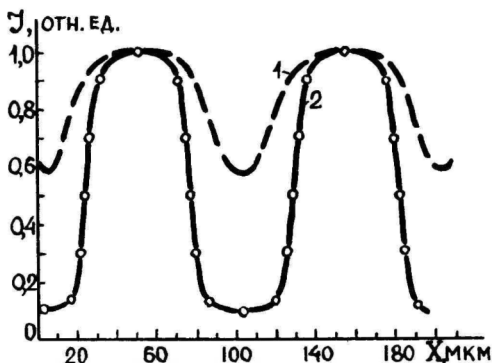


Рис. 3. Распределение интенсивности излучения в плоскости, перпендикулярной системе полосковых излучателей на основе пленок $ZnS:Mn, Cl$ (кр. 1) и $ZnS:Mn$ (кр. 2).

Крупнозернистость приводит также к довольно большой микронеоднородности толщины электролюминесцентного слоя. Это способствует возникновению локальных пробоев пленок $ZnS:Mn, Cl$ при напряженности поля, меньшей той, при которой происходит пробой пленок без Cl . Уменьшение пробойной напряженности поля после легирования Cl обусловлено, кроме того, повышением электропроводности пленок. Именно в силу этого пленки $ZnS:Mn, Cl$ работоспособны только при высокой частоте (≥ 10 кГц) возбуждающего напряжения, что, в свою очередь требует большой емкости ПЭС ($\sim 7 \cdot 10^3$ пф/см²), создания довольно высокоточных источников питания ($\sim 50-70$ мА на см² светящейся площади).

Повышение запаса электрической прочности рассматриваемых ПЭС можно достичь введением в пленочную структуру по обе стороны электролюминесцентного слоя сравнительно толстых слоев хорошего диэлектрика. Эти слои выполняют функцию балластного сопротивления и ограничивают развитие лавинного пробоя. Кроме того, они сглаживают рельеф поверхности элект-

рофлуоресцентной пленки и делают структуру в целом более электрически однородной. Однако, рассеяние излучения при этом не устраняется. Поэтому, если необходима высокая разрешающая способность устройств и низкий уровень фоновой засветки, то следует использовать ПЭИС на основе мелкозернистых пленок $ZnS:Mn$ без хлора.

ПЭИС на основе пленок $ZnS:Mn$

Для получения высокой яркости в ПЭИС на основе пленок $ZnS:Mn$ следует повысить их электрическую прочность при высоких уровнях возбуждения, что достигается оптимизацией параметров изолирующих слоев, расположенных между электролюминофосфорной пленкой и электродами [6, 7]. Ниже приводятся характеристики ПЭИС, разработанных в Институте полупроводников АН УССР.

Схематический вид электролюминофосфорной структуры с двумя изолирующими слоями приведен на рис. 4. В дальнейшем будем

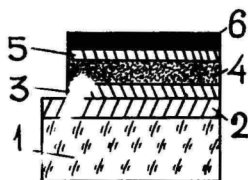


Рис. 4. Схематический вид пленочных М-Д-П-Д-М структур, где М — электроды из металлов (6) или вырожденного полупроводника (2); Д — слой изолятора (3-5); П — электролюминофосфорный слой (4); I — стеклянная подложка.

именовать такие структуры М-Д-П-Д-М структурами. Здесь М — электроды из металла (6) или вырожденного полупроводника (2), причем один из них прозрачен для излучения, Д — слой изоля-

тора (2, 4) с пробивной напряженностью поля, большей чем у $ZnS:Mn$, например, Y_2O_3 , Si_3N_4 , SiO , П - электролюминесцентный слой (3). Имеется оптимальное соотношение толщин П и Д слоев ($d_D \approx 0,4 d_P$), при котором достигается наибольшая яркость при высоком запасе электрической прочности. Типичный вид зависимости яркости, полного и активного тока от величины возбуждающего напряжения для разработанных М-Д-П-Д-М структур с толщиной пленки $ZnS:Mn - 0,6$ мкм приведен на рис. 5. Заметное свечение возникает при $V = 100-120$ В (см. кр. 1). После начального участка, который аппроксимируется

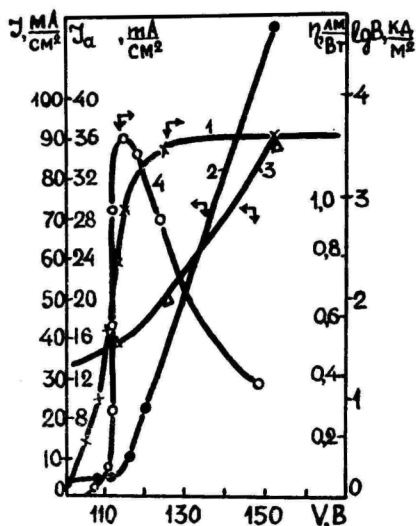


Рис. 5. Зависимость яркости (кр. 1), полного (кр. 3), активного тока (кр. 2) и светотдачи (кр. 4) от величины возбуждающего напряжения для М-Д-П-Д-М структур.

степенной функцией с показателем степени $n \sim 15$, крутизна ВЛХ резко возрастает (до $n \sim 45$). Резкий рост сменяется участком насыщения. На этом участке яркость достигает $4 \div 5 \cdot 10^3$ кд/м² и практически не зависит от V. Запас электрической прочности при $V = 10^3$ кд/м² превышает 1,5.

Зависимость активного тока от напряжения (кр. 2) имеет два четко выраженных участка. На первом из них ($V < 115$ В) ток слабо зависит от напряжения, а на втором, наоборот, резко возрастает с ростом V . Крутизна зависимости $I_a(V)$ несколько меньше, чем крутизна ВЯХ до участка насыщения. На первом участке в полном токе I_{Γ} через электролюминесцентную структуру (кр. 3) преобладает емкостная составляющая, а на втором активный ток достигает $\sim 50\%$ I_{Γ} .

На рис. 5 представлена также зависимость светоотдачи от приложенного напряжения. В начале наблюдается резкий рост светоотдачи с ростом V . При напряжениях, соответствующих яркости ~ 10 кд/м, имеет место максимум η , а при напряжениях, соответствующих плато на ВЯХ, светоотдача резко падает. Максимальное значение η для типичных образцов равно $1-1,3$ лм/Вт.

Рассматриваемые электролюминесцентные структуры обладают собственной электрической, оптической и электронной памятью [8,9]. Суть их состоит в следующем. При возбуждении знакопеременным напряжением в ВЯХ наблюдается гистерезис

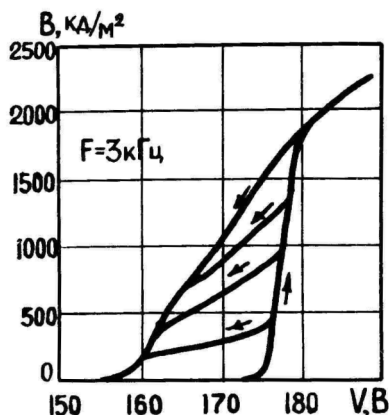


Рис. 6. Гистерезис зависимости яркости от напряжения в пленочных М-Д-П-Д-М структурах.

(рис. 6), т.е. спад яркости при понижении V происходит значительно медленнее, чем нарастание при повышении V . При

этом различие в яркости на двух участках ВЯХ при $V = \text{Const}$ составляет $10^2 \div 10^3$ раз и зависит от величины максимального напряжения, поданного на образец. Ширина петли гистерезиса ВЯХ и крутизна ее "нарастающей" части зависят от формы и частоты возбуждающих импульсов и достигает в оптимальных режимах $10 \div 15$ В при яркости $\leq 10^5$ кд/м².

В состоянии с повышенной яркостью структуру можно перевести при $V = \text{Const}$ кратковременной подсветкой ультрафиолетовым излучением ($\lambda \leq 380$ нм) или электронным пучком. При любом из указанных способов дополнительного возбуждения структура состояние с повышенной яркостью сохраняется длительное время (часами).

Собственная память электролюминесцентных М-Д-П-Д-М структур связана с устойчивой электрической поляризацией, возникающей в результате накопления заряда на глубоких уровнях прилипания на границах электролюминесцентная пленка - диэлектрик.

Кинетика затухания и нарастания свечения в ПЭИС

Эквивалентная схема ПЭИС сложна в силу многослойной структуры их и нелинейности отдельных ее элементов. Поэтому кинетика нарастания и затухания свечения в ПЭИС определяется не только кинетикой электронных переходов в центре свечения (ионе Mn^{2+}), но и переходными электрическими процессами, результатом которых является запаздывание поля в электролюминесцентном слое по отношению к приложенному напряжению. Длительность переходных процессов зависит как от RC схемы, так и от скорости формирования поляризационного заряда в структуре. Следовательно, кинетика ЭЛ и ПЭИС с одинаковым активатором, но различными параметрами диэлектрических слоев может быть разной. В связи с этим в данной работе вначале приводятся результаты исследования кинетики ЭЛ простейших по структуре ПЭИС - пленок $ZnS:Mn$ с диэлектрическим слоем, толщина которого много меньше толщины ZnS , а затем рассматривается влияние на кинетику дополнительного легирования этих пленок хлором и введения в электролюминес-

центную структуру толстых слоев изолятора.

Ранее было показано [10, 11], что при концентрации $C \geq 0,2$ вес. % затухание ЭЛ пленок $ZnS:Mn$ не подчиняется простому экспоненциальному закону (рис. 7) и хорошо аппрок-

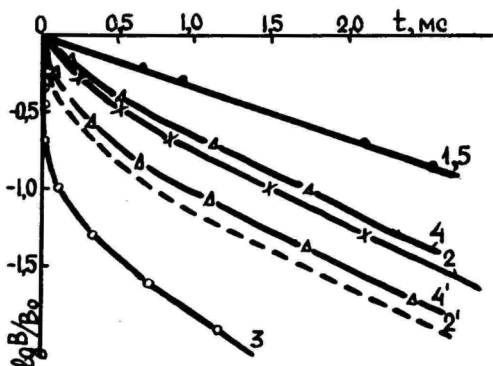


Рис. 7. Кривые затухания свечения пленок $ZnS:Mn$ (кр. 1, 2, 2', 3), структур типа М-Д-П-Д-М на их основе (кр. 4, 4') и пленок $ZnS:Mn, Cl$ (кр. 5). Концентрация Mn : 1, 5 $\leq 0,2$ вес. %; 2, 2', 4, 4' - 2 вес. %; 3 - 6 вес. %. Начальный уровень яркости: 1, 2, 3, 4, 5 ≤ 30 кд/м², 2', 4' $\sim 10^3$ кд/м².

симируется суммой нескольких экспонент:

$$B(t)/B_0 = \sum_i a_i \exp(-t/\tau_i),$$

где i - изменяется от 2 до 4 при изменении концентрации от 0,5 до 6 вес. %.

Значения параметров a_i и τ_i в зависимости от концентрации приведены в табл. I. Аналогичные результаты получены позже и другими исследователями как в случае фотолюминесценции монокристаллов $ZnS:Mn$ [12, 13], так и в случае ЭЛ пленок [14]. В работе [11] установлено, что сложный закон затухания свечения $ZnS:Mn$ связан, во-первых, с появлением при росте C новых марганцевых центров с временем жизни в возбужденном состоянии меньшим времени жизни τ_1 для изолированных ионов Mn^{2+} , и, во-вторых, с уменьшением при этом

Таблица I.

Значения параметров α_i и τ_i в законе затухания свечения электролюминесцентных пленок $ZnS:Mn$ при различных концентрациях Mn и низком уровне возбуждения.

C, вес. %	τ_1 , мс	τ_2 , мс	τ_3 , мс	τ_4 , мс	a_1	a_2	a_3	a_4
< 0,2	1,3	-	-	-	1	-	-	-
0,2	1,3	0,25	-	-	0,85	0,15	-	-
0,5	1,2	0,25	-	-	0,65	0,35	-	-
1	1,1	0,25	0,04	-	0,55	0,3	0,15	-
2	0,9	0,2	0,035	-	0,4	0,4	0,2	-
4	0,6	0,15	0,025	-	0,15	0,6	0,25	-
6	0,4	0,11	0,02	0,005	0,1	0,1	0,2	0,6

всех τ_i за счет концентрационного гашения. Далее нами был сделан вывод о внутрицентровом характере переходов во всех типах центров. Этот вывод основывается на том, что при всех концентрациях Mn волны яркости ЭЛ остаются синфазными с возбуждающим напряжением, и в них отсутствует пик в момент, когда $V = 0$. Природа центров еще не установлена, однако есть основания полагать, что они представляют собой "одиночные", "парные" и т.д. ионы Mn^{2+} .

При оптимальной с точки зрения ЭЛ концентрации Mn (1÷2 вес. %) и низком уровне возбуждения (напряженность поля в электролюминесцентной пленке $F \leq 8 \cdot 10^5$ В/см) на кривой затухания свечения наблюдаются три экспоненциальных участка с постоянными времени $\tau_1 = 0,9$ мс, $\tau_2 = 0,2$ мс и $\tau_3 = 0,03$ мс. С повышением уровня возбуждения имеет место увеличение скорости затухания ЭЛ (рис. 7, кривые 2', 4'), связанное с изменением α_i - доли излучения каждого типа центров при $t=0$ (в момент выключения возбуждающего поля). При этом τ_i не изменяются, однако на начальном участке кривой затухания появляется еще один экспоненциальный участок с $\tau_4 \approx 5$ мкс.

Типичный вид зависимости α_i от уровня яркости для пленок с концентрацией $Mn \sim 2$ вес. % приведен на рис. 8 для случая, когда длительность возбуждающего импульса больше всех τ_i , т.е. за время возбуждения успевает установиться стационарный режим. При малой яркости значения α_i не измен-

няются с ростом B , но, начиная с некоторого уровня яркости при ее повышении начинает довольно резко монотонно возрастать

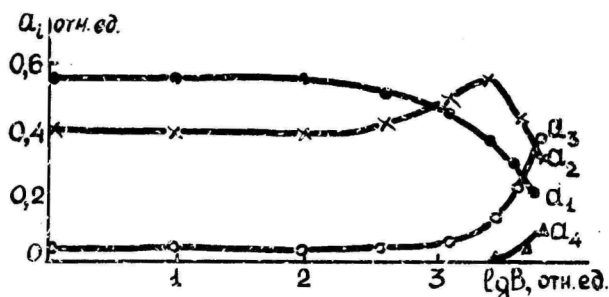


Рис. 8. Экспериментальные зависимости доли излучения i -тых центров в суммарной интенсивности ЭЛ от логарифма яркости в стационарном режиме возбуждения.

тять a_2 ; когда доля излучения центров второго типа проходит через максимум, сильно возрастает a_3 . Наконец, при самых высоких яркостях, соответствующих напряженности возбуждающего поля в пленке $\geq 1,5 \cdot 10^6$ В/см, начинает расти доля излучения самых "быстрых" центров 4-го типа, достигая 10-20 %.

С уменьшением длительности возбуждающего импульса характер зависимостей a_i от B остается тем же, но изменяется соотношение величин a_i , причем заметно уменьшается a_1 , а a_2 и a_3 — возрастают (см. табл. 2). Значения τ_i не изменяются.

Таблица 2.

Значения a_i для электролюминесцентной пленки $ZnS:Mn$, 2 вес. % при различных длительностях возбуждающих импульсов.

t Возб., мс	a_1	a_2	a_3
0,014	0,35	0,45	0,2
0,22	0,45	0,42	0,13
2,5	0,55	0,38	0,07

Выше приведенные экспериментальные данные были сопоставлены [10] с результатами расчета кинетики затухания свечения, проведенного в следующих предположениях: 1) имеется четыре типа независимо излучающих центров с экспоненциальным законом затухания свечения и временем жизни в возбужденном состоянии τ_i , не зависящим от напряженности возбуждающего поля; 2) вероятность возбуждения всех центров при ударном механизме одинакова. Согласно этому расчету интенсивность излучения центров i -го типа в момент времени после выключения возбуждающего импульса напряженности t_a равна:

$$B_i(t) = \frac{\alpha_{iv} \beta N_i}{\alpha_i + \beta} \left[1 - e^{-(\alpha_i + \beta)t_a} \right] \cdot e^{-t/\tau_i}.$$

Здесь α_{iv} , α_i - соответственно, вероятность излучательного перехода и полная вероятность перехода из возбужденного состояния в основное для центра i -го типа; N_i - полное число таких центров, β - число возбуждений в I сек, зависящее от величины приложенного напряжения.

Анализ выражения (2) показал, что оно качественно объясняет наблюдаемые на опыте зависимости $\alpha_i = \frac{B_i(0)}{\sum B_i}$ от V и t_a . Некоторое количественное расхождение между экспериментальными и расчетными зависимостями удалось улучшить путем учета зависимости α_{iv} от напряженности электрического поля [15].

Из соотношения (2) следует, что кинетика нарастания свечения пленок $ZnS:Mn$ также зависит от концентрации Mn и уровня возбуждения. Постоянная времени нарастания свечения τ_{iH} для каждого типа центров равна $\frac{1}{\alpha_i + \beta}$. Следовательно, чем больше β (т.е. уровень возбуждения), тем меньше τ_{iH} по сравнению с постоянной времени τ_i затухания свечения. Кроме того, стационарное значение яркости достигается тем скорее, чем больше α_i . Поэтому скорость нарастания свечения пленок $ZnS:Mn$ должна быть тем больше, чем большую долю в излучении составляет излучение "быстрых" центров, т.е. чем выше концентрация Mn .

Эти особенности подтверждаются на экспериментально снятых зависимостях интегральной яркости ЭЛ от времени с момента подачи на пленки $ZnS:Mn$ напряжения типа "меандр" (рис.9).

Действительно, при $C = 2$ вес. % (кр. 1, 2) нарастание свечения много быстрее, чем при $C = 0,2$ вес. % (ср. кр. 1 и 3).

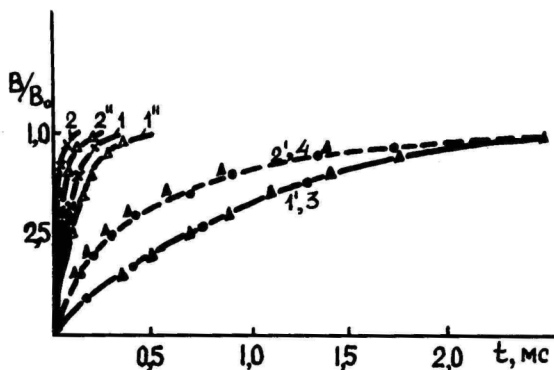


Рис. 9. Нарастание свечения пленок $ZnS:Mn$ с концентрацией 2 и 0,2 вес. % (кр. 1, 2 и 3, 4 — соответственно), пленок $ZnS:Mn, Cl$ (кр. 1', 2') и структур типа М-Д-П-Д-М (кр. 1'', 2'').

Кривые 1, 1', 1'', 3 — низкий уровень яркости ($V_0 \leq 30$ кд/м²).

Кривые 2, 2', 2'', 4 — высокий уровень яркости ($V_0 \sim 10^3$ кд/м²).

При заданной концентрации Mn скорость нарастания тем выше, чем больше яркость (ср. кр. 1 и 2, 3 и 4).

Следует отметить, что закон нарастания свечения не является экспоненциальным даже в случае малых концентраций Mn , т.е. одного типа центров свечения. Очевидно, это связано с тем, что кинетика нарастания свечения определяется также скоростью формирования электрического поля, а следовательно, и поляризационного заряда. Последняя, в свою очередь, зависит от величины приложенного напряжения [16].

Исследование кривых затухания и нарастания ЭЛ ПЭИС на основе пленок $ZnS:Mn, Cl$ показало, что они совпадают с таковыми для пленок $ZnS:Mn$ с концентрацией $\leq 0,2$ вес. % (ср. кр. 1 и 5 на рис. 7 и кр. 1', 3 на рис. 9). Скорость затухания свечения таких ПЭИС не зависит от уровня возбуждения.

Эти факты указывают на то, что в пленках $ZnS:Mn,Cl$ концентрация Mn не превышает 0,2 вес. % и имеются только центры одного типа ("одиночные").

При введении в пленочную электролюминесцентную структуру слоев диэлектрика, толщины которых сравнимы с d_{ZnS} , происходит уменьшение скорости нарастания и затухания свечения (ср. кр. 4, 4' с кр. 2, 2' на рис. 7 и кр. 1, 2 с кр. 1'', 2'' на рис. 9). Это обусловлено, по-видимому, тем, что наличие толстых диэлектрических слоев приводит к значительному увеличению RC электролюминесцентной структуры. Типичные значения времен нарастания t_n и затухания t_z свечения до разных уровней приведены для ПЭС на основе $M-D-P-D-M$ структур в таблице 3.

Таблица 3.

Значение времен нарастания t_n и затухания t_z свечения до разных уровней для $M-D-P-D-M$ структур на основе пленок $ZnS:Mn$, 2 вес. % при $E_0 \geq 10^3$ кд/м².

t_n , мс		t_z , мс	
до 0,64	до 0,9	до 0,36	до 0,1
0,04	0,1	0,2	0,85

Из вышеизложенного следует, что скорость затухания и нарастания свечения ПЭС на основе пленок $ZnS:Mn$ можно варьировать в довольно широких пределах, изменяя концентрацию Mn и условия возбуждения. Эта особенность расширяет возможности их практического использования.

4. Возможные применения ПЭС повышенной яркости.

Большая яркость и высокая крутизна ВЯХ ПЭС на основе пленок $ZnS:Mn(Cl)$ выдвигают их в число наиболее перспективных излучателей для создания многоэлементных индикаторов с матричной адресацией. Уже имеются сообщения о разработке на базе таких ПЭС матричных экранов для дисплеев и телевизоров с числом элементов 240×180 [7] и 320×240 [17], а также индикаторных матричных табло (40×50 элементов) на 32

знакомства [18]. Для индикаторной техники ПЭИС представляют интерес и с точки зрения создания универсальных матричных индикаторов, а также сегментных индикаторов повышенной яркости и контрастности. Небольшим изменением конструкции (добавлением "черного" слоя между электролюминесцентной пленкой и металлическим электродом) можно резко повысить контрастность ПЭИС [18].

Наличие собственной памяти сильно расширяет возможности применения пленочных электролюминесцентных М-Д-П-Д-М структур, в частности, делает их пригодными для устройств оптической, электрической и электронной записи информации, а также для систем диалогового типа в ЭВМ.

Кроме того, рассмотренные выше ПЭИС могут найти применение в преобразователях ультрафиолетового и инфракрасного излучения. Полезными для таких приборов свойствами ПЭИС являются высокая разрешающая способность, сильная нелинейность ВЯХ, чувствительность поляризационных свойств к излучению.

Литература

1. Физика и химия соединения A_2B_6 . М., "Мир" 1970, 363.
2. D. Curie. C. R. Acad. Sci. Paris, 258, 1964, 3269.
3. В.В. Осико, Е.И. Панасюк. Опт. и спектр. Сб. ст. I, "Люминесценция", 1963, 239.
4. Н.А. Власенко. "Фото- и электролюминесценция сублимат-фосфоров соединений A_2B_6 ". Автореферат докторской диссертации, Киев, 1975.
5. Т.П. Вишева, Н.А. Власенко и др. Тезисы докл. VI Всеобщей конф. по ЭЛ, Днепропетровск, 1977, 12.
6. T. Inoguchi, C. Suzuki, S. Mito. J. Electron. Eng., 1974, N 95, 44.
7. C. Suzuki, K. Okano. J. Electron. Eng., 1977, N 131, 40.
8. M. Takeda et. al. Proceedings of the 6th Conference on Solid State Devices, Tokyo, 1974.

9. W.E. Howarel, P.M. Get. Appl. Phys. Lett., 31, 1977, N6, 399.
10. Н.А. Власенко, Ю.В. Копытко, Ж.А. Пухлий, Е.Ф. Рыбалка. Тезисы докл. VI Всесоюзной конф. по ЭЛ, Днепропетровск, 1977, 40.
11. N.A. Vlasenko, S.A. Zynio, Y.V. Kopytko. Phys. Stat. Sol. (a), 29, 1975, 671.
12. T. Kushida, I. Tanaka, Y. Oka. J. Phys. Soc. Jap. 37, 1974, N 5, 1341.
13. W. Busse, H.E. Gumlich, B. Meissner, D. Theis. J. Luminescence, 12/13, 1976, 693.
14. E. Walentynowicz et al. J. of Luminescence, 17, 1978, N 1, 109.
15. В.С. Пекар. ФТП, 12, 1978, 6.
16. N.A. Vlasenko, S.A. Zynio. Phys. Stat. Sol., 20, 1967, 311.
17. Судзуки и др. "Дэнси дзайре", спец. выпуск "Дисупурэй дэбайсу гидзюцу", 1977, ноябрь.
18. Н.А. Власенко и др. Тезисы докл. VI Всесоюзной конф. по ЭЛ, Днепропетровск, 1977, 76.

THIN FILM ELECTROLUMINESCENT PANELS
WITH IMPROVED BRIGHTNESS BASED ON ZnS

N. Vlasenko, Yu. Kopytko, B. Kurilenko
A. Savin, Yu. Cyrkunov

S u m m a r y

Two types of thin film ZnS:Mn electroluminescent panels are investigated. The first of them contains chlorine as a coactivator. These films have their brightness of 2-4 orders of magnitude higher in comparison to the ordinary ZnS:Mn films prepared without chlorine under the same conditions of excitation (Fig. 1). ZnS:Mn, Cl films have high nonlinearity ($n = 10 \div 12$) and good luminous efficiency (up to 6 lumens per watt) (Fig. 2). The spectral and decay curves are not significantly affected by doping with chlorine. The enhanced light dissipation shows that the ZnS:Mn, Cl films are more coarse-grained due to the more perfect recrystallisation and therefore the matrix displays on these films have the contrast lower (Fig. 3).

The thin film sandwich structures with two insulator layers (got by evaporation of Y_2O_3 , Si_3N_4 or SiO) were prepared. In such MISIM-structures (Fig. 4) some metals (Al) or degenerated semiconductors (SnO_2) serve as electrodes. These structures have very high nonlinearity ($n \sim 45$) and intrinsic electrical, optical and electronic memory effects analogous to that described earlier in ref. 8, 9. The kinetics of build-up and decay of their brightness is investigated. It is shown that in decay curves four exponential terms can be selected with time constants slightly depending on manganese concentration (Table 1).

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРА ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ПЛЕНОК ZnS , ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ

Т.П.Вишева, Н.А.Власенко, Ю.В.Копытко,
К.А.Пухлий, Ю.А.Циркунов

Рассмотрены три возможности изменения цвета свечения пленок $ZnS:Mn$: увеличением концентрации активатора, легированием дополнительными примесями и использованием интерференции излучения. Исследованы свойства пленок ZnS при больших концентрациях Mn , пленок, дополнительно легированных фтором, а также интерференционное изменение цвета свечения в структурах с многослойными диэлектрическими зеркалами.

Пленочные электролюминесцентные структуры представляют в последнее время все больший интерес для практического использования. Одной из актуальных задач при разработке электролюминесцентных приборов на их основе является создание излучателей с разным цветом свечения. До сих пор интенсивная и стабильная электролюминесценция (ЭЛ) получена только в пленках $ZnS:Mn$, что связано с особенностями Mn как активатора - внутрицентровым характером электронных переходов и ионовалентностью примеси с замещаемыми ею ионами основного вещества. Первая особенность обуславливает сравнительно малую роль центров безызлучательной рекомбинации в процессе ЭЛ, а вторая - отсутствие быстрого старения, связанного с дрейфом заряженных центров [1]. Использование для решения поставленной выше задачи пленок соединений A_2B_6 с другими активаторами (например, Cu , Ag , редкоземельные элементы) не дает пока положительных результатов, в основном, из-за малого срока службы их. Дело в том, что все известные активаторы, кроме Mn , внедряются в эти соединения в виде ионов, заряд которых

отличается от заряда ионов основной решетки. Поэтому как активаторные так и возникающие при их внедрении компенсирующие центры подвержены сильному дрейфу при напряженностях электрического поля, необходимых для ЭЛ с ударным механизмом возбуждения. В связи с этим представляет интерес исследовать возможность изменения цвета свечения пленок ZnS , легированных Mn . В данной работе рассматриваются три возможности изменения спектра излучения электролюминесцентных пленок $ZnS:Mn$: во-первых, путем повышения концентрации Mn , во-вторых, легированием их дополнительными примесями, и, в-третьих, использованием интерференции излучения.

Известно, что люминесценция $ZnS:Mn$ обусловлена переходом ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ в ионе Mn^{2+} [2]. Энергетическое положение уровней иона Mn^{2+} зависит от симметрии кристаллического поля в его окружении. Понижение симметрии кристаллического поля приводит к расщеплению уровней. Поэтому спектр излучения $ZnS:Mn$ может быть неэлементарным, а положение и относительная интенсивность отдельных полос - зависит от кристаллической структуры, т.е. от условий получения и термообработки образцов, а также от присутствия в ближайшем окружении иона Mn^{2+} заряженных дефектов, например, иона Cl^- вместо S^{2-} , однозарядной вакансии серы, междуузельного ионизированного донора. На полосу излучения иона Mn^{2+} может влиять также обменное взаимодействие между этим ионом, имеющим пять электронов с параллельными спинами, и ближайшими его соседями, если последние имеют неспаренные электроны. Такое взаимодействие должно проявляться, например, в случае "парных" марганцевых центров, возникающих при большой концентрации активатора [3]. Рассмотрение опубликованных данных по спектру излучения $ZnS:Mn$ показывает, что в большинстве работ наблюдалась одна "оранжевая" ("O") полоса с максимумом 583-595 нм [2]. Однако имеются и сообщения о наличии нескольких полос в этом спектре в зависимости от температуры образца, условий получения люминофора и концентрации активатора [4-7]. В этих работах показано, что основная ("O") полоса неэлементарна и состоит из нескольких неразрешенных компонент, связываемых либо с "парными" центрами [4, 5], либо с марганцевыми ионами, имеющими разную симметрию окружения (гексагональную, тригональную или кубическую) [6]. Кроме того, наблюдалась "красная" ("K") полоса (680-710 нм), приписываемая

комплексам ионов Mn с кислородом [5] или фтором [7].

В данной работе исследованы спектры излучения пленок $ZnS:Mn$, полученных таким же способом, как и в работе [4]. Содержание Mn в пленках изменялось от 0,2 до 6 вес. %. В качестве дополнительной примеси использовался фтор. Его вводили в пленки либо одновременно с Mn в виде MnF_2 , либо независимо от Mn . В первом случае будем обозначать пленки $ZnS:MnF_2$, а во втором - $ZnS:Mn,F$.

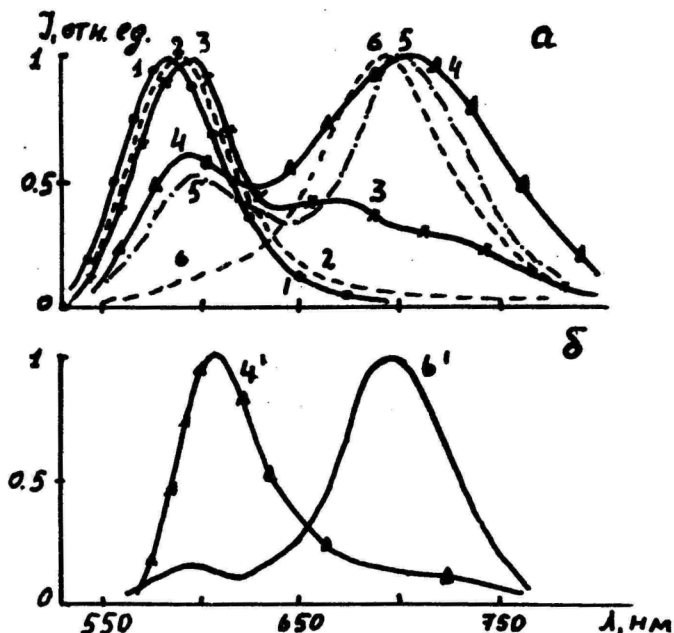


Рис. 1. Спектры излучения пленок $ZnS:Mn$ (кр. 1-3, $C \leq 0,5$; 2 и 6 вес. % соответственно); пленок $ZnS:Mn,F$, 6 вес. % (кр. 4, 4') и пленок $ZnS:MnF_2$, 2 вес. % (кр. 5, 6, 6') при $300^\circ K$ (а) и $77^\circ K$ (б).

На рис.1 приведены нормированные спектры ЭЛ при $300^\circ K$ пленок $ZnS:Mn$ при разной концентрации Mn (кр. 1-3), пленок $ZnS:Mn,F$ (кр. 4) и пленок $ZnS:MnF_2$ (кр. 5, 6). Видно, что с повышением концентрации Mn полоса смещается в длинноволновую область. При $C \geq 2$ вес. % прояв-

яется ее асимметрия и перегиб в области 580–595 нм, свидетельствующие о наличии, по меньшей мере, двух компонент ($\lambda_{max} \sim 583$ и ~ 595 нм). Кроме того, возникает "К"-полоса с основным максимумом при 670 нм и слабо выраженным максимумом при ~ 725 нм.

Введение фтора в пленки $ZnS:Mn$ резко усиливает "К"-полосу при $C = const$ (ср. кр. 3 и 4–6 на рис. I а), причем форма и положение максимумов этой полосы разные для пленок $ZnS:Mn, F$ и $ZnS:MnF_2$ (кр. 4 и 5, 6). В случае пленок $ZnS:MnF_2$ спектр ЭЛ зависит также от температуры их отжига ($T_{отж.}$). С понижением $T_{отж.}$ увеличивается отношение интенсивностей "К" и "О" полос (ср. кр. 5 и 6 на рис I) и первая из них при этом смещается в коротковолновую область.

Исследование температурной зависимости спектров ЭЛ в интервале 78–300° К показало, что в отличие от "О"-полосы, слабо зависящей от температуры, "К"-полоса сильно ослабляется в случае пленок $ZnS:Mn$ и $ZnS:Mn, F$ (ср. кр. 4 и 4' на рис. I) и слабо зависит от T в случае пленок $ZnS:MnF_2$ (см. кр. 6 на рис. I а и кр. 6' на рис. I б). Следует отметить, что "вымораживание" "К"-полосы сопровождается длинноволновым смещением максимума "О"-полосы в сторону больших длин волн с одновременным уширением длинноволновой части ее.

Для выяснения характера электронных переходов, ответственных за "К"-полосы, было проведено сравнение волн яркости в разных участках спектра пленок $ZnS:Mn(F)$. Оказалось, что при всех концентрациях марганца волны яркости для "О" и "К" полос одинаковы, если не считать некоторого различия в величине постоянной составляющей (рис. 2). Для обеих полос в волнах яркости присутствуют только пики, синфазные с возбуждающим напряжением. Отсюда можно сделать вывод, что новые полосы излучения, появляющиеся при большой концентрации Mn и (или) введении фтора, обусловлены внутрицентровыми переходами в марганцевых центрах, а не рекомбинацией носителей на локальных уровнях, которые могут возникнуть при этом [8]. Более медленный спад пиков яркости и связанная с этим большая постоянная составляющая в волнах яркости для "К"-полосы, указывает на то, что соответствующая постоянная времени затухания свечения, характеризующая время жизни возбужденного состояния τ , в этом случае больше, чем для "О"-полосы.

Согласно теоретическим оценкам, проведенным в работе [9],

увеличение τ для марганцевых центров в ZnS ожидается при понижении симметрии окружения иона Mn^{2+} (например, до C_{2v}

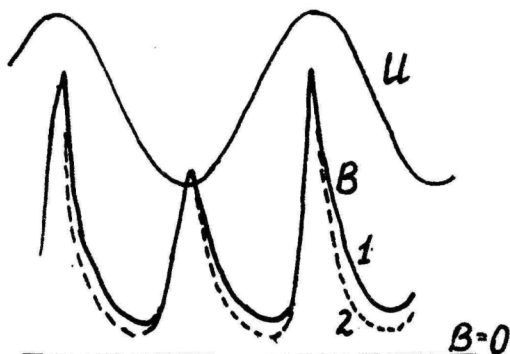


Рис. 2. Волны яркости пленок $ZnS:Mn,F$ (6 вес. %) в "красной" (1) и "оранжевой" (2) областях спектра, $f = 200$ Гц.

вместо T_d). Центры с пониженной симметрией могут возникать в исследованных пленках $ZnS:Mn(F)$ вследствие образования комплексов двух типов: 1) „ $Mn^{2+} - [D]^+$ “, где $[D]^+$ - ионизированный донорный центр (вакансия серы, F^- вместо S^{2-} , междуузельные ионы Mn_i и Zn_i) и 2) квазимолекулярные центры типа „ MnF_2 “. Очевидно, что в перечисленных центрах отличаются как симметрия окружения иона Mn^{2+} , так и степень перекрытия волновых функций этого иона с ближайшими соседями. Если связывать "К"-полосу с такими комплексными центрами, то можно объяснить различие в ее форме и положении максимумов в зависимости от условий получения и легирования пленок.

"Вымораживание" "К"-полосы в спектрах пленок $ZnS:Mn$ и $ZnS:Mn,F$ можно трактовать как повышение симметрии в окружении ионов Mn^{2+} в комплексах I типа, вследствие изменения зарядового состояния донора (при понижении температуры донорные центры становятся нейтральными). Однако комплекс „ $Mn^{2+} - [D]^0$ “ все же отличается от обычного "одиночного" иона „ Mn^{2+} “ в ZnS величиной обменного взаимодействия с ближайшими соседями. Если предположить, что возмущение иона Mn^{2+} при этом меньше, чем в случае понижения симметрии ок-

ружения, но больше, чем в "парных" марганцевых центрах, то можно объяснить в рамках рассматриваемой модели центров появление новой (длинноволновой) компоненты в "0"-полосе при "вымораживании" "K"-полосы.

Что касается практического аспекта проведенных исследований, то из вышеизложенного следует, что легируя пленки $ZnS:Mn$ (≥ 2 вес. %) фтором, можно получить излучатели с красным цветом свечения. Яркость их составляет пока не более 50 кд/м^2 , однако можно надеяться на ее повышение при совершенствовании технологии.

Другой возможностью получения источников света с разным цветом свечения на базе электролюминесцентных пленок $ZnS:Mn$ является использование интерференции излучения [10]. Ранее сообщалось о зеленых и красных излучателях такого типа, в которых электролюминесцентная пленка располагалась между двумя высокоотражающими металлическими зеркалами - электродами, образующими полость интерферометра Фабри-Перо [11]. Недостатками этих излучателей является невысокая яркость, низкая светоотдача и быстрое старение. Основные причины их: сильное поглощение света в металлических пленках и вредные последствия диффузии металла из нижнего зеркала в электролюминесцентный слой. В данной работе сообщается об излучателях, в которых металлические зеркала заменены многослойными диэлектрическими (МД), представляющими собой 5 или 7 чередующихся слоев ZnS и MgF_2 толщиной $\lambda/4$. Коэффициент отражения таких зеркал $\sim 85\%$ и 92% соответственно. Вариацей толщины электролюминесцентной пленки в небольших пределах ($\pm 30 \text{ нм}$) получены излучатели с зеленым, желто-оранжевым и красным цветом свечения с яркостью $\sim 10^3 \text{ кд/м}^2$. Типичные спектры излучения их приведены на рис. 3. Полуширина полосы излучения равна 4-6 нм в случае излучателей с двумя зеркалами и 8-12 нм для излучателей с нижним МД и верхним металлическим зеркалом. Включение одного из МД зеркал в межэлектродный промежуток электролюминесцентной структуры позволило повысить запас электрической прочности, светоотдачу (\sim в 2 раза) и долговечность. Время полуспада яркости с уровня $\sim 300 \text{ кд/м}^2$ составляет ~ 500 час, в то время как для излучателей с металлическими зеркалами не превышает десятка часов.

Пленочные электролюминесцентные структуры с МД зеркалами могут найти применение как частотно-селективные излуча-

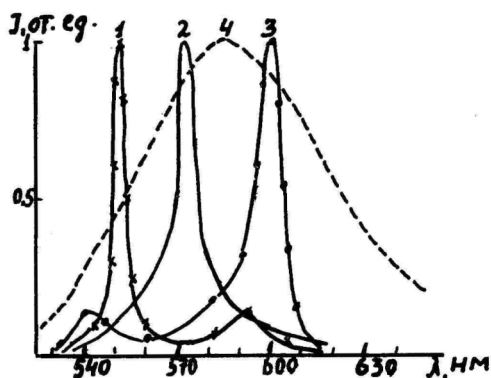


Рис. 3. Спектры электролюминесцентных структур с МД зеркалами при разных толщинах пленок $ZnS:Mn$:
 1 - 0,420 мкм; 2 - 0,455 мкм;
 3 - 0,460 мкм;
 4 - "естественная" полоса излучения $ZnS:Mn$.

тели для задач оптоэлектроники, а также при разработке многоцветных индикаторов, в частности, матричных.

Литература

1. Н.А. Власенко. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 379, Тарту, 1976, 21.
2. Физика и химия соединений A_2B_6 . М., 1970, 334.
3. D.S. McClurg. J. Chem. Phys., 39, 1963, 2850.
4. Н.А. Власенко. Опт. и спектр., 8, 1960, 847.
5. В.В. Осико. Опт. и спектр., Сб. ст. I. "Люминесценция", 1963, 244.

6. Н.Д. Борисенко, Ф.Ф. Коджеспиров, Б.А. Полежаев. ЖПС, 24, 1976, 466.
7. E.W. Chase, R.T. Happlewhite, D.C. Krupka, D. Kahng. J. Appl. Phys., 40, 1969, N 6, 2512.
8. Н.А. Власенко. Уч. Зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 315, Тарту, 1973, 3.
9. W.E. Hagston. Proc. Phys. Soc., 92, 1967, 578, 1096.
10. Н.А. Власенко, С.А. Зынько, Ж.А. Пухлий. Опт. и спектр., 28, 1970, вып. I, 135.
11. Н.А. Власенко, С.А. Зынько, Ж.А. Пухлий. В сб. "Полупроводниковая техника и микроэлектр.", Киев, "Наукова думка", 1970, вып. 4, 33.

ALTERATION OF ELECTROLUMINESCENT SPECTRUM OF
MANGANESE DOPED ZnS THIN FILMS

T. Visheva, N. Vlasenko, Yu. Kopytko,
J. Puhly, Yu. Cyrkunov

S u m m a r y

Three possibilities for alteration of colour of ZnS:Mn electroluminescent thin films are considered: 1) by means of increase in manganese concentration, 2) by introduction additional dopants, 3) by using the interference of luminescent radiation.

It is shown that high concentrations of Mn give rise to new bands in "red" region of spectrum. These bands are enhanced by additional doping with fluorine. It is supposed that these bands originate in radiative transitions in Mn^{2+} ions, included into complex luminescent centers $Mn^{2+} - [D]^+$, where $[D]^+$ is an ionized donor defect or a quasimolecul of MnF_2 . Red-emitting light sources based on Zn:Mn(F) have been produced their arbitrary brightness being about 15 ftL.

For the alteration of colour by the interference the complex electroluminescent structures with multilayer dielectric reflectors were developed. By means of these structures green and red-emitting light sources with brightness about 300 ftL were achieved by variation of the thickness of electroluminescent layer only. The efficiency, breakdown voltage and lifetime of these are higher than those for the structures with metallic reflective layers.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРА
ПОСТОЯННОГО ТОКА НА БАЗЕ $ZnS:Mn$

В.П. Васильченко, А.К. Каск

На основе всестороннего анализа вольт-амперных характеристик несформованных электролюминесцентных конденсаторов делается вывод о механизме прохождения тока через ячейку. Изучение влияния температуры и влаги на электрические свойства ячейки позволило предложить зонную схему поверхностной фазы $Cu_{1,8}S$.

Постановка задачи

В электролюминесцентных конденсаторах постоянного тока (ЭЛКПТ) в отличие от конденсаторов, работающих в переменном электрическом поле, четко выделяются две области - высокоомная область, сосредоточенная у положительного электрода и обычно не превышающая 10 % от толщины ЭЛКПТ, и низкоомная область, занимающая до 90 % толщины ЭЛКПТ, прилегающая к отрицательному электроду.

Считается, что высокоомный слой ответственен за процессы, приводящие к возбуждению свечения электролюминесцентного конденсатора, а функции низкоомного слоя сводятся к роли простого электрода. Образование высокоомной прослойки имеет место в результате формовки ЭЛКПТ и хорошо описано во многих работах.

Высокая проводимость низкоомного слоя обусловлена наличием пленки сульфида меди на поверхности зерен ZnS . Свойства сульфидов меди рассматривались нами в работе [1]. Было показано, что, судя по ширине запрещенной зоны, поверхностная фаза представляет собой т.н. дюрлеит - $Cu_{1,8}S$. Из наиболее важных электрических свойств можно отметить резкую зависимость сопротивления от температуры - при нагрева-

нии электролюминофора постоянного тока сопротивление поверхностной фазы необратимо растет.

Это очень важное обстоятельство, если вспомнить два факта.

Во-первых; ЭЛКПТ является прибором с высокой степенью нелинейности вольт-яркостной характеристики, следовательно, даже незначительное изменение напряжения на активной (высокоомной) области конденсатора из-за изменения сопротивления пассивной (низкоомной) части может привести к значительным изменениям яркости ЭЛКПТ.

Во-вторых, в процессе работы, а особенно формовки, ЭЛКПТ значительно нагревается (существует даже критическая температура, ниже которой формовка не происходит [2]), а это приведет к изменению сопротивления поверхностной фазы.

В данной работе мы попытались подробно изучить электрические свойства поверхностной фазы, с тем, чтобы выделить в многочисленных нестабильностях ЭЛКПТ те из них, которые обусловлены нестабильностью сульфида меди.

Особенности методики эксперимента

Изучение электрических свойств поверхностной фазы проводилось в конденсаторах, представляющих собой разборные ячейки. В качестве электродов использовались либо два проводящих стекла, либо проводящее стекло и медная полированная пластина. В медную пластину непосредственно была впаяна медь - константановая термопара для контроля температуры конденсатора.

Сжатие электролюминофора постоянного тока между обкладками конденсатора осуществлялось до 100 атм. Толщина слоя электролюминофора колебалась от 80 до 120 мкм.

Важным обстоятельством следует считать отсутствие какого-либо связующего. Последнее может в значительной мере исказить результаты опытов.

С большой степенью достоверности электрические свойства такой ячейки можно приписать поверхностной фазе, а не сульфиду цинка. Естественно, это справедливо если не наступила формовка ЭЛКПТ. Отсюда вытекает второе требование к методи-

ке эксперимента - необходимость работы при низких напряжениях, т.е. при напряжениях, при которых не наступает формовка. В наших экспериментах рабочее напряжение не превышало 7 В.

Вольт-амперная характеристика такой ячейки нелинейна и описывается степенной функцией, значение показателя которой изменяется от 1,4 до 1,7 в зависимости от условий прохождения тока через ЭЛКИП. Однако, как будет показано ниже, электрические параметры изучаемых образцов можно в какой-то мере стабилизировать, что позволит в дальнейшем вполне однозначно описывать их свойства.

Влияние влаги на электрические свойства поверхностной фазы

Изучение зависимости сопротивления поверхностной фазы от температуры проводилось при импульсном режиме нагрева.

Вышеописанная ячейка помещалась в стеклянную пробирку с открытым верхом, которую, в свою очередь, можно было помещать либо в маслянную баню с различной температурой, либо в смесь льда с водой ($T = 273 \text{ K}$). Термопара, установленная непосредственно в одной из обкладок конденсатора, показала довольно быстрый нагрев и охлаждение образцов.

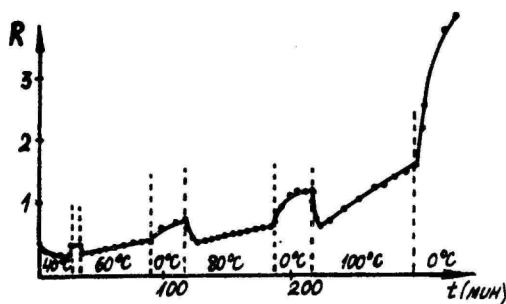


Рис. 1. Изменение сопротивления ячейки при "импульсном" изменении температуры.

Результат данного опыта представлен на рис. 1., из которого видно, что имеется по крайней мере два почти независимых процесса: необратимое увеличение сопротивления при высоких температурах - процесс достаточно медленный, и уменьшение сопротивления проводящей фазы с ростом температуры, которое имеет место при всех температурах, при которых проводился опыт. Более тщательный анализ показал, что последнее явление практически безынерционно.

Остановимся подробнее на первом процессе. Последующее исследование показало, что увеличение сопротивления поверхностной фазы не является необратимым, а скорее квазиобратимым. Действительно, выдерживание образца при комнатной температуре и влажности приводит к постепенному уменьшению сопротивления почти до начального уровня (рис. 2.). Если же об-

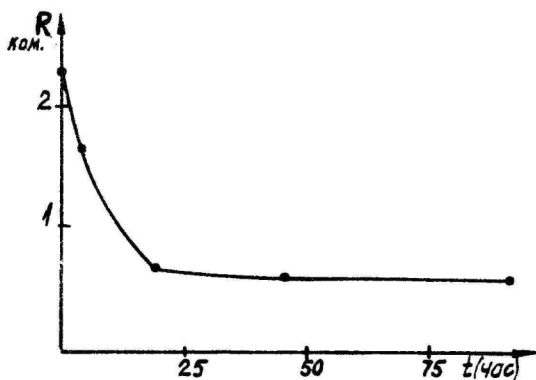


Рис. 2. Уменьшение сопротивления просушенной ячейки при хранении в "комнатных" условиях.

разец хранить при комнатной температуре и в сухой атмосфере (закрытый стеклянный сосуд с P_2O_5 на дне), его сопротивление остается действительно необратимо высоким.

Таким образом, увеличения сопротивления поверхностной фазы при нагревании объясняется сушкой образца.

Представляет интерес подробное исследование процесса десорбции влаги под действием температуры.

На рис. 3. представлена зависимость сопротивления образца постоянному току от времени при температуре 110°C в

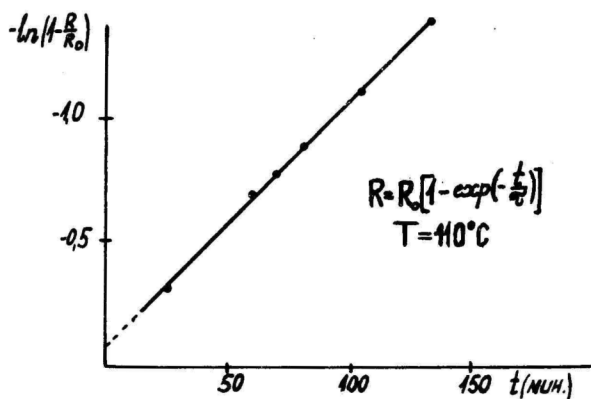


Рис. 3. Изменение сопротивления ячейки во времени при $T = 110^{\circ}\text{C}$ в полулогарифмических координатах.

координатах $\ln\left(1 - \frac{R}{R_0}\right)$ и t . За значение R_0 принято сопротивление, которое приобрел образец спустя приблизительно 4 часа и которое практически больше не изменялось. Как видно из рис. 3, процесс изменения сопротивления хорошо описывается экспоненциальным соотношением:

$$R = R_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right].$$

Постоянная времени τ есть функция температуры и условий отвода влаги. В конкретном случае она оказалась равной приблизительно 110 мин.

Экспоненциальная зависимость является наиболее простой для неосложненных естественных процессов. Естественно предположить, что по этому закону изменяется концентрация влаги в образце в процессе сушки. Но в таком случае отсюда вытекает далеко не очевидное следствие, что сопротивление поверхностной фазы обратно пропорционально концентрации влаги, адсорбированной на поверхности зерен электролюминофора.

Исследование зависимости скорости изменения сопротивления образцов (скорости десорбции влаги) от температуры пока-

вало, что здесь имеет место также экспоненциальная зависимость с энергией активации 0,66 эВ.

Интересно отметить, что в [3] говорится о частичном восстановлении свойств длительно работавших электролюминесцентных конденсаторов путем прогрева их в отсутствии поля. При этом приводится энергия активации восстановления $0,4 \div 0,5$ эВ. Объясняется это процессом обратной диффузии ионов меди в объем кристалла из области барьера.

Вполне возможно, что все это можно объяснить просушкой электролюминофора.

Рассматриваемые образцы представляют собой очень сложные системы с точки зрения физических процессов: сочетание высокоомных зерен сульфида цинка с низкоомной поверхностной фазой $Cu_{1,8}S$, которая в свою очередь, представляет собой очень тонкую пленку с ярко выраженными полупроводниковыми свойствами (высоколегированный дырочный полупроводник $\rho = 3 \div 30$ Ом.см [4]). На прохождение тока в такой системе будут оказывать влияние контактные явления между отдельными зернами, адсорбция на поверхности зерен, в частности влаги, и, возможно, наличие диэлектрических прослоек (например, прослойка ZnS , если $Cu_{1,8}S$ покрывает зерно люминофора не сплошным слоем, а отдельными островками).

Влияние влаги может сказаться на искривлении зон в приповерхностном слое $Cu_{1,8}S$, и изменении, тем самым, поверхностной проводимости, на уменьшении сопротивления диэлектрических прослоек за счет их шунтирования, на перераспределении напряжения между различными компонентами слоя и т.д.

Важную информацию для выяснения влияния влаги на электрические свойства поверхностной фазы дает сравнение вольт-амперных характеристик просушенного и непросушенного конденсаторов.

На рис. 4. представлены две вольт-амперных характеристики в логарифмических координатах. Из рисунка видно, что ток зависит от напряжения по степенному закону в обоих случаях, причем показатель степени в случае непросушенного люминофора несколько меньше, чем у просушенного.

Важным является то обстоятельство, что наличие влаги, значительно увеличивая проводимость, слабо влияет на механизм токопрохождения.

Для выяснения механизма токопрохождения через подобные системы необходимо подробнее рассмотреть электрические свой-

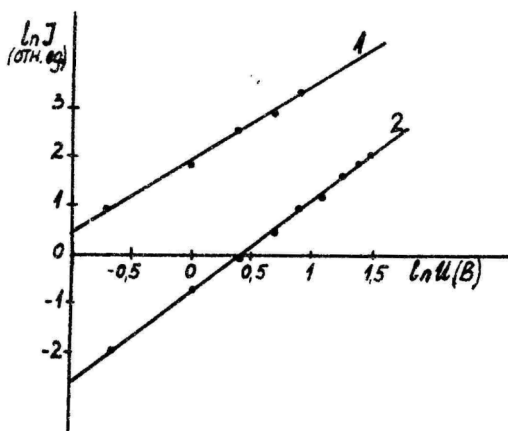


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики просушенного (2) и непросушенного (1) образцов в логарифмических координатах.

ства поверхностной фазы.

Электрические свойства поверхностной фазы

В дальнейшем, при описании электрических свойств поверхностной фазы мы будем иметь в виду хорошо просушенный электролюминофор. Сушка производится при температуре 100°C в течение 8-10 часов. Критерием окончания сушки является неизменность сопротивления постоянному току.

Для выяснения механизма прохождения тока через образец изучались вольт-амперные характеристики при различных температурах.

На рис. 5. приведены указанные характеристики в двойных логарифмических координатах.

Как видно из рисунка, вольт-амперные характеристики в логарифмических координатах представляют собой прямые линии, наклон которых слабо зависит от температуры. Именно это обстоятельство и позволило выше пользоваться таким параметром

как сопротивление постоянному току при описании свойств электролюминесцентной ячейки.

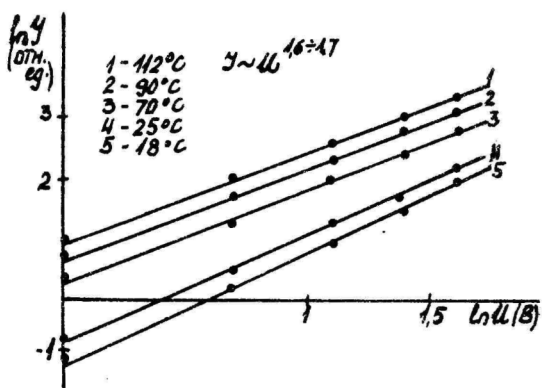


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики просушенных образцов при различных температурах. 1 - 112 °С; 2 - 90 °С; 3 - 70 °С; 4 - 25 °С; 5 - 18 °С.

Исходя из наклона прямых можно записать, что вольт-амперная характеристика ячейки описывается выражением

$$I \sim U^{1,6 \div 1,7}$$

Слабая зависимость наклона от температуры указывает на туннельный характер прохождения тока через барьеры.

Анализируя зависимость сопротивления образца от температуры, мы получили экспоненту с энергией активации $\sim 0,3 \div 0,4$ эВ, (рис. 6) т.е.

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right).$$

Энергию активации $E = 0,3 \div 0,4$ эВ естественно приписать энергии ионизации акцепторных уровней в сульфиде меди. Колебания ее значений (0,3 ÷ 0,4 эВ) обусловлены различным напряжением, при котором измеряется ток. С ростом напряжения энергия активации слегка уменьшается (0,4 эВ соответствует измерению тока при 0,5 В, 0,3 эВ - при 7 В).

Таким образом, можно записать, что вольт-амперная характеристика электролюминесцентной ячейки постоянного тока

при малых напряжениях описывается выражением

$$I = \alpha \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot U^{1,6 \div 1,7}$$

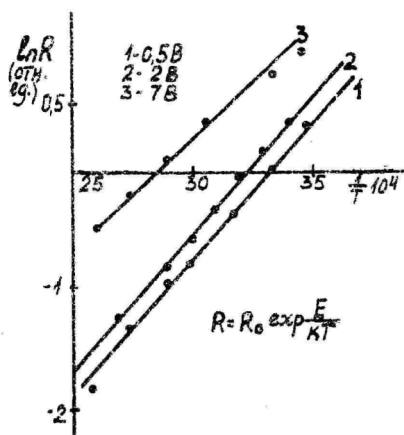


Рис. 6. Зависимость сопротивления образца от температуры при различных напряжениях.
 1 - напряжение на образце 0,5 В,
 2 - напряжение на образце 2 В,
 3 - напряжение на образце 7 В.

Обсуждение результатов

Приведем еще раз сводку электрических свойств поверхностной фазы электролиминофоров постоянного тока.

1. Величина тока через ячейку, заполненную электролиминофором при напряжениях, при которых еще не начинается формовка, сильно зависит от концентрации адсорбированной влаги, от температуры образца и от количества прошедшего заряда через образец (гистерезис характеристик).

2. Характер прохождения тока (вид вольт-амперных характеристик) слабо зависит от перечисленных выше параметров и представляет собой степенную функцию от напряжения. Показатель степени изменяется от 1,4 (непросушенный люминофор) до 1,7.

3. Анализ температурной зависимости проводимости образцов показывает экспоненту с энергией активации $E = 0,3 \div 0,4$ эВ. Величина E слабо уменьшается с увеличением приложенного напряжения.

4. Если предположить, что процесс десорбции влаги идет по простейшему закону (экспонента), то проводимость поверхностной фазы пропорциональна концентрации влаги в образце.

5. Анализ температурной зависимости скорости десорбции влаги показывает экспоненту с энергией активации 0,66 эВ. Для объяснения вышеперечисленных фактов можно предложить следующую модель.

Как известно, независимость вольт-амперных характеристик от температуры указывает на туннельный характер токопрохождения через барьеры. В нашем конкретном случае наиболее вероятным барьером можно считать прослойку сульфида цинка между двумя островками сульфида меди. Зная ширину запрещенной зоны этих соединений и характер их проводимостей, можно оценить эффективность туннельного прохождения тока в

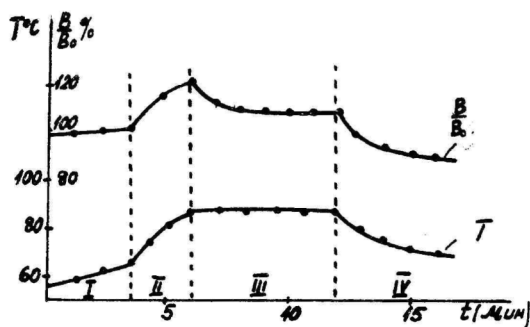


Рис. 7. Зависимость яркости свечения ЭЛКПТ от температуры образца (не стационарный случай).

рассматриваемой системе.

Естественно, величина туннелирующего тока пропорциональна концентрации дырок у барьера. Последняя зависит экспоненциально от температуры, т.к. основным источником дырок является процесс ионизации акцепторной примеси (вакансии меди [4]). Высота залегания акцепторного уровня составляет 0,4 эВ над потолком валентной зоны.

На концентрацию дырок в приповерхностной зоне большое влияние оказывает поверхностный заряд, обусловленный адсорбцией различных веществ, в том числе, влаги [5]. Судя по всему, адсорбция влаги приводит к изгибу зон в приповерхностной области вверх, что приводит к повышению концентрации дырок непосредственно у барьера.

Для проверки последнего предположения мы проследили за изменением контактной разности потенциалов между поверхность просушенного электролюминофора постоянного тока и золотым электродом в ходе адсорбции влаги. При этом мы пользовались широко известной методикой, использующей динамический конденсатор [6]. Эксперимент показал, что в ходе адсорбции влаги для поддержания нулевого напряжения на входе усилителя необходимо уменьшать положительный потенциал золотого электрода, что подтверждает изгиб зон вверх. Интересно отметить, что величина изменения потенциала золотого электрода составляла 0,23 В.

Анализ температурной зависимости тока непросушенных образцов показал экспоненту с энергией активации 0,18 эВ. Это понижение и обусловлено изгибом зон вверх за счет адсорбции влаги.

Некоторое понижение энергии активации при повышении напряжения (рис. 6) обусловлено, по-видимому, также изменением изгиба зон за счет внешнего напряжения.

Заключение

Процессы, рассмотренные в данной работе, имеют место лишь при напряжениях, не превышающих $7 \div 10$ В, т.е. когда еще не наступает процесс формовки. Такое напряжение остается на пассивной (низкоомной) части сформованного ЭЛКПТ в рабочих

режимах. Отсюда следует важность изучения именно этого диапазона напряжений, т.к. от стабильности свойств пассивной части ЭЛКПТ зависит в значительной мере и стабильность всего конденсатора.

Можно привести примеры вышесказанному.

1. Широко известен факт, что негерметизированный ЭЛКПТ, простоявший без напряжения некоторое время, восстанавливает свою яркость, которая затем быстро падает до стационарного уровня. Это объяснялось уменьшением толщины активной области за счет обратной диффузии меди из сульфида цинка (частичная расформовка) [7]. Однако, эксперимент показывает, что если ЭЛКПТ хранился в сухом воздухе, то никакого увеличения яркости нет. Наоборот, наблюдается разгорание свечения.

Причина этого заключается в том, что ЭЛКПТ нагревается во время работы, и при этом происходит десорбция влаги, приводящая к увеличению сопротивления пассивной части конденсатора. Конденсатор, простоявший в воздухе без напряжения, вновь адсорбирует влагу и тем самым понижает сопротивление пассивной части.

Если же возможность адсорбции влаги исключена (сухой воздух), прироста яркости не наблюдается. Наоборот, наблюдается уменьшение сопротивления пассивной части (разгорание яркости) за счет разогрева.

2. У хорошо просушенных конденсаторов нет начального быстрого старения, которое можно объяснить увеличением сопротивления пассивной части за счет десорбции влаги, которая идет параллельно с формовкой.

Интересно проследить за изменением яркости ЭЛКПТ при изменении его температуры. На рис. 7 представлены кривые изменения температуры и яркости конденсатора, при этом ясно видна конкуренция двух процессов: уменьшения сопротивления пассивной части (увеличение яркости) за счет увеличения температуры и одновременное увеличение сопротивления ее (уменьшение яркости) за счет десорбции влаги.

График условно можно разделить на 3 зоны. I зона (0-6 мин) нагрев образца с переменной скоростью - яркость также растет с переменной скоростью; II зона (6-12 мин) - постоянная температура - яркость падает за счет десорбции влаги; III зона (12-18 мин) охлаждение образца - яркость падает.

Данные примеры показывают, что многие нестабильности ЭЛКПТ можно с успехом объяснить свойствами поверхностной фазы.

Литература

1. В.П. Васильченко, А.К. Каск. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 466, Тарту, 1978, 42.
2. В.П. Васильченко, А.К. Каск. То же, 26.
3. В.А. Селезнев. Исследование старения и других свойств цинк-сульфидных электролюминофоров, возбуждаемых постоянным и переменным напряжением. Канд. дисс., М., 1977.
4. К. Okamoto, S. Kawai. Jap. J. Appl. Phys., 12, 1973, 1130.
5. Г.П. Пека. Физика поверхности полупроводников, Киев, "Наукова думка", 1967.
6. В.А. Царев. Контактная разность потенциалов и ее влияние на работу электровакуумных приборов. М., Гостехиздат, 1959.
7. А.А. Вдовенков и др. Укр. физ. ж., 16, 1971, 366.

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF ZnS:Mn
DIRECT CURRENT ELECTROLUMINOPHOR

V. Vasilchenko, A. Kask

S u m m a r y

The current-voltage relationships of the system $Cu_xS-ZnS:Mn$ known as an efficient DC electroluminophor are determined at various conditions of temperature and humidity. No binder was used in these polycrystalline layers and the experiments were carried out at low voltages (up to 7 volts), so that the peculiarities observed are reduced to them in copper sulphide surface phase having the conduction higher for several orders of magnitude. It is shown that the raise in temperature leads to the desorption of water vapour with the activation energy of 0,66 eV. The current-voltage relationship for dried luminophor at low voltages (where no forming process takes place) is approximated by the expression $I = \exp(-\frac{E}{kT}) \cdot U^{1,6+1,7}$, where the activation energy $E = 0,3 + 0,4$ eV and slightly decreases with increasing of applied voltage. An intercrystallite tunneling current in the luminescent layer is supposed to be responsible for the observed phenomena.

ЭФФЕКТ ПОТЕМНЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЛОЕВ

В.А. Кыласов, М.Т. Серобабин, Р.В. Корнева

Рассмотрены характерные особенности эффекта потемнения, наблюдаемого на различных стадиях хранения и эксплуатации ЭЛ-приборов. Приводятся результаты экспериментального исследования эффекта потемнения. Предлагается ряд технологических рекомендаций по улучшению сохраняемости и долговечности ЭЛ-приборов.

Особенности эффекта потемнения

Эффект потемнения ЭЛ-слоя выражается в изменении его окраски от светло-желтой до светло- или темно-серой, при этом яркость ЭЛ-приборов значительно понижается (в 1,5 ÷ 10 раз). Этот эффект проявляется только при наличии электрического поля, т.е. при подаче на электроды ЭЛ-прибора возбуждающего напряжения звуковой частоты (50 ÷ 5000 Гц).

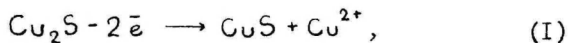
Потемнение может иметь различный характер (пятна и полосы произвольной формы, сплошное потемнение, потемнение по периметру и т.д.) и проявляться как на ранних стадиях (часы и даже минуты), так и после длительной эксплуатации (сотни и тысячи часов). Кроме того, потемнение часто проявляется при эксплуатации ЭЛ-приборов после хранения их в течение нескольких лет.

В литературе, посвященной долговечности ЭЛ-приборов, достаточно разносторонне рассматриваются физические причины спада яркости [1-8], однако эффекты, связанные с потемнением ЭЛ-слоя, остаются вне поля зрения. Кроме того, физические модели старения не учитывают влияния на люминесценцию внешней среды, т.е. рассматривают процесс в "чистом" виде, без учета особенностей технологии изготовления ЭЛ-при-

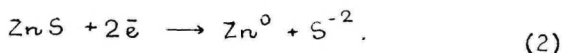
боров и условий их хранения и эксплуатации.

Замечено, что потемнение ЭЛ-слоя в сильной степени зависит от присутствия в слое влаги. Так, у ЭЛ-прибора, выдержанного при повышенной влажности, участки ЭЛ-слоя, наименее защищенные от внешней среды, темнеют быстрее, чем остальная поверхность слоя. Однако недостаточно было просто констатировать этот факт и направлять усилия лишь на исключение остаточной влаги в ЭЛ-слое или проникновения влаги в ЭЛ-приборы извне, поскольку при длительном хранении влага может накапливаться и в самом ЭЛ-слое, как продукт продолжающейся полимеризации связки. Необходимо найти объяснение суммарному воздействию влаги и электрического поля на электролюминофор, определить характер реакций, приводящих к образованию серого налета на поверхности ЭЛ-зерен и установить природу продуктов реакций, создающих этот налет. Только на этом пути могут возникнуть мотивированные технологические рекомендации. К сожалению, нам не удалось найти работ, в которых исследовалась бы физико-химическая природа процесса потемнения; имеются лишь данные, косвенно относящиеся к этому явлению.

В работах [9-II] развивается электрохимическая гипотеза деградации яркости ЭЛ-приборов, в которой влага, как ионопроводящей среде, отводится определенная роль. Автор, хотя и не рассматривает в явном виде эффект потемнения, но приводит ряд реакций, продукты которых могут изменять окраску ЭЛ-слоя. При предположении, что фазовые включения Cu_2S являются катодом, а ZnS - анодом микрогальванических элементов, реакция на катоде записывается в виде:



а реакция на аноде - в виде:



Таким образом, окрашивание ЭЛ-слоя может происходить как в результате осаждения на поверхности ЭЛ-зерен более темной фазы CuS , так и из-за выделения цинковых металлических зольей.

Экспериментального подтверждения наличия свободного Zn на поверхности поликристаллов в литературе нет, по-видимому,

из-за большой сложности определения микроколичеств Zn в ZnS [12, 13]. Как показано в работах [14, 15], посвященных фотохромным эффектам в сульфидах, изменение окраски может происходить и в результате образования других соединений цинка, а также центров окраски (процесс в сильной степени зависит от концентрации паров воды).

Высказывались предположения об отрицательном влиянии на электролюминесценцию адсорбированного кислорода на поверхности зерен сульфида цинка (установлено, что кислород в сильной степени адсорбируется на поверхности ZnS [16]), остаточных растворителей, об образовании металлоорганических соединений [17] с последующим их распадом под действием влаги и других факторов. Несмотря на ряд интересных предположений о природе потемнения, литературные данные не дают цельной картины эффекта. Кроме того, в литературе совершенно не намечен количественный подход к решению проблемы потемнения.

Влияние факторов технологии, конструкции и внешней среды на потемнение ЭЛ-слоя

В технологии производства ЭЛ-приборов с годами устоялся определенный набор материалов. Помимо порошковых электролюминофоров на основе ZnS , используется лак на основе эпоксидной смолы (ЭП-96), лак на основе частично цианированного поливинилового спирта (ЦЭС), покровные материалы: полиуретановый лак УР-231, поливинилбутиральная пленка, герметизирующие композиции на основе эпоксидных, формальдегидных смол и низкомолекулярных каучуков. ЭЛ-слой формируют, как правило, пульверизацией из суспензий, в состав которых входят также растворители (ацетон, этилцеллозольв, нитрометан) и пластифицирующие добавки.

В процессе изготовления ЭЛ-приборов электролюминофор подвержен воздействию внешней среды. Вероятнее всего, это выражается в физической сорбции атмосферных газов и паров H_2O . Доминирующее влияние H_2O на стабильность яркости и первоначальный период старения подтверждается кривыми срока службы образцов ЭЛ-приборов, изготовленных при различной от-

носительной влажности (рис. I).

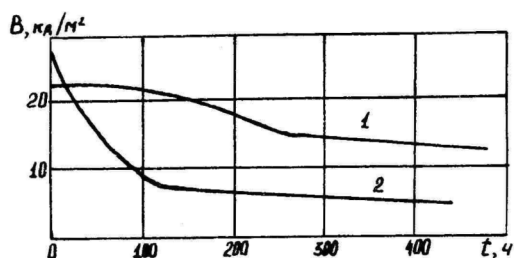


Рис. I. Временные зависимости яркости свечения ЭЛ-приборов, изготовленных при относительной влажности: 1 - ниже средней; 2 - выше средней; заметное потемнение по всей площади.

Эффекты быстрой потери яркости, равно как и быстрого потемнения ЭЛ-слоев, удается исключить применением пооперационной осушки компонентов ЭЛ-слоя и полуфабрикатов ЭЛ-приборов. Применяют температурную сушку, выдержку в герметичных боксах над силикагелем, выдержку в шкафах с продуваемым осушенным воздухом (с температурой точки росы не более -20°C), откачку на форвакуум с подогревом. Эти меры имеют профилактический характер. Эффективность осушки невозможно оценить, во-первых, из-за отсутствия контроля тех количеств газов, паров H_2O , растворителей и т.д., которые остаются в загерметизированном ЭЛ-слое, а во-вторых, по той причине, что не определена критическая концентрация "вредных" веществ, вносящих свой вклад в потемнение электролюминофора. Неоднозначность технологии и условий внешней среды, неконтролируемость "загерметизированных" примесей приводит к значительному разбросу сроков службы и потемнения образцов. Допустим, что путем пооперационной осушки удалось бы почти полностью удалить из ЭЛ-слоя пары H_2O или довести их концентрацию до "безопасной" (этого можно добиться, например, изготовлением ЭЛ-приборов в осушенной среде, без извлечения полуфабрикатов на атмосферу). Тогда на первый план выступила бы защита ЭЛ-слоя от внешней атмосферной влаги.

Данные о влиянии повышенной влажности на загерметизированный ЭЛ-прибор приведены на рис. 2.

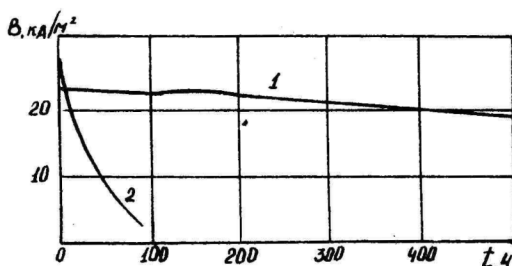


Рис. 2. Временные зависимости яркости свечения ЭЛ-прибора после выдержки в камере влажности при 90 % и 40°C в течение: 1 — четырех суток; 2 — десяти суток: полное потемнение.

В данном случае применялась корпусная заливочная герметизация органическими компаундами толщиной 4 ÷ 8 мм. Несмотря на значительную толщину герметизирующей оболочки, выдержка образцов при влажности 98 % и температуре 40°C в течение 10 суток приводит при последующей эксплуатации к полному потемнению ЭЛ-слоя и почти к полной потере яркости в течение нескольких десятков часов (рис. 2, кр. 2).

Подобные же явления наблюдаются при испытаниях на устойчивость к повышенной влажности ЭЛ-прибора с герметизацией фронтальной поверхности вакуумноплотным неорганическим стеклом и защитой торцов компаундом К-400 на основе эпоксидной композиции Т-III с нитридом бора в качестве наполнителя. В данном случае потемнение начинается по периметру светящегося поля и распространяется к его центру.

Аналогичны вышеуказанным характеристики старения ЭЛ-приборов после хранения в нормальных атмосферных условиях. На рис. 3 приведены характеристики ЭЛ-индикаторов с органической герметизацией.

Значительное влияние на сохраняемость и влагостойкость ЭЛ-слоя оказывает материал связки. ЭЛ-индикаторы со связующим ЭП-96 вырабатывают свой ресурс (1000 ÷ 1500 ч) без заметного потемнения после 3 ÷ 4-летнего хранения, в то время

как приборы на лаке ВС-530 (высокополярное связующее) выдерживают не более двух лет хранения. Эксперименты с ЭЛ-при-

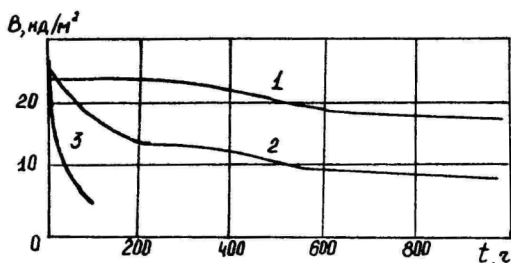


Рис. 3. Временные зависимости яркости свечения ЭЛ-приборов: 1 — после изготовления; 2 — после двух лет хранения — незначительное потемнение по всей площади; 3 — после 5 лет хранения: сильное потемнение (почернение).

борами на стеклосвязке показали, что после выдержки этих приборов в камере термической влажности (КТВ) (98 % влажности и 40°C) и последующей эксплуатации наблюдались отдельные темные точки и пятна, расположенные в местах дефектов стеклоэмалевого покрытия.

Можно сделать вывод, что стеклосвязка обеспечивает достаточную стабильность яркости ЭЛ-прибора как при обработке в парах влаги, так и при длительном хранении, однако несовершенство технологии стеклоэмалевых ЭЛ-слоев сводит это преимущество на нет.

Наличие влаги в ЭЛ-слое проявляется в возрастании его емкости и начальной яркости (табл. I).

Факт возрастания емкости ЭЛ-слоя может быть положен в основу объективного контроля качества ЭЛ-приборов при их хранении. Интересно, что после выдержки под напряжением и следующего за этим потемнения и катастрофически быстрого спада яркости емкость ЭЛ-слоя несколько понижается (табл. I), что может быть объяснено расходом некоторого количества сорбируемой влаги в реакциях, приводящих к потемнению слоя.

Таблица I.

Влияние длительности выдержки в КТВ на параметры
ЭЛ-приборов (приведены данные для двух образцов)

Параметр	До вы- держки	После выдержки при влажности 98 % и температуре 40°C в те- чение, суток			
		4	7	10	10
				Сразу	После 52 ч работы (воз- буждение: 220 В, 400 Гц
Яркость, кд/м ²	24,8 2I	25 2I,5	26,5 22	32,4 32,1	2* 1,5*
Емкость, нФ	I,II I,32	I,12 I,32	I,18 I,4I	2,12 2,1	I,95 I,98

* Наблюдается полное потемнение.

Кривые рис. 4 показывают, что при достаточном наборе данных может быть установлена корреляция между относительным изменением емкости ЭЛ-слоя и площадью участков светящегося поля, которые потемнеют при выдержке в камере влажности

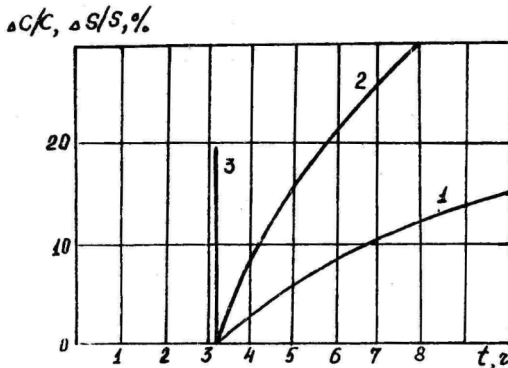


Рис. 4. Зависимость относительного изменения емкости (I) и площади потемневших участков (2) от выдержки ЭЛК в КТВ, 3 - граница эффекта потемнения.

или длительном хранении. Пример такой корреляции для конкретного типоразмера и конструкции ЭЛ-прибора показан на рис. 5. Фактически подобные зависимости при наборе статистики мо-

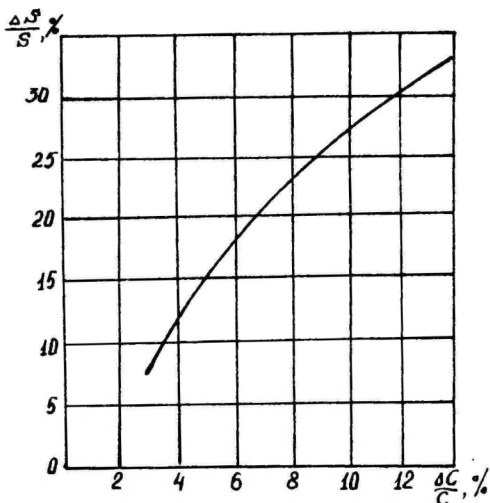


Рис. 5. Корреляция относительного изменения емкости ЭЛ-слоя с относительной площадью потемнения при эксплуатации ЭЛК после выдержки в КТВ.

гут быть использованы для прогнозирования тех изменений в ЭЛ-слое, которые произойдут при его эксплуатации после влагообработки или хранения ЭЛ-прибора.

С целью определения состава летучих соединений, содержащихся в ЭЛ-слое, был проведен масс-спектрометрический анализ его компонентов. Газовыделение определялось из слоев лаков ВС-530, ЭЛ-96, УР-23I и из ЭЛ-слоев на основе лаков ВС-530 и ЭЛ-96 с электролюминофором ЭЛ-5I6. Указанные материалы наносились на стеклянные пластинки размерами 25x18 мм, которые монтировались на траверзах и помещались в вакуумную ампулу. Газовыделение определялось в интервале температур 25 ÷ 150°C динамическим методом на установке с калиброванной диафрагмой и с омеготронным датчиком РМО-4С. Результаты анализа приведены в табл. 2. Из данных анализа следует, что

Таблица 2

Газовыделение из компонентов ЭЛ-слоя

Анализируемый слой	Номер образца	Усредненное значение об- щего потока газа, л.Па	Состав газового потока, %					
			CO ₂	CO+N ₂	H ₂ O	CH ₄	H ₂	C _n H _m
УР-23I	5	8,9I	I9	22	48	8	3	Следы
	6	7,78	I2	I8	60	IO	-	-
BC-530	I	II,I0	4	I4	44	4	34	-
	2	I2,I0	4	I2	5I	3	3I	-
ЭП-96	I4	I,84	4	I4	80	-	2	-
	I3	I,83	I	I3	78	Следы	I8	-
Лак BC-530 с люминофором ЭЛ-5I6	I7	3,68	4	IO	60	4	22	-
	20	4,42	3	23	42	7	25	-
Лак ЭП-96 с лю- минофором ЭП-96	IO	2,32	9	I3	29	5	43	-
	II	2,74	4	II	40	5	40	Следы

наибольшим газовыделением обладают пленки лака ВС-530 (до 12 л.Па). Наименьшее газовыделение у лака ЭП-96 (1,8 л.Па). При введении наполнителя (ЭЛ-516) в лак газовыделение уменьшается (до 4 л.Па) для ВС-530 и несколько возрастает (до 2,5 л.Па) для ЭП-96. Весьма значительно газовыделение подиуретанового лака УР-231 (8,79 л.Па), применяемого в качестве герметизирующего слоя.

Обращает на себя внимание тот факт, что в спектре летучих компонентов преобладают пары воды (из 6 компонент от 30 до 80 % приходится на долю H_2O).

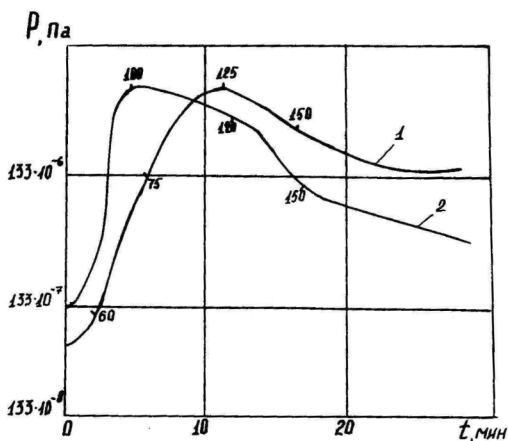


Рис. 6. Динамические характеристики выделения паров H_2O из ЭЛ-слоев на основе диоксида кремния ЭЛ-516, лака ЭП-96 (1) и лака ВС-530 (2). P — парциальное давление паров, цифрами на кривых обозначены значения температуры в $^{\circ}C$.

На рис. 6 приведены динамические характеристики выделения паров H_2O из ЭЛ-слоев. Паровыделение из заполимеризованных слоев происходит не только при повышенной, но и при комнатной температуре, что служит косвенным доказательством влияния внутренней среды на потемнение ЭЛ-слоя.

Предпринимались попытки определить газовыделение при подаче на ЭЛК электрического поля. Как правило, газовыделение в этом случае находится на уровне фона. Однако на одном ЭЛК

(с лаком ВС-530), вероятно, имеющем большие диэлектрические потери, анализ показал поток $0,4 \div 0,5$ л.Па (с 57 %-ным содержанием паров H_2O) при возбуждении ЭЛ-слоя напряжением 220 В частотой 400 Гц (толщина слоя $40 \div 50$ мкм).

Регистрация малых изменений оптических характеристик ЭЛ-слоя. Полученные зависимости

Количественную оценку относительного потемнения ЭЛ-слоя можно осуществить, определяя величину отраженного от слоя светового потока. При этом необходимо уверенно регистрировать малые изменения этой величины на малых площадках (до 1 мм^2). Существующие спектрофотометры предназначены для регистрации отраженного светового потока без выделения разностного сигнала и требуют больших измеряемых площадок (не менее 10 мм^2).

В работе был спроектирован и изготовлен оптический компаратор, позволяющий на малых площадках ($0,5 \div 1 \text{ мм}^2$) опера-

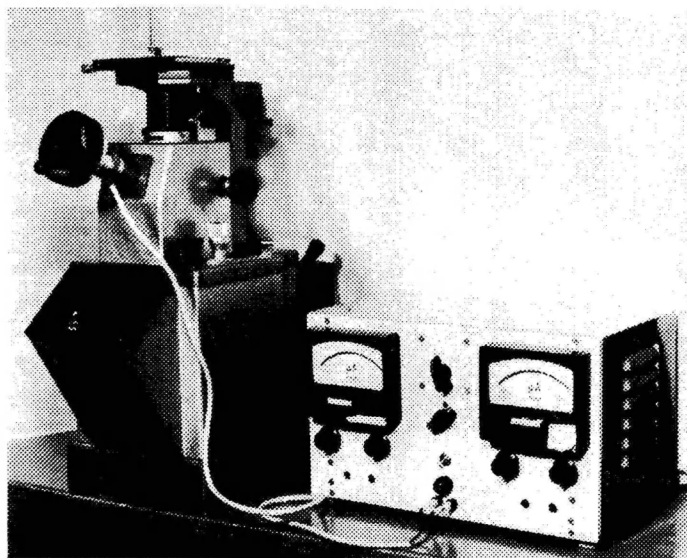


Рис. 7. Устройство измерения относительного потемнения ЭЛ-слоев.

тивно производить стабильные и воспроизводимые измерения разности отраженных световых потоков, отличающихся друг от друга на 0,1 %, обеспечивающий точную наводку на анализируемый участок и плавное сканирование по всей анализируемой поверхности.

Компаратор (рис. 7) состоит из металлографического микроскопа МИМ-7, измерительного блока и оптической головки (фотоэлемент ФЭС-10 с тубусом). Исследуемый образец помещают на предметный столик микроскопа и при помощи эпиобъектива направляют световой поток на выбранный участок поверхности. Визуальный контроль выбора участка осуществляют при помощи окуляра. При замене окуляра оптической головкой отраженный от ЭЛ-слоя световой поток направляется на фотоэлемент, сигнал от которого, пропорциональный отраженному потоку, попадает в основной блок, состоящий из индикаторов баланса и разностного сигнала. Сигнал запоминается на переменных резисторах схемы, а затем сравнивается с сигналом, пропорциональным отраженному световому потоку от другого участка ЭЛ-слоя. Разность сравниваемых сигналов усиливается дифференциальным усилителем постоянного тока с масштабным коэффициентом усиления ($\times 5$, $\times 10$, $\times 20$). Величина относительного потемнения определяется по формуле:

$$\delta = \frac{\Delta}{I_c} ,$$

где δ - относительное потемнение,

Δ - разностный сигнал (в делениях шкалы),

I_c - сигнал, соответствующий светлomu, непотемневшему участку поверхности (в делениях шкалы).

При помощи вышеописанного устройства были получены зависимости относительного потемнения ЭЛ-слоя от времени эксплуатации. Параллельно измерению δ производились замеры яркости В (рис. 8).

Обращает на себя внимание **прямо пропорциональная зависимость** между яркостью и относительным потемнением ЭЛ-слоя в процессе срока службы ЭЛ-прибора (рис. 9). Объяснение этой зависимости, а также физико-химические особенности процесса, будут приведены в отдельной работе, посвященной механизму эффекта потемнения ЭЛ-слоя.

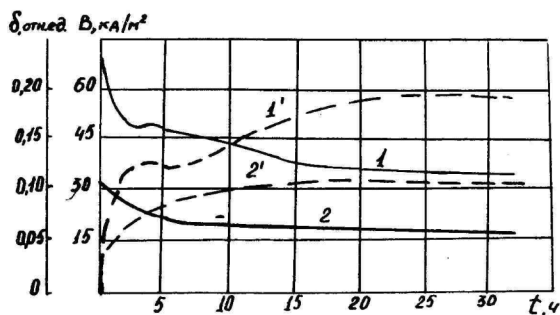


Рис. 8. Кривые старения и потемнения образцов при $\nabla = 150 \text{ В}$, $f = 2000 \text{ Гц}$ после трех лет хранения. Электролюминофор ЭЛ-516, герметизация заливкой: 1, 1' - ВС-530; 2, 2' - ЭП-96; 1, 2 - старение; 1', 2' - относительное потемнение.

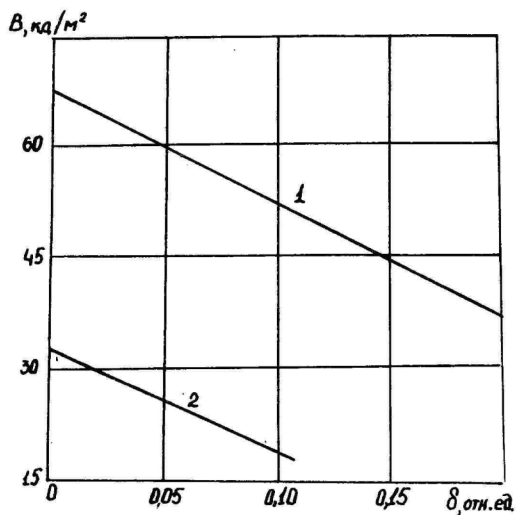


Рис. 9. Связь яркости с относительным потемнением электролюминофора ЭЛ-516, определенная из временных характеристик $B(t)$ и $\delta(t)$. Связующее: 1 - ВС-530; 2 - ЭП-96.

Возможности увеличения срока службы ЭЛ-приборов

Перечислим ряд новых технологических приемов, опробованных нами и направленных на уменьшение влагосодержания в ЭЛ-слоях. В настоящее время с целью удаления атмосферной влаги применяют длительный (6 ч) конвективный прогрев ЭЛ-слоя при температуре 80°C . Однако нет гарантии, что эта мера является радикальной. Нет также уверенности в том, что при температурной полимеризации ЭЛ-слоя (три часа при температуре 140°C) там не останется некоторого количества влаги и растворителей.

Желателен быстрый нагрев слоя изнутри так, чтобы процесс удаления летучих веществ (паров H_2O , растворителей) завершился до начала полимеризации. Этот процесс можно осуществить с помощью СВЧ-поля. СВЧ-поле проникает в толщу материала, воздействуя непосредственно на те области слоя, которые характеризуются большими диэлектрическими потерями. Это области с повышенным содержанием полярных молекул, таких как вода, нитрометан, ацетон, а также полярных групп типа OH^- , CN^- . Поглощение СВЧ-энергии проявляется в увеличении интенсивности колебаний молекул и сопровождается выделением тепла. Активные потери СВЧ-энергии в токопроводящей пленке также способствуют прогреву ЭЛ-слоя с внутренней стороны. Благодаря выделению большого количества тепла в локальных зонах, равномерно распределенных по всему объему, длительность полимеризации может быть сокращена до нескольких минут. Предварительные опыты, проведенные на СВЧ-печи "Электроника" ($\lambda = 12,6$ см, $\omega = 25 \div 600$ Вт), показали эффективность СВЧ-полимеризации: при сокращении длительности процесса в 20 раз эксплуатационные параметры ЭЛ-слоев были не хуже, а иногда и превосходили параметры образцов, изготовленных по стандартной технологии.

Использование СВЧ-энергии позволяет оперативно проводить эффективную сушку полуфабрикатов на различных стадиях изготовления ЭЛ-приборов, в том числе и непосредственно перед герметизацией. Кроме того, возможна быстрая регенерация ЭЛ-приборов, длительное время хранившихся в атмосферных условиях. Эксперименты показали, что СВЧ-сушка ЭЛ-индикаторов, загерметизированных заливкой в корпус, после трехлет-

него хранения значительно увеличивает срок службы, хотя при этом начальная яркость уменьшается на $35 \div 40$ %, что можно объяснить диффузией влаги из слоя.

Для того, чтобы предотвратить попадание в ЭЛ-слой влаги в процессе длительного хранения, можно рекомендовать вакуумноплотную тару, например из фольги или жести. Законсервированные ЭЛ-приборы должны извлекаться непосредственно перед эксплуатацией. В этом случае можно гарантировать определенный срок службы, а также отсутствие потемнения ЭЛ-слоя в течение заданного ресурса.

Однако хранение в герметичной таре часто невозможно, например, если ЭЛ-приборы длительное время (несколько лет) стоят в аппаратуре, причем режим их эксплуатации не регламентирован.

Герметичная тара неэффективна и в том случае, если внутренняя среда способна "отравить" ЭЛ-слой в течение $2 \div 3$ лет (тогда неэффективна и вакуумноплотная герметизация ЭЛ-приборов). Вообще переход к вакуумноплотной герметизации помимо сомнений в ее целесообразности связан с потерей целого ряда достоинств ЭЛ-приборов как твердотельных, плоских аналогов электроннолучевых приборов (возрастание веса, снижение механической прочности, частичная потеря компактности, увеличение краевой "технологической" зоны и т.п.).

Применение неорганической связки (стеклосвязки) вместо обычно применяемых полимеров способно резко замедлить скорости реакций на поверхности ЭЛ-частиц. Однако известные, разработанные для этой цели стеклокомпозиции являются высокотемпературными и при их заплвлении происходит значительная потеря яркости электролюминофора.

Для увеличения сохраняемости ЭЛ-приборов опробовались защитные ингибиторные покрытия (ЗИП), представляющие собой термопластичную массу из этилцеллюлозы, пластификаторов, минерального масла, малорастворимых ингибиторов коррозии и других добавок. ЗИП наносились на поверхность прибора окунанием, при этом пленка ЗИП, толщиной около 2 мм обволакивала ЭЛ-прибор, не имея адгезии к стеклу и благодаря этому могла быть легко удалена. Технологический эксперимент показал, что применение ЗИП примерно на порядок увеличивает время сохраняемости ЭЛ-приборов, если они хранятся в складских условиях.

Исследовалась возможность восстановления эксплуатационных характеристик ЭЛ-приборов после длительного хранения или обработки в КТВ. Приборы прогревались при температуре 100°C около 100 часов. Одновременно фиксировалась их емкость. На рис. 10 видно, что емкость, уменьшаясь со временем прогрева,

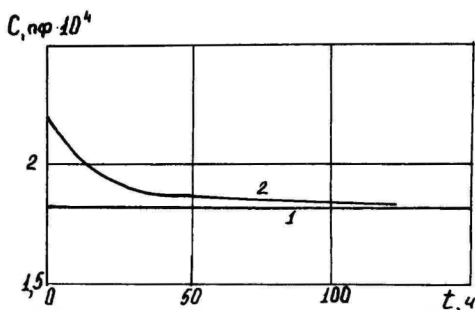


Рис. 10. Зависимость емкости ЭЛ-индикатора, обработанного парами H_2O , от времени прогрева при температуре 100°C : 1 — емкость до помещения в КТВ; 2 — после 21-суточной выдержки в КТВ.

стабилизируется на некотором уровне после 100-часового прогрева. Регенерированные образцы и образцы контрольной партии показали сходные результаты при испытании на срок службы. В целях упрощения технологии герметизации и сокращения цикла опробовался вариант защиты ЭЛ-слоя материалом второго электрода с дополнительно нанесенным на электрод слоем фторопластового лака. Лак готовили растворением 20 весовых частей порошка Ф-32Л в смеси растворителей (ацетон — 25 в.ч., амил-ацетат — 40 в.ч., циклогексанон — 10 в.ч., толуол — 25 в.ч.) при температуре $+60^{\circ}\text{C}$ в течение нескольких часов. Полученный лак наносили центрифугированием поверх второго электрода ЭЛК, представляющего собой толстый (около 100 мкм) слой цинка, нанесенный газотермическим способом. Ввиду того, что цинковое покрытие не было достаточно плотным, лак наносили в несколько слоев (3÷4) с промежуточной подушкой на воздухе в течение 20 мин. Затем слой подвергали поэтапной сушке (80°C , 3 ч; 130°C , 2 ч). Кроме этого, дополнительно при помощи кисточки,

покрывали лаком и торцевые поверхности ЭЛ-панели. Защитные свойства такого покрытия оказались несколько хуже триплексования, но вполне пригодными для выпуска товаров народного потребления, которые эксплуатируются в нормальных климатических условиях. Полученный результат можно объяснить высокими влагозащитными свойствами фторопластовых материалов. Влагопроницаемость пленки лака Ф-32Л составляет $(8 \div 30) \cdot 10^{-12}$ г/см.г.Па, в то время как у прочих органических лаков она находится в пределах $10^{-7} - 10^{-10}$ г/см.г.Па.

Другие способы увеличения срока службы, такие как пасивация силикатом иттрия, замена герметика К-400 на эпоксикремнийорганическую композицию СК-2, введение молотого силикагеля в герметик, нанесение герметизирующего металлического слоя методом химического осаждения не дали положительных результатов или в лучшем случае, имели одинаковые результаты со стандартной технологией.

В заключение еще раз подчеркнем, что использование различных технологических приемов удаления влаги из ЭЛ-слоя и защиты его от внешней влаги, хотя и полезно, но, по-видимому, не может до конца решить проблему сохранности ЭЛ-приборов без понимания физико-химической природы эффекта потемнения.

Литература

1. S. Roberts. J. Appl. Phys., 28, 1957, N° 2, 262.
2. W.A. Thornton. Solid State Phys., 4, 1960, 658.
3. Н.А. Власенко, В.С. Хомченко, А.К. Савин. В сб.: Электролюминесценция твердых тел и ее применение. Киев, "Наукова думка", 1972, 214.
4. Ю.Н. Вережкин. В сб.: Электролюминесценция твердых тел и ее применение. Киев, "Наукова думка", 1972, 200.
5. D. Hahn, J. Mimkes. Zeit. angew. Phys., 20, 1966, 458.
6. D. Hahn, J. Mimkes. J. Phys. Chem. Solids, 29, 1968, 1287.

7. Н.Н. Заплешко, С.М. Гугель, В.П. Данилов. В сб.: Люминесцентные материалы и особо чистые вещества. Вып. 4, Ставрополь, 1970.
8. Н.Н. Заплешко, В.П. Данилов, Ю.Н. Веревкин. В сб.: Электролюминесценция твердых тел и ее применение. Киев, "Наукова думка", 1972, 197.
9. Н.П. Социн. Исследование физико-химической природы ЭЛ-слоев с целью улучшения основных параметров невакуумных приборов отображения информации. Дисс. на соиск. уч. степ. к.х.н., Тарту, ТГУ, 1971.
10. Н.П. Социн. В сб.: Физико-технологические вопросы кибернетики. Вып. 3. Киев, Изд-во ин-та кибернетики АН УССР, 1969.
11. Н.П. Социн, И.Н. Орлов. В сб.: Электролюминесценция твердых тел. Киев, "Наукова думка", 1971.
12. Л.А. Громов, В.А. Осипов. ЖАХ, 19, 1964, вып. 2, 189.
13. Б.С. Христофоров, О.И. Кривоспицкий. Изв. сиб. отделения АН СССР, сер. хим., 1969, вып. 6, № 14, 126.
14. А.М. Гурвич, А.А. Шаманов, Т.А. Барман, М.А. Ильина. Изв. АН СССР, сер. физ. 38, 1974, № 6, 1320.
15. В.В. Свиридов. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Минск, "Высшая школа", 1964, 336.
16. Т.С. Минакова, Л.Г. Майдановская, П.П. Кузнецов. Журнал физ. химии, 44, 1970, вып. 9, 2343.
17. З.М. Натансон, З.Р. Ульберг. Коллоидные металлы и металлополимеры. Киев, "Наукова думка", 1971.

THE DARKENING EFFECT OF ELECTROLUMINESCENT LAYERS

V. Kylasov, M. Serobabin, R. Korneva

S u m m a r y

The EL-layer darkening effect depending on storage conditions and operation time of the panel is determined. A device for measuring the EL-layer optical characteristics is described and experimental data on the darkening effect are presented. It is shown that decrease in panel brightness is proportional to the increase in EL-layer darkening. The mass spectrographic analysis data for the EL-layers and components show the substantial moisture content in layers at their production. The specific, critical moisture amount of the layer is demonstrated to be determinant factor for the darkening effect origin.

The several technical recommendations to improve the panel storage and lifetime are suggested.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО КОНДЕНСАТОРА

В.А. Кыласов, И.Я. Лямичев, И.Н. Орлов

Предлагается методика расчета оптических характеристик ЭЛ-слоя на основе его "оптической" модели. Показано использование модели для оценки эффективности применения отражающих слоев и выбора оптимальных значений параметров ЭЛ-слоя.

Оптические свойства электролюминесцентного слоя в значительной мере определяют условия вывода собственного светового потока из слоя, т.е. оказывают существенное влияние на яркостные характеристики электролюминесцентного конденсатора.

Электролюминесцентный слой из порошкового люминофора представляет собой оптически неоднородную систему, точный расчет оптических характеристик которой по оптическим параметрам составляющих частиц чрезвычайно затруднителен.

Ниже описываются упрощенная модель электролюминесцентного слоя и методика приближенного расчета оптических параметров его, а также влияния этих параметров на яркость свечения электролюминесцентного конденсатора.

В модели (рис. 1) электролюминесцентный слой представляется состоящим из множества наложенных друг на друга элементарных слоев, каждый из которых имеет толщину, равную среднему диаметру составляющих слой частиц. В дальнейшем эти элементарные слои именуются "монослоями". На рис. 2 представлена схема оптического баланса для отдельной ЭЛ-частицы.

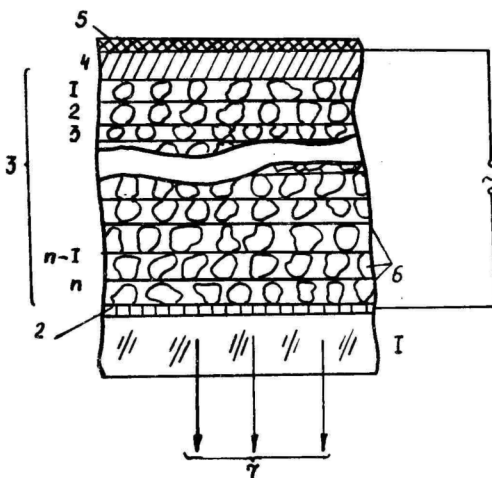


Рис. 1. Схематическое представление ЭЛ-слоя в виде системы элементарных слоев. 1 - стеклянная подложка; 2 - прозрачная токопроводящая пленка; 3 - система элементарных слоев (ЭС); 4 - вспомогательный (отражающий) слой; 5 - металлическая пленка (второй электрод); 6 - ЭЛ-частицы; 7 - ЭЛ-свечение.

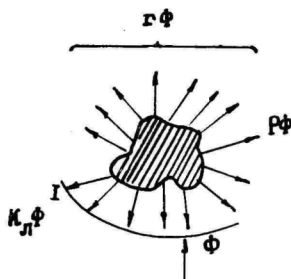


Рис. 2. Схема оптического баланса для ЭЛ-частицы (I). $r\Phi$ - падающий на ЭЛ-частицу световой поток; $K_{л}\Phi$ - поток, диффузно отраженный от ЭЛ-частицы; $P\Phi$ - поток, поглощенный частицей.

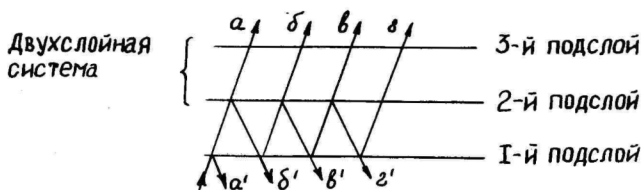


Рис. 3б. Схематическое изображение оптических потоков: трехслойная система.

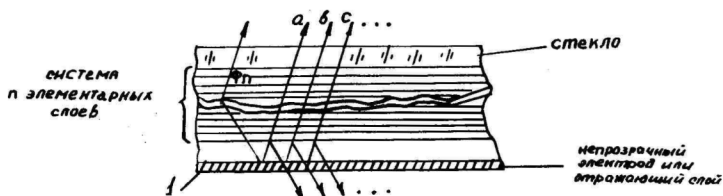


Рис. 3в. Схематическое изображение оптических потоков: ЭЛ-конденсатор.

Таким образом, суммарный поток, прошедший 2-слойную систему, соответствует выражению:

$$\eta_2 = \eta_1^2 (1 + \Theta_1^2 + \Theta_1^4 + \dots + \Theta_1^{2m} + \dots).$$

В скобках стоят члены убывающей геометрической прогрессии, сумма которой при $m \rightarrow \infty$ будет равна

$$\frac{1}{1 - \Theta_1 \cdot \Theta_1}$$

т.е.

$$\eta_2 = \frac{\eta_1 \cdot \eta_1}{1 - \Theta_1 \cdot \Theta_1}.$$

Аналогично для отраженных потоков найдем: поток "а'" равен Θ_1 , поток "б'" равен $\eta_1^2 \Theta_1$, поток "в'" равен $\eta_1^2 \cdot \Theta_1^3$, по-

следующие отраженные потоки будут $\eta_1^2 \Theta_1^5$, $\eta_1^2 \Theta_1^7$ и т.д. Итак, суммарный отраженный поток в 2-слойной системе можно записать в виде:

$$\Theta_2 = \Theta_1 \left[1 + \eta_1^2 (1 + \Theta_1^2 + \Theta_1^4 + \dots + \Theta_1^{2m}) \right]$$

или

$$\Theta_2 = \Theta_1 + \Theta_1 \cdot \frac{\eta_1 \cdot \eta_1}{1 - \Theta_1 \cdot \Theta_1}$$

Используя указанную систему расчета, для трехслойной системы, представляющей собой комбинацию одного монослоя и двухслойной системы, для которой оптические коэффициенты только что определены, получим, что потоки а, б, в и г (см. рис. 3б) соответственно равны $\eta_1 \cdot \eta_2$; $\eta_1 \cdot \Theta_2 \cdot \Theta_1 \cdot \eta_2$; $\eta_1 \cdot \Theta_2 \cdot \Theta_1 \cdot \Theta_2 \cdot \Theta_1 \cdot \eta_2$; $\eta_1 \cdot \Theta_2^3 \cdot \Theta_1^3 \cdot \eta_2$, а суммарный поток, прошедший через 3-слойную систему, соответствует выражению

$$\eta_3 = \eta_1 \cdot \eta_2 \left[1 + \Theta_1 \cdot \Theta_2 + (\Theta_1 \cdot \Theta_2)^2 + (\Theta_1 \cdot \Theta_2)^3 + \dots + (\Theta_1 \cdot \Theta_2)^m + \dots \right]$$

или

$$\eta_3 = \frac{\eta_1 \cdot \eta_2}{1 - \Theta_1 \cdot \Theta_2}$$

Отраженный от 3-слойной системы поток соответствует сумме

$$\Theta_3 = \Theta_1 + \eta_1^2 \cdot \Theta_2 \left[1 + \Theta_1 \cdot \Theta_2 + (\Theta_1 \cdot \Theta_2)^2 + \dots + (\Theta_1 \cdot \Theta_2)^m + \dots \right]$$

или

$$\Theta_3 = \Theta_1 + \Theta_2 \cdot \frac{\eta_1^2}{1 - \Theta_1 \cdot \Theta_2}$$

Проведя аналогичный расчет для 4-слойной системы, придем к выражениям:

$$\eta_4 = \frac{\eta_1 \cdot \eta_2}{1 - \Theta_1 \cdot \Theta_3} \quad \text{и} \quad \Theta_4 = \Theta_1 + \Theta_3 \cdot \frac{\eta_1^2}{1 - \Theta_1 \cdot \Theta_3}$$

Итак, имеем последовательности:

$$\eta_1; \quad \eta_2 = \frac{\eta_1 \cdot \eta_1}{1 - \Theta_1 \cdot \Theta_1}; \quad \eta_3 = \frac{\eta_1 \cdot \eta_2}{1 - \Theta_1 \cdot \Theta_2}; \quad \eta_4 = \frac{\eta_1 \cdot \eta_3}{1 - \Theta_1 \cdot \Theta_3} \dots \quad \text{и}$$

$$\Theta_1; \quad \Theta_2 = \Theta_1 + \Theta_1 \frac{\eta_1^2}{1 - \Theta_1 \cdot \Theta_1}; \quad \Theta_3 = \Theta_1 + \Theta_2 \frac{\eta_1^2}{1 - \Theta_1 \cdot \Theta_2}; \quad \Theta_4 = \Theta_1 + \Theta_3 \frac{\eta_1^2}{1 - \Theta_1 \cdot \Theta_3} \dots$$

Общие члены этих рекуррентных последовательностей имеют вид:

$$\eta_n = \frac{\eta_1 \cdot \eta_{n-1}}{1 - \Theta_1 \Theta_{n-1}} \quad \Theta_n = \Theta_1 + \Theta_{n-1} \frac{\eta_1^2}{1 - \Theta_1 \Theta_{n-1}}, \quad (2)$$

где n - число идентичных (с одинаковым ξ) слоев в системе. Выражения (1) и (2) позволяют рассчитать оптические коэффициенты для системы с любым n и проследить их зависимость от толщины ($L = d \cdot n$, где d - средний диаметр частиц люминофора) и заполнения слоя.

Определить оптические коэффициенты K_A , τ и ρ для частиц люминофора прямыми оптическими измерениями очень затруднительно. Их можно оценить косвенно, выбрав для расчета такие, чтобы экспериментальные и расчетные зависимости коэффициентов слоя от толщины и заполнения совпадали. Так, для люминофора ЭЛ-515 ($d = 4,5$ мкм) оказалось (рис. 4), что в спектральном диапазоне $400 \div 750$ нм эти коэффициенты имеют следующие значения: $\tau = 0,76$; $K_A = 0,2$ и $\rho = 0,04$.

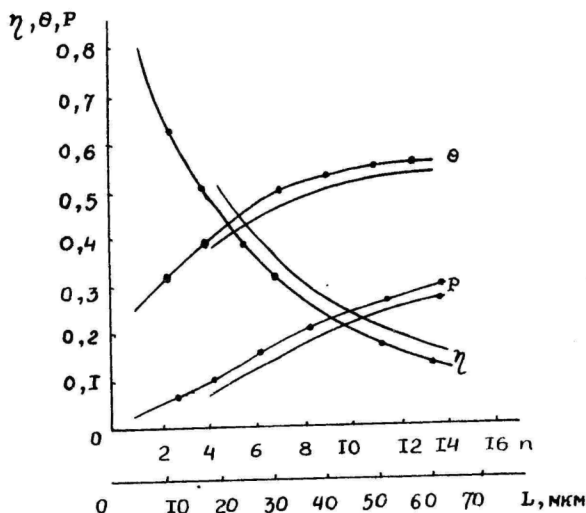


Рис. 4. Зависимость оптических характеристик ЭЛ-слоя от толщины: ——— расчет, —●—●— эксперимент.

Рассмотрим теперь электролюминесцентный слой как активную излучающую систему из множества монослоев в составе электролюминесцентного конденсатора. Световой поток из системы выходит к наблюдателю через прозрачный электрод. Второй, непрозрачный электрод (металлическая пленка, напыленная в вакууме) или дополнительный "белый" слой перед вторым электродом служат отражателями падающего на них потока также в сторону наблюдателя. В среднем коэффициент отражения таких отражателей составляет 0,7.

Допускаем, что все монослои электролюминофора не только имеют одинаковое заполнение, но и излучают одинаковый световой поток Φ . Допускаем также, что суммарный поток от всех монослоев сосредоточен посредине системы монослоев (для упрощения расчета). Половина этого суммарного потока направлена непосредственно в сторону наблюдателя, а другая половина — в сторону отражающего слоя. Прямой поток будет ослаблен прохождением через половину монослоев и составит $\eta_{n/2} \cdot \Phi$. Другой поток $\eta_{n/2} \cdot \Phi$, направленный в сторону непрозрачного электрода, сначала ослабится так же, как и прямой поток, а затем часть его отразится от электрода (или дополнительного слоя) и, будучи ослабленной всей системой монослоев, выйдет к наблюдателю. Коэффициент, характеризующий эффект отражения и ослабления обратного потока, необходимо оценить. Схема для расчета показана на рис. 3в. Рассмотрим единичный поток, излучаемый из середины системы в направлении к непрозрачному электроду. Из этого потока до электрода дойдет часть, равная $\eta_{n/2}$. Коэффициент отражения непрозрачного электрода (или отражающего слоя) обозначим через $K_{Э0}$. Поток "а" представляет собой часть потока $\eta_{n/2}$, отраженную от электрода и прошедшую сквозь систему из n монослоев, т.е. поток "а" равен $\eta_{n/2} \cdot K_{Э0} \cdot \eta_n$. Часть потока $\eta_{n/2} \cdot K_{Э0}$ отразится от системы монослоев и снова направится к электроду. Эта часть равна $\eta_{n/2} \cdot K_{Э0} \cdot \Theta_n$. После последующих прохождений через систему монослоев и отражений от электрода этот поток преобразуется в поток "b", равный $\eta_{n/2} \cdot K_{Э0} \cdot \Theta_n \cdot K_{Э0} \cdot \eta_n$ и затем в поток "с", равный $\eta_{n/2} \cdot K_{Э0} \cdot \Theta_n \cdot K_{Э0} \cdot \Theta_n \cdot K_{Э0} \cdot \eta_n$ и т.д. Полный поток как сумма потоков а, b, с и т.д. выражается:

$$\Phi_{отр} = \eta_{n/2} \cdot K_{Э0} \cdot \eta_n \left[1 + K_{Э0} \cdot \Theta_n + (K_{Э0} \cdot \Theta_n)^2 + \dots + (K_{Э0} \cdot \Theta_n)^m + \dots \right]$$

или

$$\Phi_{\text{отр}} = \eta_{n/2} \cdot \frac{K_{\text{эо}} \cdot \eta_{nn}}{1 - K_{\text{эо}} \cdot \Theta_n}$$

Переходя от единичного потока к потоку $\nu/2 \Phi$, направленному из середины системы монослоев к электроду, получим

$$\Phi_{\text{отр}} = \frac{\Phi \cdot \nu}{2} \cdot \eta_{n/2} \cdot \frac{K_{\text{эо}} \cdot \eta_{nn}}{1 - K_{\text{эо}} \cdot \Theta_n}$$

Полный выходной световой поток, которому пропорциональна яркость свечения электролюминесцентного конденсатора, будет

$$\Phi_{\text{вых.}} = \frac{\Phi \cdot \nu}{2} \cdot \eta_{n/2} \left(1 + \frac{K_{\text{эо}} \cdot \eta_{nn}}{1 - K_{\text{эо}} \cdot \Theta_n} \right)$$

Для изучения связи яркости свечения с оптическими свойствами слоя можно исключить неизвестную величину $\Phi/2$ и пользоваться выражением:

$$B \sim \nu \cdot \eta_{n/2} \left(1 + \frac{K_{\text{эо}} \cdot \eta_{nn}}{1 - K_{\text{эо}} \cdot \Theta_n} \right) \quad (3)$$

Доля яркости, создаваемая потоком, отраженным от электрода (второй член суммы при раскрытых скобках в ур. (3)) линейно падает с увеличением толщины электролюминесцентного слоя и при практически используемой толщине около 50 мкм составляет 15–20% от общей яркости. Таким образом, попытки добиться высокой отражательной способности дополнительного (отражающего) слоя мало оправданы.

Выражение (3) позволяет рассчитать зависимости яркости свечения электролюминесцентного конденсатора от толщины и заполнения электролюминесцентного слоя. Расчетные зависимости совместно с экспериментальными приведены на рис. 5. Можно видеть, что положения максимальной яркости на расчетных и экспериментальных кривых соответствуют очень близким значениям толщины или заполнения. Следовательно, модельные представления пригодны для выбора оптимальных значений толщины и заполнения. С другой стороны, существенное несовпадение экспериментальных и расчетных кривых относительной яркости в других областях толщин и заполнений указывает на необходимость корректировки модели в отношении описания электролюминесцентного слоя как активной излучающей системы. Как показано нами ранее, эта корректировка возможна на основе учета эффектов контактирования между частицами, зависящих от за-

полнения, эффектов статистического распределения частиц и контактных групп в слое, особенностей перераспределения на-

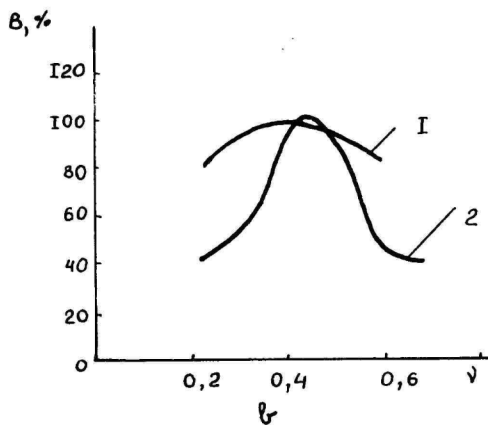
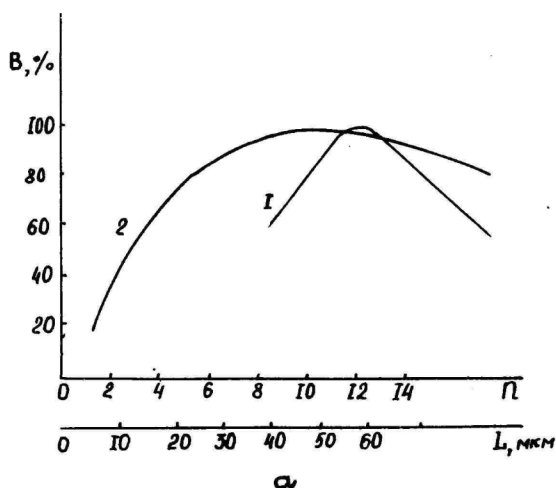


Рис. 5. Зависимости яркости от толщины (а) и заполнения (б), 1 - эксперимент, 2 - расчет.

пряжения между частицами, контактами и диэлектрической прослойкой. Решение этих задач позволило получить хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных по зависимости яркости свечения от толщины и заполнения электролюминесцентного слоя, но с привлечением уже других модельных представлений и учетом конечного результата расчета рассматриваемой здесь модели. Выражение (3) позволяет количественно оценить влияние известного потемнения зерен электролюминофора на яркость свечения электролюминесцентного конденсатора в процессе срока службы последнего. Можно показать, например, что увеличение оптического поглощения зерна с 4 до 8 % приводит к падению яркости свечения слоя на 25-30 %. Совместное рассмотрение расчетных и экспериментальных данных по старению электролюминесцентного слоя показало, что доля падения яркости, обусловленная только потемнением зерен, составляет примерно 60 % общего падения яркости в процессе срока службы электролюминесцентного конденсатора.

OPTICAL PROPERTIES OF ELECTROLUMINESCENT CAPACITOR

V. Kylasov, I. Lyamichev, I. Orlov

S u m m a r y

On the basis of the proposed EL-capacitor "optical" model the technique for the determination of its optical characteristics is presented. The optical properties of the electroluminophor powder single particles are determined, the effect of the reflective layers used is evaluated and the optimum EL-layer thickness values and the phosphor filling region are determined. The quantitative estimation of the dependence of the EL-capacitor brightness on the optical properties of the luminophor during the capacitor lifetime is presented. The model proposed may be used for a study of the EL-layer structure (the package density distribution vs the depth).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МЯГКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ ПОТЕНЦИАЛОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ ДЛЯ
АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A^{III}B^V$.

А.Ю. Митягин, Т.О. Уустаре

Характеризуются возможности перспективного метода для изучения состояния поверхности полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$. Приведены примеры применения метода к анализу состояния примесей на поверхности монокристаллов GaP и InP.

Метод мягкой рентгеновской спектроскопии потенциалов возбуждения (МРСПВ) [1-3] обладает рядом преимуществ при изучении состояния поверхности твердых тел по сравнению с широко известным методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). Во-первых, это экспериментальные преимущества, объясняемые простотой аппаратуры для метода МРСПВ, низким уровнем электронных шумов, легкостью идентификации линий спектра. Во-вторых, чисто физические, как например: 1) поскольку линия МРСПВ соответствует пороговому значению возбуждения данной электронной оболочки атома, метод МРСПВ наиболее чувствителен к химическому состоянию приповерхностного атома; 2) поскольку с ростом атомного номера анализируемого элемента увеличивается вероятность излучательных процессов в ионизированном атоме, метод МРСПВ более предпочтителен при анализе поверхности материала, содержащей тяжелые элементы. В настоящей работе мы остановимся на возможностях метода МРСПВ при изучении состояния поверхности некоторых полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$.

Эмиссия фотонов мягкого рентгеновского излучения, при движении электрона с энергией E_p в приповерхностной области кристалла может возникать в результате двух различных процессов. Это хорошо известные процессы тормозного и характе-

ристического мягкого рентгеновского излучения. Однако в отличие от тормозного рентгеновского излучения процесс эмиссии характеристического излучения имеет характерное пороговое значение при

$$E_p = E_X^i, \quad (I)$$

где E_X^i - потенциал ионизации x - электронной оболочки атома мишени. Таким образом, спектр характеристического мягкого рентгеновского излучения появляется как тонкая структура на фоне тормозного рентгеновского излучения. Основная сложность экспериментального определения спектра характеристического мягкого рентгеновского излучения заключается в низкой интенсивности полезного сигнала на уровне шума. Только благодаря методу электронного дифференцирования с синхронным детектированием стало возможным получать интенсивные линии спектра с чувствительностью и разрешением достаточным для извлечения информации о состоянии поверхности исследуемого материала. Типичная конструкция анализатора мягкой рентгеновской спектроскопии потенциалов возбуждения представлена на рис. I. [4].

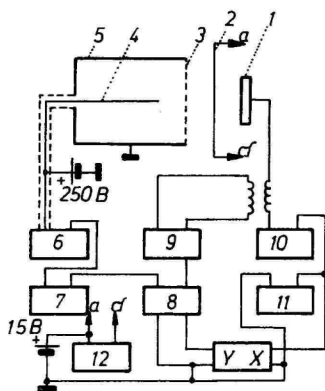


Рис. I. Блок-схема анализатора мягкого рентгеновского излучения. I - образец; 2 - ω - катод; 3 - сетка; 4 - коллектор; 5 - цилиндрический фотокатод; 6 - предусилитель с симметричным входом; 7, 8 - усилитель с синхронным детектором; 9 - источник модулирующего напряжения; 10 - источник постоянного напряжения; 11 - источник пилообразного напряжения; 12 - стабилизированный источник накала катода.

На рис. 2 представлен спектр МРСРВ от прогретой в вакууме поверхности (III) InP .

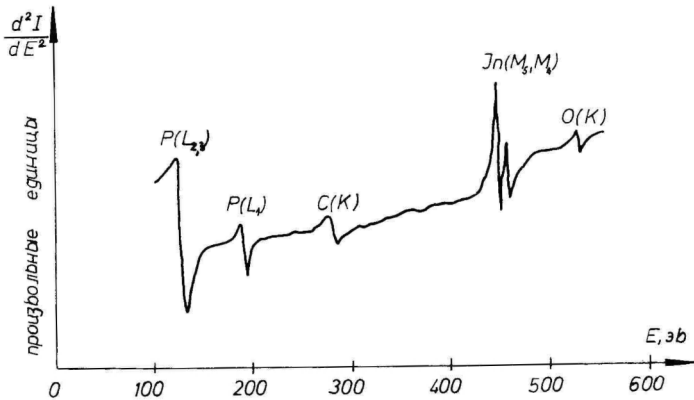


Рис. 2. МРСРВ - спектр от частично очищенной поверхности (III) InP . Указаны линии соответствующих атомов, присутствующих на поверхности.

Мы не будем останавливаться на качественном анализе химического состава приповерхностной области полупроводника, а кратко рассмотрим возможности количественных оценок.

Интенсивность линии МРСРВ, в предположении о независимости процессов ионизации и рекомбинации с эмиссией фотонов характеристического рентгеновского излучения, можно представить в виде:

$$I_x = k I_0 \omega CRT d_0 \omega \Phi(E_r/E_x), \quad (2)$$

где: I_x - величина тока фотоэлектронов на коллекторе;
 k - инструментальный коэффициент анализатора; I_0 - величина плотности тока пучка бомбардирующих электронов; ω - область поверхности, облучаемая пучком электронов; C - концентрация

атомов исследуемого элемента; R - фактор шероховатости поверхности; ω - общий выход флуоресценции при излучательных электронных переходах в возбужденном атоме с заполнением вакансии в x - электронной оболочке; T, d_e - факторы, определяющие поглощение мягкого рентгеновского излучения при прохождении приповерхностной области материала и глубину проникновения бомбардирующих электронов низкой энергии в объем материала; $\Phi(E_p/E_x^i)$ - сечение ионизации x - электронной оболочки, которое для метода МРСПВ имеет определяющее значение, поскольку:

$$\begin{aligned} E_p < E_x^i, & \quad \Phi = 0; \\ E_p \geq E_x^i, & \quad \Phi > 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Сечение ионизации Φ вблизи порога представляет вероятность, что электрон с энергией E_p будет взаимодействовать с электроном внутренней электронной оболочки E_x атома, который в результате этого взаимодействия переходит в пустое состояние выше уровня Ферми. Поэтому интенсивность линии МРСПВ сильно зависит от плотности состояний выше уровня Ферми для исследуемой поверхности материала. В этом существенный недостаток метода МРСПВ как аналитического метода поверхностного химического анализа. Однако в простейших случаях можно пытаться количественно оценить относительное изменение концентрации данного химического элемента в приповерхностной области, кристалла, используя либо прямую пропорциональность между интенсивностью линии МРСПВ и концентрацией данного элемента, при прочих равных экспериментальных условиях, либо посредством построения калибровочной кривой. В качестве примера на рис. 3 представлена зависимость интенсивности линии МРСПВ атомов Р от состояния поверхности (100) I_{RP} . Очевидно, что изменение концентрации атомов Р в приповерхностной области (100) I_{RP} вследствие различных обработок, приводит к изменению интенсивности линии МРСПВ. Последующий прогресс в развитии количественного анализа химического состава поверхности материала методом МРСПВ, по-видимому, связан с развитием теоретических способов оценки сечений ионизации вблизи пороговых значений и конкретных параметров, определяющих экспериментальную интенсивность линий МРСПВ.

Энергетическое положение линии МРСПВ однозначно определяет энергию связи электронов на соответствующей электронной

оболочке атома-мишени. Эта главная особенность лежит в основе важнейших практических применений метода МРСПВ для из-

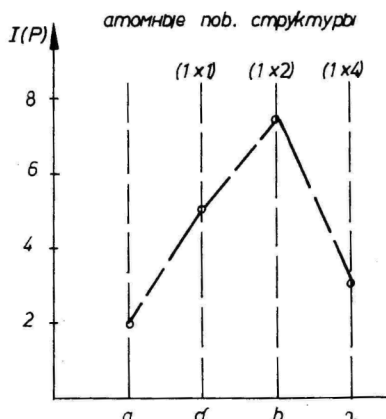


Рис. 3. Зависимость интенсивности линии МРСПВ атомов Р от состояния поверхности (100) $I_n P$: а) после бомбардировки ионами Au^+ , б) после бомбардировки ионами Au^+ и отжига при температуре $300^\circ C$, атомная поверхностная структура (100) $I_n P$ (1x1), в) после бомбардировки ионами Au^+ , отжига при температуре $450^\circ C$ и быстрого охлаждения, атомная поверхностная структура (100) (8x2) (P), г) после бомбардировки ионами Au^+ , отжига при температуре $450^\circ C$ и медленного охлаждения, атомная поверхностная структура (100) $I_n P$ (1x4) (I_n).

учения энергий электронных оболочек поверхностных атомов, влиянии химических эффектов на состояние поверхностных атомов. Для иллюстрации мы приведем два примера. На рис. 4 представлены линии МРСПВ атомов Ga от (111) GaP поверхности полученной: а) ионной бомбардировкой и отжигом при температуре $550^\circ C$ и б) после прогрева при температуре $650^\circ C$. Как свидетельствовали данные методов дифракции электронов низкой энергии (ДЭНЭ) и электронной микроскопии (ЭМ) в пер-

вом случае мы имели атомночистую (III) GaP поверхность, в то время как во втором, (III) GaP поверхность покрывалась мелкими каплями Ga, возникающими в результате разложения GaP и десорбции атомов P из приповерхностной области GaP

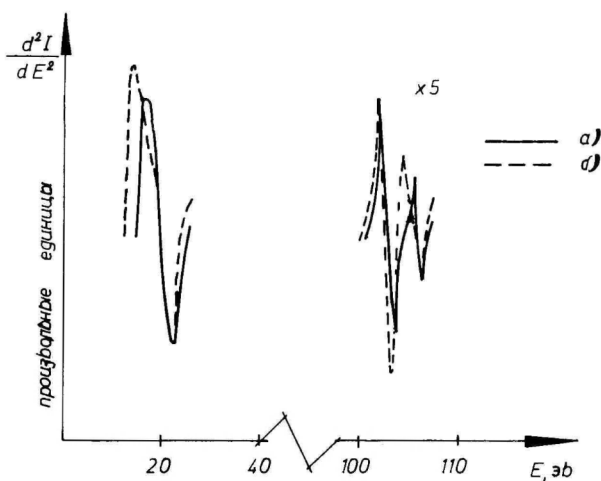


Рис. 4. Линии МРСРВ атомов Ga от (III) поверхности, полученной: а) ионной бомбардировкой и отжигом при температуре 5500С, б) прогрев при температуре 6500С.

Различие химического состояния металлического Ga и атомов Ga в GaP соединении регистрируется на МРСРВ-спектрах.

Второй пример касается примесей на поверхности соединений типа $A^{III}B^V$. Часто на (110) поверхностях GaAs, GaP, InP после прогрева в интервале средних температур и при облучении пучком низкоэнергетических электронов наблюдалось образование неупорядоченных атомных поверхностных структур. В качестве примера на рис. 5 представлена картина ДЭНЭ от неупорядоченной атомной поверхностной структуры на (110) InP поверхности. Отметим, что при нагревании атомная поверхностная структура разрушается. Данные метода ЭОС обычно регистрировали наличие на поверхности примесных атомов С и О в тех условиях, когда наблюдалась неупорядоченная атомная по-

верхностная структура. Можно было предполагать, что эта структура образована примесными атомами, хотя по данным ме-

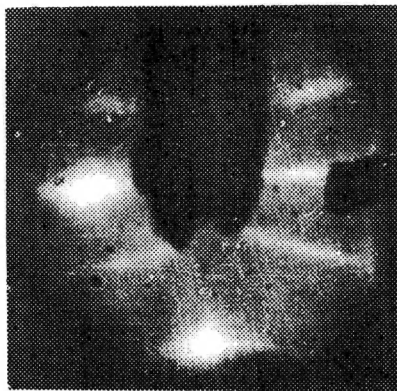


Рис. 5. Картина ДЭНЭ (22 эВ) от неупорядоченной атомной поверхностной структуры на (110) $I_{\text{r}}P$ поверхности.

тогда ДЭНЭ ни кислород, ни углерод не образуют атомных структур на (110) поверхностях $A_{\text{III}}B_{\text{V}}$. Анализ спектров МРСПВ от (110) $A_{\text{III}}B_{\text{V}}$ поверхностей с неупорядоченной атомной поверхностной структурой и от тех же поверхностей с примесными атомами углерода позволил заключить, что образование атомных поверхностных структур на (110) $A_{\text{III}}B_{\text{V}}$ поверхностях вызвано процессами упорядочения молекул CO и CO_2 , адсорбция которых стимулируется при электронной бомбардировке. Мы не будем подробно останавливаться на этих процессах, поскольку они более подробно будут рассмотрены в специальной работе.

В заключении мы хотели бы еще раз отметить высокую чувствительность метода МРСПВ к плотности состояний выше уровня Ферми для исследуемого материала, что, с одной стороны, значительно осложняет расшифровку экспериментальных данных, но с другой, открывает большие возможности при исследовании энергетической зонной структур приповерхностной области полупроводника.

Литература

1. R.L. Park, J.E. Houston. J. Vacuum Sci. Technology, 11, 1974, 1.
2. R.L. Park. Surface physics of materials, vol. 2, 1975, 377.
3. R.L. Park. Surface Sci., 48, 1975, 80.
4. А.Ю. Митягин, В.П. Орлов, Н.И. Туманова. ПТЭ, I, 1978, 214.

APPLICATION OF SOFT X-RAY APPEARANCE POTENTIAL SPECTROSCOPY TO THE ANALYSIS OF SURFACE OF $A^{III}B^V$ COMPOUNDS

A. Mityagin, T. Uustare

S u m m a r y

Advances in the use of soft x-ray appearance potential spectroscopy (SXAPS) in the investigation of solid state surfaces are described briefly. As an example the relative intensity of the SXAPS line from phosphor atoms is presented (Fig.3) for various surface structures on the (100) plane of InP. Fig.4 shows how the peak energy E of the SXAPS line from Ga depends on surface conditions on (111) plane of GaP. The dashed line concerns the surface, heat-treated at 650° C, while the solid line represents the surface heat-treated at 550° C after ion bombardment, what gives the more perfect surface. So, the SXAPS is a high sensitive method for detection absorbed atoms on solid surfaces but the interpretation of its results seems to be somewhat complicated.

ИНФРАКРАСНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В СУЛЬФИДАХ ЦИНКА И КАДМИЯ И ЦЕНТР МЕДИ В РЕГУЛЯРНОМ УЗЛЕ

У.Х. Нымм

Дан обзор экспериментальных работ по исследованию инфракрасной (ИК) люминесценции в сульфидах цинка и кадмия и ее связи с люминесценцией в видимой области спектра. Делается вывод, что ответственным за ИК люминесценцию является ион меди в регулярном узле решетки.

Во второй части работы изложена методика расчета влияния эффекта Яна-Теллера на оптические и магнитные свойства кубического кристалла $ZnS-Cu$ методом обыкновенной теории возмущения.

I. ИК ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В СУЛЬФИДАХ ЦИНКА И КАДМИЯ

I.1. Открытие ИК люминесценции и ее первоначальные модели.

После открытия ИК люминесценции в сульфиде цинка Гарликом и Думбельтоном [1] Браун [2] исследовал систему сульфидов цинка и кадмия более глубоко. Измерены спектры ИК люминесценции (максимумы в сульфиде цинка при 1,47, 1,64 и 1,79 мкм, в сульфиде кадмия 1,63, 1,85 и 2,05 мкм) и возбуждения, зависимость ИК люминесценции от интенсивности возбуждения и температуры, а также время релаксации ИК свечения, которое оказалось не менее 10^{-5} с. Браун делит образцы на два класса. К I классу принадлежат те, в которых ИК свечение возбуждается одним лишь ИК светом в полосах возбуждения 0,75 \pm 0,78 и 1,35 мкм, а к классу II - те, в которых для возникновения ИК люминесценции потребуется коротковолновое (УФ) возбуждение. Для дальнейшего важно указать, что самые лучшие

образцы класса I возникают при малых концентрациях хлора (нескомпенсированная медь и малая интенсивность видимой люминесценции). Предполагается, что в них уровень Ферми опущен до уровней центров. Это эквивалентно существованию в основном состоянии незаполненных центров.

Условия синтеза фосфоров класса I и II выдвигают перед исследователями две проблемы, не потерявшие свою актуальность до настоящего времени. Первая - связь ИК люминесценции с примесью меди или собственными дефектами решетки, в частности с вакансиями цинка (кадмия). И вторая - возможность существования сульфидов цинка и кадмия с проводимостью p-типа. Первая проблема возникает в связи с тем, что в неактивированных образцах наблюдается такая же ИК люминесценция, как и в образцах активированных медью. Модель (ИК) люминесценции обсуждается подробно в [3], а также в [4]. Модель и основные данные по ИК люминесценции кратко изложены в [5]. В обзорной статье Гарлика [6] реферированы результаты исследований ИК люминесценции, выполненных под его руководством во многих веществах.

Авторы английской школы пришли к модели люминесценции, по которой в единой системе термов центра (одного) охватываются обычная синяя, зеленая и ИК люминесценция и другие ИК эффекты. Отдельным пикам спектра ИК люминесценции приписывают разные электронные переходы.

Считается, что центром является вакансия катиона, но одновременно предполагается, что если это место заполнено медью, то свечение мало изменится.

Далее, Холстедом и Эппл [7] прямо сказано, что ИК люминесценцию можно наблюдать в фосфорах сульфида цинка, активированных медью, и только в них - медь является при этом единственной примесью, имеющей дискретную полосу поглощения при низкой энергии (0,9 эВ).

Эппл и Пренер [8] исследовали условия возникновения фосфоров класса I и нашли, что интенсивность ИК люминесценции при малой концентрации соактиватора ($A\ell$) растет пропорционально концентрации (10^{-6} - 10^{-4} г/г) меди, а с давлением паров серы (от 10^{-4} до 0,1 атм) - в степени 1/4. Установлено появление зеленого свечения при небольших концентрациях меди и предельных давлениях (0,1 атм.) серы. При $[A\ell] > [Cu]$ эффективность ИК люминесценции быстро падает.

Отметим, что при выдвижении разных моделей ИК люминесценции авторам пришлось учесть данные по ИК тушению (и стимуляции) видимой люминесценции и фотопроводимости, так как спектр ИК тушения повторяет спектр возбуждения ИК люминесценции [2, 9]. Основные черты ИК тушения ко времени открытия ИК люминесценции объяснялись моделью, предложенной Бьюбом [10] (см. рис. 1) на основе исследования кристаллов сульфида

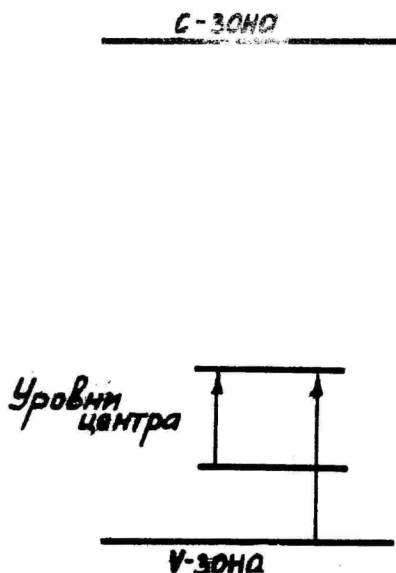


Рис. 1. Электронные переходы при ИК тушении.

кадмия. Сходство сульфидов кадмия и цинка позволило распространить эти результаты и на сульфид цинка. Во многих работах рассматривалось согласование модели ИК тушения с экспериментами [11, 12]. Модель Бьюба или Роуза-Бьюба базируется на статистической концепции процесса рекомбинации, разработанной Роузом [13, 14].

ИК тушение люминесценции и фотопроводимости связывается с освобождением дырок с центров свечения. Особенностью такого центра является наличие локального возбужденного состояния (центр обладает двумя уровнями в запрещенной зоне). К возбуждению ИК люминесценции и ИК тушению могут привести два пути: прямой оптический переход дырки из основного состояния

центра в валентную зону через возбужденный уровень путем т.н. термооптического перехода. Работа [9] специально посвящена исследованию связи ИК люминесценции с явлениями ИК тушения и стимуляции.

Браун [2] под влиянием своей модели (введенной в предположении, что каждому пику в спектре ИК люминесценции соответствует двойной электронный переход) считал очевидным, что в длинноволновой полосе возбуждения может возбуждаться только часть ИК люминесценции, но экспериментальные условия (близость полос возбуждения и свечения), по его словам, не дали возможности это окончательно доказать. Мейжер также [9] утверждает (фосфоры II класса), что длинноволновый пик 1,57 мкм возбуждается только в коротковолновой полосе. Это ложное положение сыграло неблагоприятную роль при выработке модели ИК люминесценции и привело к пониманию спектра ИК люминесценции как результата совокупности отдельных излучательных электронных переходов [9] (два пика - две полосы - два перехода) внутри единого центра. При этом излучательные переходы обратны переходам, приводящим к возбуждению*, несмотря на ряд очевидных фактов (одинаковое поведение всех пиков с температурой и интенсивностью возбуждения и т.д., свидетельствующих об их единой природе.

Весьма существенным является утверждение Брауна [2] об "ассоциации" ИК люминесценции с "зеленым" свечением в сульфиде цинка. Это важное положение сохраняет силу и в настоящее время. Но, кроме того, Браун наблюдал часто повторяющееся [15, 16] свойство - сходство спектров ИК тушения "синей" и зеленой полосы свечения. Это послужило для него причиной связать с единым центром все виды люминесценции (синее, зеленое и ИК свечение). Отметим, что одинаковый ход этих спектров ИК тушения ни в коей мере не говорит в пользу их связи с одним и тем же центром, как это убедительно показал в нашей лаборатории И.Х. Раммо [17], а является результатом т.н. косвенного механизма ИК тушения, приводящего к такого типа спектрам.

Эти центры, где протекают вышеописанные переходы дырок,

* См. п.1.7., где приводятся данные, доказывающие невозможность излучательного захвата дырки из валентной зоны.

согласно Роузу [13, 14], можно отнести к очувствляющим фото-проводимость (ФП) центрам (центры II класса, по Шейнкману "медленные" центры рекомбинации или γ -центры). Но Бьюб с соавторами [18, 21] и Митсухажи [22] утверждают, что очувствляющие центры прямо не связаны с акцепторными примесями (медь, серебро и т.д.), а являются отдельными образованиями.

При исследовании явления ИК тушения ФП также возник вопрос о роли меди в образовании полос ИК тушения 0,8 и 1,34 мкм. К модели центра ИК люминесценции (и ИК тушения ФП в видимой люминесценции), не связанного с медью, привела наблюдаемая **иногда независимость этих спектров от намеренно введенного активатора (см. напр. [11, 2])**.

Следующим за работой Брауна [2] подробным исследованием ИК люминесценции является работа Шульца [15] (см. также [24, 25]). Основным ее достижением является весьма достоверно установленная единая внутрицентровая электронно-колебательная природа ИК люминесценции (в моделях отпадает излучательный переход прямо в валентную зону^{*}. Автору удалось разложить спектр ИК люминесценции (почти у всех авторов для сульфида цинка максимумы ИК люминесценции при 1,47, 1,64 и 1,79 мкм, а для сульфида кадмия при 1,63, 1,85 и 2,05 мкм) по меньшей мере на пять подполос с равноэнергетическими расстояниями 0,044 эВ. Это соответствует энергии L_0 фононов в сульфиде цинка.

У Шульца объектами исследования были монокристаллы сульфида цинка, содержащие по данным спектрального анализа примесь меди и обладающие многими свойствами активированных медью фосфоров. Исследуемые кристаллы принадлежали к классу I (по Брауну), но дополнительная коротковолновая подсветка могла привести к значительной сенсбилизации ИК люминесценции. Сенсбилизированное состояние при низкой температуре для полосы возбуждения 1,37 мкм сохраняется неограниченно долго. Это говорит о том, что кроме пустых в основном состоянии центров ИК свечения (низкое положение равновесного уровня Ферми), имеются центры, заполненные электронами, и за счет перевода этих электронов коротковолновым возбуждением на центры захвата (о роли центров захвата электронов говорилось

* См. примечание в п. I.7. ($S_p^3 = 10^{-18} \ll S_p = 10^{-12} - 10^{-13} \text{ см}^2$).

уже в [2]) сенсibilизируется ИК люминесценция. Отметим, что автор [15] стоит на позициях модели единого центра люминесценции для синей, зеленой и ИК полос, предложенной в [24,25]. Проблеме единого центра была посвящена наша статья [26], но окончательно отказаться от этой модели позволили установленный в нашей лаборатории косвенный механизм ИК тушения и отличие полосы ИК тушения зеленого свечения от полосы ИК тушения синего свечения [17, 27, 28].

Вернемся в двум проблемам, возникшим или получившим новую окраску с открытием ИК люминесценции. Это - роль меди и дырочный характер проводимости в сульфидах цинка и кадмия. Роль меди в качестве активатора, отвечающего за "зеленое" и "синее" свечение в сульфиде цинка оспаривается до настоящего времени (цикл работ Шармана и сотрудников [29, 30]).

1.2. Медь в качестве центра ИК (и видимой) люминесценции.

Рассматривая работы, посвященные исследованию ИК люминесценции, можно видеть, что и в т.н. самоактивированных образцах сульфидов цинка и кадмия медь всегда присутствует в некоторых количествах. Грийо [31] высказал эту мысль еще в 1951 г. Это со всей ясностью выясняется в серии работ, специально посвященных отрицанию роли медного центра в регулярном узле решетки в сульфиде цинка (и кадмия), отвечающего за зеленое и ИК свечение. В работе [32], а также в следующих [33-35], в последней из которых исследовались поляризационные свойства ИК люминесценции, сказано, что в образцах без хлора можно наблюдать ИК свечение при низких концентрациях меди (2 ppm). Увеличение давления серы над шихтой благоприятствует возникновению ИК люминесценции (как и в [8,3]) и одновременно способствует возникновению зеленой люминесценции. Предполагается, что один и тот же акцепторный уровень связан с обоими типами люминесценции*. Первоначально более эффективные по ИК люминесценции образцы эти авторы получили введением дополнительных количеств меди. Сульфид кадмия у них принадлежал к классу I, а сульфид цинка к классу II.

В следующих работах, например в [37,38] используются бо-

* В [36] наблюдается значительное увеличение интенсивности ИК люминесценции при возникновении радиационных дефектов, вызванных баллистическим смещением катионов (рождение вакансий).

лее чистые образцы (содержание меди не более 0,5 ppm) а роль меди при образовании центра ИК люминесценции отрицается (считается, что акцепторным центром, участвующим в ИК и всех видимых полосах люминесценции, будет катионная вакансия).

Забегая вперед, приводим доводы этих английских авторов против интерпретации экспериментов Брозера и Франка [39] по радиоактивному созданию примеси меди в регулярных узлах решетки. Эта работа многими другими исследователями считалась окончательным доказательством роли меди в регулярном узле в качестве центра ИК и зеленой люминесценции. В [38] утверждается, что при радиоактивном распаде цинка возникающая медь может из-за отдачи выйти из своего положения в узле, и, таким образом, возникает не только медь в регулярном узле, а главным образом, вакансии цинка и другие дефекты (междоузельная медь). Возможность для такого отрицания оставлена самими авторами [39]. Вернемся к Брауну [3], где приведены доводы в пользу возможности синтеза образцов самоактивированного сульфида цинка без меди, но имеющих такую же зеленую полосу свечения, как и в активированных медью образцах. По его словам, Гамильтон синтезировал много таких фосфоров в лаборатории Гарлика с помощью нагрева около 1200°C при низком давлении сернистого водорода (по Гамильтону - оксидация, а не редукция даст зеленое свечение). Отметим, что эти данные было бы интересно сравнить с новейшими данными по синтезу цинксульфидных фосфоров в работах Шармана и сотрудников [29]*. С 1965 г. [40-42] продолжают появляться работы, в которых развиваются идеи об единой природе всех полос свечения на основе унифицированной модели центра для легированных образцов сульфида цинка. Согласно этой модели центром люминесценции будет возмущенная конфигурация Zn^{10} иона цинка в тетраэдрическом или октаэдрическом окружении. При интерпретации измеренных спектров ИК люминесценции предполагается, что Mn участвует в образовании центра ИК свечения таким же образом, как и ионы переходных металлов (Cu, Ag, Au) [30, 43, 44]. Обнаружено, что ИК свечение мало зависит от легирующей примеси в ZnS . Поттер, Авен и Кастнер [45] в своих опытах

* Вызывает удивление, что в [29] ZnS , содержащий 2 ppm меди, считается сверхчистым.

по созданию медных центров радиоактивным распадом цинка, только упоминают о ИК люминесценции, также как и о возникновении дискретной полосы поглощения 0,96 эВ в спектре диффузного отражения. Они говорят, что можно было наблюдать ИК люминесценцию при возбуждении видимым или ИК светом. Она появляется в сульфиде цинка, который был нагрет в парах серы (опять!!) и который предположительно содержал некомпенсированную медь. Данные работы [45] подтверждают положение, согласно которому ИК поглощение вызвано переходами из валентной зоны на локальный уровень незаполненного акцептора, имеющего также возбужденный уровень для дырки. Так как полосы ИК поглощения, существующие в невозбужденном коротковолновом свете сульфиде цинка, где некомпенсированные акцепторные медные центры возникли в результате радиоактивного распада цинка, такие же, какие наблюдаются в фосфорах, полученных обычными методами синтеза (относительно свободные от соактиватора), то делается заключение, что медь находится в обоих типах образцов в одинаковом окружении (в [45] также показано, что медь находится в регулярном узле решетки!), т.е. она должна в т.н. "обыкновенных" фосфорах находиться в регулярных местах решетки. Между прочим, отметим, что дилемму единого или отдельного строения синего и зеленого центра авторы [45] не могли в своей работе считать решенной.

В [39] показано, что интенсивность ИК люминесценции и поглощения растут со временем по такому же закону, как и концентрация возникшей при радиоактивном распаде меди. Если бы были необоснованы возражения [37] против возникновения меди в регулярном узле, то химическая природа центра была бы установлена. Последнее положение относилось бы тогда и к центру зеленого свечения.

Но так как к настоящему времени установлено, что центром ИК люминесценции является ион Cu^{2+} в регулярном узле (см. п. 1.7.), то условия синтеза почти "самоактивированных" образцов сульфида цинка (и кадмия) со свойствами активированных медью образцов представляют предмет нашего дальнейшего анализа. В связи с этим, вышеупомянутые утверждения Грийо [31] о присутствии меди во всех образцах сульфидов цинка и кадмия, заслуживают серьезного внимания*.

* Отметим, что Брозером и Франке [46] выработана специальная методика нейтронной активизации для анализа содержания меди в сульфиде цинка.

В $ZnSe$ фосфорах для "уничтожения" медной полосы 645 нм в "самоактивированных" образцах ничтожные остатки меди ($5 \cdot 10^{-5}\%$ весов.) нужно было удалить прокалкой в расплавленном цинке [47].

По-видимому, появление "зеленой" полосы свечения меди ограничено не абсолютной концентрацией медных центров, а относительной. Все авторы, изготавливающие образцы сульфида цинка или кадмия, светящиеся в ИК области, подчеркивают отсутствие соактиватора (чаще всего хлора, но и алюминия [8], а также важность для получения "зеленого" свечения и ИК люминесценции довольно высокого давления серы при синтезе соответствующих кристаллов или порошков. По всей вероятности, такими условиями обеспечивается возникновение минимального количества собственных дефектов.

Ясно, что если всегда присутствующим центрам меди нет конкурентов, то центры меди, несмотря на их малую концентрацию, принимают на себя весь поток рекомбинации, которая будет излучательной [48, 49]. Таким образом, чистота и особые условия синтеза "чистых" люминесцирующих образцов очень важны.

Так как ИК свечение по современным представлениям является первым этапом (захват дырки на центр) в процессе рекомбинации (при возбуждении кристаллов коротковолновым хорошо поглощающимся светом), то ИК люминесценция возбуждается со сравнимой с зеленым свечением эффективностью.* При возбуждении же ИК люминесценции длинноволновым ИК светом в собственных полосах возбуждения ИК люминесценции, то из-за малой концентрации самих центров интенсивность ИК люминесценции может быть малой.

1.3. $p - ZnS$ и $p - CdS$

Наблюдение ИК поглощения и вызванной только этим видом возбуждения ИК люминесценции (образцы I класса) свидетельствует о наличии в основном состоянии в кристаллах сульфидов цинка и кадмия неионизованных акцепторов - центров ИК люминесценции (центров, не полностью заполненных в темноте

* О соотношениях интенсивности видимой и ИК люминесценции см. п. I.4.

электронами). Если придерживаться представления об образцах как пространственно однородных объектах, то это эквивалентно положению уровня Ферми вблизи уровней этих центров в фосфорах I класса. О том, что не все центры неионизованы, говорит возможность сенсibilизировать ИК люминесценцию в таких образцах коротковолновой подсветкой. Это означает, что оставшиеся в основном состоянии кристалла занятые электронами центры можно возбуждать коротковолновым светом. Условия синтеза фосфора I класса не противоречат возможности такого дефектообразования, которое способствовало бы возникновению образцов р-типа. В [39] оптимистически говорят, что так как при помощи выработанной ими методики радиоактивного распада Zn можно в большом количестве создавать некомпенсированные акцепторные центры (Cu^{2+}) вблизи валентной зоны, то это приближает решение (неоднократно обсуждавшейся проблемы) о сульфиде цинка р-типа. При высоких температурах или при ИК возбуждении такие кристаллы могут иметь хорошо выраженную дырочную проводимость и фотопроводимость. Это должно дать возможность прямо измерить подвижность и время жизни дырок. Авторы [39] надеялись об этом скоро сообщить (у нас данных о таких работах нет). Нам при анализе природы "синих" и "зеленых" центров свечения в сульфиде цинка не удалось наблюдать сигнала ЭПР в возбужденных и невозбужденных образцах [26]. Весьма редко [51], в специальном образце активированных образцах [52], или при определенных условиях эксперимента [53], [54, 55] в сульфидах кадмия и цинка может быть обнаружен дырочный компонент проводимости и фотопроводимости. К 1965 году работа [52] единственная, где при помощи эффекта Холла (т.е. непосредственно) была определена подвижность дырок в сульфиде кадмия ($20 \text{ см}^2/\text{в.сек.}$). В работе [53], обнаруженная при 900 и 1400 нм в предварительно обработанных рентгеновскими лучами кристаллах, фотопроводимость была приписана дыркам. В [55] вызванная ИК излучением фотопроводимость в кристаллах сульфида цинка, активированного медью ($10 \div 100 \text{ ppm}$), также приписывается освобожденным дыркам. Полоса при $1,35 \text{ мкм}$ требует термической активации. Авторы при интерпретации опираются на исследования Поттера и Авена [56], в которых при помощи термоэлектрических измерений выяснено, что невозбужденные кристаллы сульфида цинка, которым свойственно поглощать и излучать ИК свет, являются дырочными полу-

проводниками. ИК поглощение и фотопроводимость (дырочная) в ИК области связывается с нескомпенсированными центрами меди. В работах [57, 58] методом эффекта Дембера получены некоторые доводы в пользу того, что нагрев в парах серы способствует р-типу проводимости. В [59] на базе данных эффекта Дембера, фотоэлектрической поляризации и термоэдс, сообщается о дырочной фотопроводимости. Шионоя и др. [60] методом, аналогичным методу Спира и Мурта [61], нашли, что подвижность дырок ниже 200 К больше подвижности электронов. На основании этого в [62] ИК фотопроводимость в полосах 0,8 и 1,2 мкм в возбужденных монокристаллах сульфида цинка приписывается подвижным дыркам.

При оценке большинства работ по р-типу проводимости и фотопроводимости в ZnS и CdS , нужно иметь в виду, что методы исследования сами часто нуждаются в обосновании.

Весьма убедительные доказательства участия дырок, в том числе созданных в возбужденных кристаллах ИК светом, в (фото)электрических явлениях в CdS получены в серии работ Руппеля и сотрудников [63, 64, 65]. В [64] получено значение времени жизни дырок между 10^{-8} - 10^{-14} с. В образцах, активированных медью, большее время жизни электронов соответствует меньшему времени жизни дырок.

В последнее время исследованиями условий синтеза кристаллов ZnS р-типа наиболее интенсивно занимается Георгобиани. В [66] описывается получение р- ZnS методами отжига в активированном паре серы (!), и отжигом под пленкой золота.

По нашему мнению, пока нет убедительных фотоэлектрических доказательств существования ZnS и CdS р-типа.

1.4. Связь ИК и видимой люминесценции

Для понимания природы люминесценции очень важным является установление механизмов передачи энергии УФ возбуждения центрам ИК люминесценции.

Холстед, Эплл и Пренер [7] установили, что образцы ZnS , если их полоса люминесценции простирается до полосы возбуждения ИК свечения (0,85 мкм) имеют интенсивную ИК люминесценцию при УФ возбуждении (без подсветки 0,85 мкм). Авторы утверждают, что в исследованном ими $ZnS-Cu, Ga$ по меньшей мере 40% фотонов видимой люминесценции поглощаются внутри образца, возбуждая свободные дырки, которые вызывают ИК лю-

минесценцию.

Шульц [15] установил, что отношение испущенных видимых и ИК квантов иногда 1:1, но в зависимости от образца может достигнуть величины даже 1:5 (в его образцах при низкой температуре преобладает синяя, а при комнатной - зеленая полоса видимой люминесценции). Сделан вывод, что **реабсорбция** синей люминесценции является одним из путей передачи энергии УФ возбуждения ИК центрам (интенсивности ИК и синей люминесценции меняются с температурой одинаково).

Дальше эта проблема исследуется в работах Шейнкмана, где основное внимание уделяется возможной идентичности т.н. γ - и ИК центров.

1.5. Остальные работы по ИК люминесценции (ФХР и электролюминесценция)

Кроме реферированных выше работ по ИК люминесценции, существуют работы, связанные с исследованием при помощи ИК люминесценции фотохимических реакций (ФХР) [67-70], а также превращения центров люминесценции (и центров захвата) друг в друга. Эффект ФХР, связанный с ИК люминесценцией, наблюдали также в [34].

В работе [71] приводятся доводы, согласно которым центр ИК люминесценции идентичен с очувствляющим фотопроводимость центром, а исследования ЭПР в CdS [72] указывают, что этот центр комплексный агрегат точечных дефектов может состоять из четырех вакансий кадмия в ближайших местах решетки.

В [69] заключают, что центры, ответственные за "синие" полосы отличаются от центров "зеленой" и ИК люминесценций. Там же наблюдается полоса люминесценции $\lambda = 2$ мкм в сульфиде кадмия, соответствующая "оранжево-красному" свечению в цинк-сульфидных фосфорах.

Имеются также единичные работы по исследованию связи электро- и ИК - люминесценции [73, 74]. Фосфоры с концентрацией меди меньше чем $5 \cdot 10^{-4}$ г/г являются фосфорами II класса [73], а в фосфорах с большей концентрацией меди, в которых появляется электролюминесценция, нет ИК люминесценции.

Наблюдение во время возбуждения электролюминесценции за ИК люминесценцией позволяет следить за освобождением (возбуждением) дырок в валентную зону и дает возможность уточнить механизм процесса электролюминесценции. Например, в [74]

сказано, что ИК люминесценция в $ZnS-Cu$, обусловлена переходами внутри электронной оболочки d^9 возбужденного иона Cu^{2+} и может быть модулирована электрическим полем. Сделано заключение, что модуляция эмиссии обусловлена модуляцией плотности свободных электронов. Наблюдается ИК электролюминесценция, которая может быть стимулирована или потушена дополнительным облучением.

Индукцированное электрическим полем ИК поглощение исследовалось в [50], а воздействие ИК облучения на электролюминесценцию в [79, 134].

1.6. Обособленные модели ИК эффектов

Укажем на две более "экзотические" модели объяснения ИК тушения (стимуляции) [75] и [62] и ИК люминесценции [75]. В [75] модель ИК свечения, поглощения и тушения для сульфидов цинка и кадмия полностью оторвана от имеющихся данных по центрам ИК люминесценции. Автор не считает нужным цитировать современные работы по центру меди в регулярном узле сульфидов цинка и кадмия. Поэтому, несмотря на оригинальность выдвинутых идей, больше останавливаться на этой работе не будем.

Шиноя [62], оставаясь верным себе, предлагает для объяснения ИК тушения и стимуляции модель, согласно которой, возбужденные ИК светом дырки мигрируют при низкой температуре (без освобождения в валентную зону) по медным акцепторам. Тушение возникает при освобождении дырок в валентную зону с последующей рекомбинацией на неких безызлучательных центрах. Стимуляция возникает за счет возможности миграции дырок до такого акцептора, который имеет на соответствующем расстоянии "своего донора". Прежняя модель медного акцепторного центра как иона меди в регулярном узле остается в силе.

Весьма интересны и стоят серьезного внимания экспериментальные данные о том, что в не содержащих Fe, Ni и Co кристаллах ZnS , которые активированы медью и Au ($4 \cdot 10^{-4}$ и $8 \cdot 10^{-4}$ г/г соответственно), при низкой температуре нет ИК тушения.

Работой Шульца [15] первый период истории исследования ИК люминесценции можно считать оконченным. Через два года появляются первые работы той же школы люминесценции, открывающие новую эру в этой истории [76, 77].

Но пока вернемся к еще одной интересной серии работ по ИК люминесценции, выполненных Шейнкманом и сотрудниками с 1966 по 1977 гг., которые по временному интервалу принадлежат к новой эре, а по методике и содержанию к первой. Их ценность высока.

1.7. Центры ИК люминесценции как τ - центры

Большой интерес вызывает развитие понимания ИК люминесценции и ее связи с обыкновенной люминесценцией на т.н. τ -центрах в работах Шейнкмана и сотрудников.

В [78, 48, 80] показано, что захват дырки на очувствляющий центр (τ -центр), с полосой люминесценции 1,03 мкм, в притягивающем кулоновском поле происходит или через возбужденное состояние центра полностью излучательно с сечением $S_{\tau\tau}^{h\nu} = 10^{-12}$ см², либо безизлучательно ($S_{\tau\tau}^{nr} = 10^{-13}$ см²) непосредственно на основное состояние. Сделанная на базе экспериментальных данных оценка сечения излучательного захвата дырки на основной уровень τ -центра даст значение $S^{h\nu} = 10^{-18}$ см² т.е. примерно на 5 порядков меньше **измеренного** полного сечения. Отсюда следует, что излучательного захвата дырки на центр нет. Этим двум путям соответствует в обычной интерпретации две полосы ИК тушения видимой люминесценции и фотопроводимости при 0,9 и 1,4 мкм (в сульфиде кадмия). Последний переход нуждается в термической активации ($E_T = 0,40 \pm 0,02$ эВ). Такая же энергия определяет температурную зависимость ИК люминесценции [81].

Весьма трудно было выяснить причины несоответствия интенсивностей полос 1,03 мкм ($W_{1,03}$) и ИК люминесценции ($W_{1,5}$) (см. п.1.2.). Согласно модели, в которой зеленая и ИК люминесценция являются двумя последовательными этапами единого процесса рекомбинации, интенсивность зеленой полосы (в числах квантов) должна быть равна или больше интенсивности ИК люминесценции (известно, что захват электрона на τ -центрах полностью излучательный [48, 49]). В [81] наблюдали симбатное поведение этих полос с ростом интенсивности возбуждения. Позже в [80] найдено, что если между люминесценцией 1,03 мкм и концентрацией τ -центров (управляемой химическим травлением, ФХР*, термообработкой) существует прямая

* Влияние ФХР на ИК люминесценцию исследовано в [82].

корреляция, то между интенсивностями полос 1,03 и 1,5±2,2 мкм такая корреляция существует не во всех типах образцов. Такой результат получался и при исследовании люминесцентного эффекта поля этих полос. Получается также, что

$\frac{W_{1,5}}{W_{1,03}} > 1$. Отсутствие корреляции между полосами 1,03 и 1,5 мкм привело авторов к заключению, что в кристаллах сульфида кадмия существуют τ -центры двух типов с близкими характеристиками: в состав одного входит медь, а в состав другого - нет [80]. Отметим, что в еще более ранних работах [82] допускалась возможность, что "разные" τ -центры - комплексы вакансии серы и кадмия^{*}, в состав которых могут входить примесные атомы.

Более четкий вывод, соответствующий заключению [7, 45], сформулирован на базе исследования легированных разными донорами и акцепторами монокристаллов сульфида кадмия [84, 85]. ИК люминесценция в нелегированных и легированных только донорами кристаллах не наблюдается. С ростом концентрации меди ее интенсивность растет, а с введением доноров (Cl, In, Ga) - уменьшается. Делается вывод, что ИК люминесценция обусловлена переходом в ионе меди, не связанным с донорами. Установлена аналогия между примесями меди и серебра в отношении ИК люминесценции. По мнению авторов, полосы 1,26 и 2,28 мкм в $ZnS-Ag$ ^{**} - аналоги полос 1,03 и 1,5 мкм в $ZnS-Cu$. Указанная аналогия между первой парой полос вызывает некоторые сомнения, о которых более подробно сообщим в другом месте. В [86] также сказано, что τ -центрами могут быть V_{Cd} ^{***} и различные примеси атомы, замещающие Cd или S. Каждому τ -центру соответствует определенная полоса люминесценции и максимум ИК гашения фотопроводимости. Захват дыр-

* Здесь видно отражение более ранних высказываний других авторов [3, 34, 83].

** Бриан и Кокс [33] описывают более длинноволновую структурную полосу у 2,0±2,8 мкм в CdS , с появлением которой связано возникновение полосы свечения у 0,9 мкм. В [30] также наблюдается в $ZnS-Ag$ более длинноволновая, чем ИК люминесценция в $ZnS-Cu$ фосфорах, полоса.

*** В [87] считается, что центр люминесценции 1,02 мкм - центр очувствления, состоящий из собственных дефектов решетки.

ки на некоторые ν -центры (Cu^+ , Ag^+) может проходить излучательно, что объясняется структурой электронных оболочек ν -центра.

К 1977 г. [88] при исследовании проблемы, связанной с отношением $\bar{W}_{1,5} / \bar{W}_{1,03} \leq 1$ нашли, что спектры возбуждения, температурное гашение и структура ИК полосы не зависят от знака неравенства у этого соотношения. С одинаковой энергией активации $0,40 \pm 0,02$ эВ замораживается ИК гашение ФП при 1,4 мкм и спектр возбуждения ИК люминесценции, совпадающий со спектром ИК гашения ФП. Поэтому нет оснований предполагать существование нескольких ν -центров. По-новому объясняется влияние ФХР на люминесценцию. Для объяснения разных отношений между $\bar{W}_{1,5}$ и $\bar{W}_{1,03}$ предложен Оже механизм передачи энергии, т.е. безизлучательная рекомбинация в возбужденной светом Д-А-паре с передачей энергии дырке на ν -центре (перевод дырки в валентную зону). Последующий повторный захват дырки ν -центром приводит к ИК люминесценции.

При анализе отличия отношения $\bar{W}_{1,5} / \bar{W}_{1,03}$ от единицы Шейнкман с сотрудниками по нашим данным не обращает внимания на подобные исследования в [7, 15] (между прочим, последняя работа не обзорная). В обеих работах доказана большая роль реадсорбции видимой люминесценции центрами ИК люминесценции. Анализ такой возможности в работах Шейнкмана и сотрудников, к сожалению, отсутствует.

По неизвестным причинам авторы не упоминают новых экспериментальных и теоретических работ сотрудников Брозера и Майера [77, 89], а также работ по эффекту Зеемана [90, 91] медного центра и [92], которые вряд ли могли оставлять сомнения о медной природе ИК излучения в сульфидах цинка и кадмия. При этом, конечно, некоторые другие примеси могут дать в ИК области свои полосы. Такими являются, может быть, серебро - аналог меди, а также примеси группы железа.

2. ТЕОРИЯ ЦЕНТРА Cu^{2+} В КУБИЧЕСКОМ ZnS

2.1. Введение

В первой части нашего обзора можно было убедиться, что имеются веские доводы в пользу того, что введенная в сульфид цинка химическими или радиоактивными методами медь внедряет-

ся в катионные места и обуславливает там ИК полосы поглощения и излучения. Эти же центры в сульфиде кадмия одновременно являются чувствляющими фотопроводимость центрами.

Брозер и др. [76] были первыми, кто кроме спектров поглощения измерили и вибронную структуру спектров (разрешение 17 см^{-1}) люминесценции меди в близкой ИК области (при 4 К) в сульфидах цинка и кадмия. Эти результаты из-за несовершенства исследованных монокристаллов нельзя принимать в основу более тонких теоретических построений. Сами авторы в следующих работах восполнили этот пробел. В [77] они установили, что полуширина нольфононных линий в эмиссии (при 6910 (6913) и 6924 (6927) см^{-1}) примерно 2 см^{-1} и такая же полуширина у совпадающей с одной из них (6927 см^{-1}) линии поглощения.

Поглощение меди в сульфиде кадмия было исследовано уже Паппалардо и Диец [93] при 300, 77 и 4,2 К. В основополагающей работе [94] изучалась тонкая структура (разрешение $10 - 20 \text{ см}^{-1}$) примесей переходной группы в ZnS и CdS , но примесь меди только в ZnO . Диец и др. [95] исследовали спектр поглощения (разрешение $< 0,5 \text{ см}^{-1}$), эффект Зеемана, ЭПР ($g_{\parallel} (^2T_2) = 0,74$; $g_{\perp} (^2T_2) = 1,53$) в ZnO-Cu при 4 К. Наблюдался также изотопический эффект для Cu . В модели [95] предполагается существование значительной ковалентности (дырка проводит 40% времени на кислородных орбиталях). Но уже в [96] показано, что ZnO является примерно на 90%, а ZnSe на 80% ионным. В [97] показано, что в ZnS-Ni^{3+} дырки только 18% времени будут проводить на лигандах. Но так как ковалентность должна уменьшаться при переходе от Ni^{3+} к Ni и от Ni^{3+} к Cu^{2+} , то доля ковалентности в ZnO-Cu должна быть малой (см. [98]). Один из авторов [95] потом предполагает [99], что редукция орбитального момента обусловлена динамическим эффектом Яна-Теллера (о ZnO-Cu см. также [100-103]). В [104] изотопический сдвиг в ZnO-Cu измерен впервые (1,6 К) для зеленой люминесценции между возбужденным и основным состоянием глубокого акцептора Cu_{Zn} (0,11 эВ). В [105] заключается, что медь в ZnO является глубоким акцептором, а не мелким донором.

К тому времени, когда "медный" центр в соединениях A_2B_6 попал в поле зрения спектроскопистов, существовал хорошо разработанный аппарат теоретического рассмотрения координа-

ционных соединений (теория поля лигандов), сыгравший большую роль при развитии соответствующих разделов химии [106-111].

Схемы энергетических уровней в различных кристаллических координациях с учетом спин-орбитальной связи даны Лиором [112].

2.2. Рассмотрение Бирмана и Вальтера

Бирман [113] первым предложил для "зеленого" и ИК центра люминесценции в сульфиде цинка модель с двумя уровнями 2T_2 и 2E , возникшими из d^9 (2D) оболочки меди под влиянием кристаллического поля.

В [114-116] полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей вычислены волновые функции и уровни энергии кластеров $ZnS-Cu$ и $ZnS-Zn$ (симметрия T_d), состоящих из 17 = 14 + 3 частиц. Параметрами теории являются эффективные заряды цинка Q и примеси Q_{Cu} ($\Delta Q = Q_{Cu} - Q$) и константа Вольберга-Гельмгольца K . Q и K определяются из сопоставления экспериментальной и вычисленной ширины запрещенной зоны ZnS . ΔQ находят из требования, чтобы расстояние между 2E и 2T_2 уровнями соответствовало бы экспериментальным данным (расщепление в кристаллическом поле Δ). Для $ZnS-Cu$ получается $Q = 0,776$, $\Delta Q = 0,110$ и $K = 1,034$.

Оказывается, что 2E -орбитали состоят только из d -орбиталей, но в 2T_2 -состояниях примесь от соседей больше (около 76% времени электрон находится на ионах меди (d -орбитали), 21% на соседних ионах серы и 3% на ионах цинка). Определена зависимость положения расщепленных кристаллическим полем уровней 2E и 2T_2 от ΔQ . При $\Delta Q = 0$ -уровни у середины запрещенной зоны, при увеличении ΔQ они опускаются и могут попасть в валентную зону, причем вместе с ними опускаются пустые $4s$ и $4p$ уровни Cu (которые до этого находились в зоне проводимости). При дальнейшем росте Q из валентной зоны поднимаются два уровня с характером Zr (электроны с этих уровней серы переходят на пустые уровни меди). Таким образом теория, в принципе, не противоречит модели Класенса [117], где уровень центра люминесценции приписывают возмущенным уровням серы.

При отрицательных ΔQ уровни 2E и 2T_2 поднимаются. Значительный интерес представляют также расчеты (менее подроб-

ные, чем для $ZnS-Cu$) центров Ag и Au в ZnS , а также в других соединениях A_2B_6 . При таких же $Q = 0,776$ и $K = 1,036$ и $\Delta Q = 0,11$ уровни Ag ниже, чем Cu и Au , что соответствует положению спектров "зеленой" люминесценции ($\lambda_{max} = 0,535, 0,496$ и $0,55$ мкм соответственно). Согласно этим значениям, 2T_2 уровни находятся для Ag и Au на $1,25$ и $1,5$ эВ над валентной зоной. При этом должно быть $\Delta Q_{Ag} = -0,04$ и $\Delta Q_{Au} = 0,02$. Так как в $ZnS-Ag$ и $ZnS-Au$ не наблюдается ИК люминесценция, то сделано заключение, что E-уровень попадает в валентную зону. В $ZnS-Ag$ (при неизменном положении 2T_2 уровня) должно быть $Q = 0,776$, $\Delta Q = 0$ и $K = 1,055$. В [II4] выполнены вычисления центров Cu , Ag и Au также в ZnO , $ZnSe$, $ZnTe$ и CdS (при $Q = 0,8$ и $\Delta Q = 0$). Энергия расщепления в кристаллическом поле была известна для $ZnO-Cu$ ($0,71$ эВ [95]), $CdS-Cu$ ($0,69$ эВ [76]) и $ZnS-Cu$ ($0,786$ эВ [76]; последняя цифра по данным [77] и [91] $0,86$ эВ).

В [II6] оценена сила осциллятора перехода ${}^2E \leftrightarrow {}^2T_2$. Известно, что внутривалентные переходы $d \leftrightarrow d$ запрещены. При учете вклада соседних $4p$ -орбиталей получают для $ZnS-Cu$ $f_{E-T} = (2 \div 5) \times 10^{-4}$. Работами [II4-II6] сделан значительный вклад в понимание электронной структуры центра Cu^{2+} (Ag^{2+} , Au^{2+}) в соединениях A_2B_6 . Магнитные и вибронные характеристики остались вне возможностей рассмотрения.

2.3. Рассмотрение центра Cu^{2+} методом теории возмущения с учетом эффекта Яна-Теллера

2.3.1. Введение

Из-за малой ковалентности системы рассмотрение центра в пределах простой теории кристаллического поля позволяет весьма подробно описывать энергетический спектр и вероятности оптических и парамагнитных переходов.

Теория поля лигандов приводит к рассмотрению энергетического спектра и волновых функций (последние необходимы в явном виде для вычисления матричных элементов и нахождения правил отбора) одной $3d$ -дырки, так как электронная конфигурация Cu^{2+} в регулярном катионном узле в ZnS и CdS следующая:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 \equiv Ar 3d^9 [{}^2D_{5/2}]; (2=2\uparrow, 2\downarrow=9).$$

Электронная конфигурация $A_g (Au)$ в тех же кристаллах в качестве примеси замещения (а также в других окружениях) должна по всем экспериментальным данным по люминесценции и ФП быть вполне аналогичной.

Ограничимся рассмотрением иона меди Cu^{2+} в тетраэдрическом поле кристалла, где он окружен четырьмя ионами серы (точечная группа T_d). Так как в гексагональном кристалле отклонения от T_d малы, для их описания можно пользоваться методами теории возмущения, исходя из результатов, полученных для T_d (C_{3v} подгруппа T_d) (см. [II8]).

2.3.2. Гамильтониан и волновые функции. Расщепление в кристаллическом поле симметрии T_d

Обозначим собственные функции электронной части гамильтониана $H_e \varphi_e(\nu)$ и колебательного гамильтониана $H_K \Phi_{\nu}(Q)$. Тогда

$$H_e \varphi_e(\nu) = E \varphi_e(\nu), \quad (2.1)$$

где
$$H_e = \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z^*}{r}\right) - V(\nu) + (N_K + N_{ST}) + N_{S\sigma} + N_H,$$

а
$$H_K \Phi_{\nu}(Q) = W_{\nu} \Phi_{\nu}(Q). \quad (2.2)$$

Мы написали компоненты H_e (свободного иона, поля кристалла, колебательного и ян-теллеровского, спин-орбитального и зеемановского) в убывающей (выбранной нами) последовательности.

Задача d^9 электронов соответствует задаче d^1 - дырки. Расположение уровней дырки до учета спина в окружении T_d такое же, как для d^1 - электрона в окружении O_H . Но расположение расщепленных спин-орбитальным и зеемановским взаимодействием уровней Γ_7 (2T_2) и Γ_8 (2T_2) будет обратным - т.е. Γ_7 будет основным уровнем для дырки.

Задача d^1 -электрона в поле симметрии T_d и O_h детально рассмотрена в [I08, I10], но без учета эффекта Яна-Теллера (Э Я-Т). Они исходят из симметризованных волновых функций d^1 -электрона. Основное состояние 2D распадается в поле кубической симметрии на трехкратный основной терм 2T_2 и двухкратный возбужденный терм 2E . Правильный базис для 2E терма, обозначая волновые функции иона в состоянии 2D

$$\Psi_{m_L} = R_{n,2}(\nu) Y_{2,m_L}(\Theta, \varphi) \equiv R_{n,d} \cdot d_{m_L}$$

МОЖНО ЗАПИСАТЬ В ВИДЕ

$$\Psi_1 = R_{n,2} d_0 = R_{n,2} e_g^a; \quad e_g^a = \frac{1}{2}(3z^2 - r^2) = d_0, \quad (2.3a)$$

$$\Psi_2 = R_{n,2} \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 + d_{-2}) = R_{n,2} e_g^b; \quad e_g^b = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 + d_{-2}). \quad (2.3б)$$

Для 2T_2 терма выразим их в двух видах. **Одни** являются собственными функциями \hat{C}_4

$$\Psi_3 = R_{n,2} \frac{1}{\sqrt{2}}(d_2 - d_{-2}) = R_{n,2} t_{2g}^0; \quad t_{2g}^0 = \sqrt{3}xy, \quad (2.4a)$$

$$\Psi_4 = R_{n,2}(-d_1) = R_{n,2} t_{2g}^+; \quad t_{2g}^+ = -\sqrt{\frac{3}{2}}(x+iy)z, \quad (2.4б)$$

$$\Psi_5 = R_{n,2}(d_{-1}) = R_{n,2} t_{2g}^-; \quad t_{2g}^- = \sqrt{\frac{3}{2}}(x-iy)z, \quad (2.4в)$$

а другие, циклически переходящие друг в друга при \hat{C}_3 , образуют действительные орбиты

$$d_x = R_{n,2} \frac{1}{i\sqrt{2}}(d_2 - d_{-2}) = \sqrt{3}(xy) \cdot R_{n,2} = R_{n,2} \cdot d_{xy}, \quad (2.5a)$$

$$d_y = R_{n,2} \left(-\frac{1}{i\sqrt{2}}(d_1 + d_{-1})\right) = \sqrt{3}(yz) \cdot R_{n,2} = R_{n,2} d_{yz}, \quad (2.5б)$$

$$d_z = R_{n,2} \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}(d_1 - d_{-1})\right) = \sqrt{3}(zx) \cdot R_{n,2} = R_{n,2} d_{xz}. \quad (2.5в)$$

Укажем, что 2T_2 -орбиты ориентированы к лигандам, а 2E -орбиты не образуют δ -связей для тетраэдрического окружения. В базисе 2.3 и 2.4 или 2.5 секулярный детерминант $H_{e,ij} = -\int \varphi_i^* V \varphi_j d\tau$ полностью диагонализуется.

Члены разложения потенциала кристаллического поля по сферическим функциям Y_{2,m_L} , которые могут влиять на энергию состояния 2D (без учета состояний более высокой энергии чем 2D) следующие:

$$V_{\text{терр.}} = \frac{2}{\sqrt{2}} a_0^{(i)} Y_{0,0} - \frac{2}{3} \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot a_4^{(i)} r [Y_{4,0} + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{4,4} + Y_{4,-4})],$$

$$a_4^{(k)} = \frac{4\pi}{2n+1} \cdot \frac{q}{R^{n+1}}. \quad (2.6)$$

Первый член вызывает одинаковое смещение обоих "приведенных" термов (т.е. термов 2E и 2T_2), а расщепление обусловлено членами четвертой степени. Таким образом получается

$$\Delta E({}^2E) = H_{1,1} = H_{2,2} = E_0 - 6Dq, \quad (2.7)$$

$$\Delta E({}^2T_2) = H_{3,3} = H_{4,4} = H_{5,5} = E_0 + 4Dq. \quad (2.8)$$

Остальные матричные элементы $\langle \Phi_j^{\alpha} | H_e | \Phi_j^{\beta} \rangle = 0$, так как они принадлежат к разным представлениям ($\alpha \neq \beta$) или к разным столбцам ($i \neq j$) одного и того же неприводимого представления.

2.3.3. Учет колебаний решетки и эффект Яна-Теллера

Некоторые важные стороны проблемы **выбранной** структуры спектров можно описать обыкновенными методами теории возмущения. Среди них т.н. эффект Хэма*, приводящий к редуцированию спин-орбитального расщепления (фактор редукции $\gamma = \exp(-3W_{ST}/2k\omega)$) и к изменению q -фактора.

Рассмотрим эффект Я-Т. Ограничимся кластерной моделью медного центра. Нужно учесть движение ядер. Существуют моды a_1 ; e_2 и $2 \times t_2$. Известно, что задача движения ядер при наличии электронного вырождения приводит к эффекту Я-Т, и адиабатический потенциал включает также члены первой степени по смещениям ядер. Разложение H_e по колебательным координатам будет

$$H_e = H_e^0 + \sum_k \left(\frac{\partial V}{\partial Q_k} \right) Q_k + \sum_{k,j} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_k \partial Q_j} Q_k Q_j; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial Q_k} = \frac{\partial H_e}{\partial Q_k} \right). \quad (3.1)$$

* Об эффекте Яна-Теллера и Хэма см. также обзор Ф.С. Хэма [119], где дана литература до 1971 г.

В уравнение движения ядер входит среднее от H_e по функциям d_x, d_y, d_z , т.е.

$$H_{ij} = E_0 \delta_{ij} + \sum_k h_{ij}(k) Q_k + \sum_k \left(\frac{1}{2\mu_k} P_k^2 + \frac{1}{2} \mu_k \omega_k^2 Q_k^2 \right), \quad (3.2)$$

$$h_{ij} = \langle d_i, \frac{\partial V}{\partial Q_k} Q_k, d_j \rangle \quad (i, j = x, y, z \equiv xy, yz, zx). \quad (3.3)$$

Для того, чтобы H_e было бы полносимметричным при всех операциях симметрии группы (T_d) , $\left(\frac{\partial H_e}{\partial Q_k} \right)_0$ должны преобразоваться как Q_k . Координаты Q_k , дающие выход в (3.3), определяются по теории групп: если Γ_i - представление, по которому преобразуется d_i , Γ_{Q_k} - представление, по которому преобразуется Q_k , то $h_{ij} \neq 0$, если $\Gamma_i \times \Gamma_j$ содержит Γ_{Q_k} . Если $Q_k = \Gamma_1$, то $h_{ij} = \delta_{ij}$, т.е. полносимметричные колебания дадут сдвиг энергии, но не расщепление (орбитально вырожденного термина). Для неполносимметричных колебаний матрица обладает свойством

$$\sum_k h_{ij}(k) = 0, \quad (3.4)$$

т.е. при расщеплении уровней их центр тяжести остается несмещенным, и по крайней мере один из уровней должен уменьшать свою энергию с ростом Q_k .

H_{ij} является основным гамильтонианом Я-Т - задачи. Матрица H_{ij} в общем случае из-за h_{ij} недиагональна по i и j , и это приводит к смешиванию вырожденных компонентов электронного термина.

Простой анализ показывает, что 2E -состояние может взаимодействовать только с e -модами (но в тетраэдрическом окружении это взаимодействие слабое, так как в T_d 2E -орбиты не образуют δ -связей), а 2T_2 -орбита взаимодействует со всеми колебательными модами.

Вибронный гамильтониан, без учета спин-орбитальной связи следующий [93, III, II8, I20-I22].

$$\begin{aligned}
H_k + H_{gr} = E_0 \delta_{ij} + \frac{1}{2\mu} [P_\theta^2 + P_\varepsilon^2 + \mu^2 \omega_0^2 (\theta_\theta^2 + \theta_\varepsilon^2)] \delta_{ij} + \\
+ V_\varepsilon [Q_\theta \varepsilon_t + Q_\varepsilon \varepsilon_0] + \frac{1}{2} \mu [P_\xi^2 + P_\eta^2 + P_\zeta^2 + \mu^2 \omega_{t_1}^2 (Q_\xi^2 + Q_\eta^2 + Q_\zeta^2)] \delta_{ij} + \\
+ V_{t_1} [Q_\xi \tau_{2\xi} + Q_\eta \tau_{2\eta} + Q_\zeta \tau_{2\zeta}] + \quad (3.5) \\
+ (\text{аналогичные члены для } Q(t_2)).
\end{aligned}$$

Матрицы ε_θ , ε_ε , $\tau_{2\xi}$, $\tau_{2\eta}$, $\tau_{2\zeta}$ следующие

$$\varepsilon_\theta = \begin{bmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \varepsilon_\varepsilon = \begin{bmatrix} -\sqrt{3}/2 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.6)$$

$$\tau_{2\xi} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \tau_{2\eta} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \tau_{2\zeta} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.7)$$

В (3.5) Q_θ , Q_ε , Q_ξ , Q_η , Q_ζ — нормальные координаты, соответствующие неприводимым представлениям e и t .

Проблема связи вырожденного электронного термина с e - и t -модами обыкновенно рассматривается отдельно. Имеются веские доводы, указывающие, что в сульфиде цинка основной триплет 2T_2 взаимодействует главным образом с e -модами колебаний [123]. В e - T задаче d -дырки электронные состояния из-за эффекта Я-Т не перепутываются, и поэтому эту задачу можно довести обыкновенными методами теории возмущения до интересующих нас результатов. В e -задаче в (3.5) сохраняются три первых члена. Энергия вырожденного состояния в симметричной конфигурации равна E_0 .

Второй и третий члены в (3.5) — гамильтониан двухмерного гармонического осциллятора в плоскости $(Q_\theta, Q_\varepsilon)$, находящегося в точке с координатами $Q_\varepsilon^2 = 0$, $Q_\theta^2 = VE/\mu\omega^2$ (3.8)

(полярные координаты этой точки $\rho_0 = VE/\mu\omega^2$, $\varphi = 0$) и описывающегося функцией Φ^x . В этой точке потенциальная энергия минимальна и по абсолютной величине равна энергии $W_{gr} = V_E^2/2\mu\omega^2$. Благодаря кубической симметрии две другие функции Φ^y и Φ^z также являются волновыми функциями осцилляторов, расположенных в точках $\rho = \rho_0$, $\varphi = \pm 2\pi/3$ в соответствии с видом операторов ε_θ и ε_ε . Координаты этих точек равны

$$Q_{\theta}^x = -\frac{1}{2} \frac{V_E}{\mu \omega^2}, \quad \Theta_z^x = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{V_E}{\mu \omega^2}; \quad Q_{\theta}^y = -\frac{1}{2} \frac{V_E}{\mu \omega^2}, \quad Q_z^y = -\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{V_E}{\mu \omega^2}. \quad (3.9)$$

Вибронные собственные волновые функции являются произведениями электронных функций и соответствующих волновых функций двухмерного смещенного гармонического осциллятора

$$\Psi_{i,n}(Q, \nu) = d_i(\nu) \Phi^i = d_i(\nu) F_{n_{\theta}}(Q_{\theta} - Q_{\theta_0}^i) F_{n_{\varepsilon}}(Q_{\varepsilon} - Q_{\varepsilon_0}^i), \quad (3.10)$$

где $i = x, y, z \rightarrow \equiv xy, yz, zx$

и соответствуют полной энергии

$$W_{i,n_{\theta},n_{\varepsilon}} = W_0 - \frac{V_E}{2\mu\omega^2} + (n_{\theta} + n_{\varepsilon} + 1)\hbar\omega. \quad (3.11)$$

Положение равновесия для смещенных осцилляторов будет разным для разных электронных функций d_i вырожденного состояния. Подчеркнем, что основное вибронное состояние остается триплетом независимо от силы Я-Т-связи, и все возбужденные состояния будут отделены от основного состояния, по меньшей мере, на конечную величину возбуждения $\hbar\omega$. Матричные элементы разных операторов между вибронными собственными функциями можно вычислить.

2.3.4. Спин-орбитальное расщепление

При учете спина терм 2E переходит в $\Gamma_8({}^2E)$, а 2T_2 расщепляется на $\Gamma_8({}^2T)$ и $\Gamma_7({}^2T)$ (более подробно см. [108, 110], стр. 447). Термы $\Gamma_8({}^2E)$ и $\Gamma_8({}^2T)$ могут взаимодействовать во втором порядке теории возмущения, хотя при этом они не расщепляются.

Правильные (ортонормированные) комбинации исходных электронных волновых функций (2.3) и (2.4) со спиновыми функциями α и β представлены в [108 стр. 151] и [110 стр. 452]. Они имеют вид

$$\begin{aligned}
\Gamma_7^1(t_{2g}) &= \sqrt{\frac{1}{3}} \{ t_{2g}^0 \beta + \sqrt{2} t_{2g}^+ \alpha \}; & \Gamma_8^3(t_{2g}) &= t_{2g}^- \alpha; & \Gamma_8^3(e_g) &= e_g^0 \beta; \\
\Gamma_7^2(t_{2g}) &= \sqrt{\frac{1}{3}} \{ -t_{2g}^0 \alpha + \sqrt{2} t_{2g}^- \beta \}; & \Gamma_8^4(t_{2g}) &= -t_{2g}^+ \beta; & \Gamma_8^4(e_g) &= -e_g^0 \alpha; \\
\Gamma_8^1(t_{2g}) &= \sqrt{\frac{1}{3}} \{ -\sqrt{2} t_{2g}^0 \beta + t_{2g}^+ \alpha \}; & \Gamma_8^4(e_g) &= e_g^0 \beta; \\
\Gamma_8^2(t_{2g}) &= \sqrt{\frac{1}{3}} \{ -\sqrt{2} t_{2g}^0 \alpha - t_{2g}^- \beta \}; & \Gamma_8^2(e_g) &= -e_g^0 \alpha.
\end{aligned} \tag{4.1}$$

Они максимально симметризируют матрицу энергии. Для нашей задачи эти функции для 2T -орбиталей надо просто выразить через d_i ($i = x, y, z$) (2.5) и вместо последних пользоваться соответствующими вибронными функциями $\Psi_i(Q, \nu)$, т.е. умножить все d_i на $\Phi^\nu(Q)$. Модифицированный таким образом базис спин-орбитальной задачи позволяет учесть влияние эффекта Я-Т на спин-орбитальное расщепление одновременно с влиянием верхнего $\Gamma_8({}^2E)$ на нижний терм $\Gamma_8({}^2T)$. Обозначим эти модифицированные вибронные волновые функции, служащие базисом, символами $\Omega_i(\Gamma|\alpha)$ и вполне аналогично соответствующим расчетам в [108, 110] вычисляем матричные элементы

$$\begin{aligned}
& \langle \Omega_1(\Gamma_7 | t_{2g}), H_{50} \Omega_1(\Gamma_7 | t_{2g}) \rangle; \\
& \langle \Omega_1(\Gamma_8 | t_{2g}), H_{50} \Omega_2(\Gamma_8 | t_{2g}) \rangle \\
\text{и} \quad & \langle \Omega_1(\Gamma_8 | t_{2g}), H_{50} \Omega_2(\Gamma_8 | e_g) \rangle.
\end{aligned} \tag{4.2}$$

Остальные матричные элементы или равны нулю (по условиям симметрии) или равны, вышенаписанным. Таким образом, исходный, 10-мерный секулярный детерминант распадается на 2 одномерных (получаем $E(\Gamma_7)$) и 4 двумерных детерминанта (получаем $\bar{E}_A(\Gamma_8)$ и $\bar{E}_B(\Gamma_8)$). При вычислении матричных элементов нам придется вычислить следующие три различных интеграла по колебательным волновым функциям $\int \Phi_\Gamma^\nu \Phi_\Gamma^\mu dQ$ ($\nu = j$ и $\nu \neq j$) и $\int \Phi_E \Phi_\Gamma^\mu dQ$. Первый интеграл ($\nu = j$) из-за ортонормированности функции равен единице. Второй ($\nu \neq j$) равен т.н. коэффициенту Хама (он приводит к редуцированию недиагональных матричных элементов). Третий интеграл нужен при расчетах во втором порядке теории возмущений. В состоянии 2E колебания совершаются (в нашем рассмотрении) вокруг несмещенного положения равновесия $Q_{E0}^E = 0$ и $Q_{g0}^E = 0$. Второй и третий интегра-

ды меньше единицы из-за смещения положений равновесия колебательных волновых функций (в остальном все функции одинаковые). Простой расчет показывает, что

$$\left(\int \Phi_T^i \Phi_T^j dQ \right)^{1/2} = \int \Phi_e \Phi_T^j dQ = \gamma^{1/2}. \quad (4.3)$$

На рис. 2 точками z , x и y показаны положения равнове-

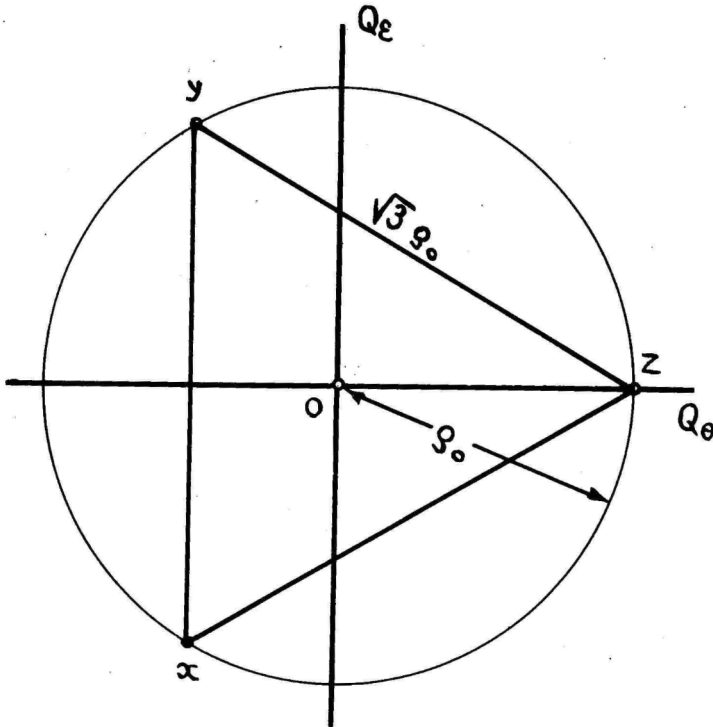


Рис. 2. Равновесные положения двумерных осцилляторов (е-мод) в состояниях ${}^2T_2 - x, y, z$ и ${}^2E - -Q_x^0, Q_y^0 = 0$.

сия осцилляторов в плоскости Q_x и Q_y для 2T_2 и 2E термов. Ограничиваемся рассмотрением волновых функций основного состояния всех осцилляторов. Они все имеют следующий вид

$$F_0(Q) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} Q^2\right).$$

Нужно учесть взаимное расположение осцилляторов. Получим

$$\int \Phi_E \Phi_T^2 dQ = A \int e^{-\alpha Q^2} \cdot e^{-\alpha(Q-\rho_0)^2} dQ = A e^{-3/4 \rho_0^2} \int e^{-2\alpha(Q-\frac{\rho_0}{2})^2} dQ \quad (4.4)$$

$$\text{и } \int \Phi_T^2 \Phi_T^2 dQ = A e^{-3/2 \alpha \rho_0} \int e^{-2\alpha(Q-\frac{\sqrt{3}}{2} \rho_0)^2} dQ,$$

так как в последнем интеграле вместо ρ_0 (расстояние между положениями равновесия осцилляторов Φ_E и Φ_T^2) нужно поставить $\sqrt{3} \rho_0$ (расстояние между z и y). Последний интеграл равен по определению γ ($\gamma = \exp(-\frac{3W_{\text{эп}}}{2k\omega})$), а первый - $\gamma^{1/2}$.

При вычислении матричных элементов (4.2) действие $H_{50} = \xi \hat{L}_z$ на Ω_i вычисляется при помощи формул

$$\hat{L}_z \Omega = l_z s_z + \frac{1}{2} (l_x + i l_y)(s_x - i s_y) + \frac{1}{2} (l_x - i l_y)(s_x + i s_y); \quad (4.5)$$

$$l_z d m_e, m_s = \hbar m_e d m_e, m_s;$$

$$s_z d m_e, m_s = \hbar m_s d m_e, m_s; (l_x \pm i l_y) d m_e, m_s = \quad (4.6)$$

$$= \hbar \sqrt{(l \pm m_e + 1)(l \pm m_s)} d m_e \pm 1, m_s; \quad (4.7)$$

$$(s_x \pm i s_y) d m_e, m_s = \hbar \sqrt{(\frac{1}{2} \pm m_s + 1)(\frac{1}{2} \mp m_s)} d m_e, m_s \pm 1.$$

Получаем

$$\langle \Omega_1(\Gamma_7 | t_{2g}), H_{50} \Omega_1(\Gamma_7 | t_{2g}) \rangle = \langle R_{n,2} [-\frac{1}{\sqrt{6}} (d_1 - d_{-1}) \Phi^z_\alpha - \frac{1}{\sqrt{6}} (d_1 + d_{-1}) \Phi^y_\alpha + \frac{1}{\sqrt{6}} (-d_2 + d_{-2}) \Phi^x_\beta], \xi \hbar^2 R_{n,2} [\sqrt{\frac{1}{6}} d_{-2} \Phi^x_\beta + \frac{1}{\sqrt{6}} d_2 \Phi^x_\beta - \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{2} (d_1 + d_{-1}) \Phi^z_\alpha - \frac{1}{\sqrt{6}} (d_1 - d_{-1}) \Phi^y_\alpha - \frac{1}{\sqrt{6}} d_2 \Phi^z_\alpha + \frac{1}{2} d_0 \Phi^z_\beta - \frac{1}{\sqrt{6}} d_2 \Phi^y_\beta - \frac{1}{2\sqrt{2}} d_0 \Phi^y_\beta - \frac{1}{\sqrt{6}} d_1 \Phi^x_\alpha] \rangle = \gamma \zeta n,$$

$$\text{так как } \frac{1}{\hbar^2} \int R_{n,2} \xi(r) R_{n,2} dr = \zeta.$$

2T_2 Это является поправкой второго порядка к энергии термина

$$E(\Gamma_7) = E_0 - 4D_q + \gamma \zeta n. \quad (4.9)$$

Далее аналогично, так как

$$\Omega_1(\Gamma_8 | t_{2g}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ (-d_2 + d_{-2}) \Phi^x_\beta + \frac{1}{2} [(d_1 - d_{-1}) \Phi^z_\alpha + (d_1 + d_{-1}) \Phi^y_\alpha] \}, \langle \Omega_1(\Gamma_8 | t_{2g}), (H_{50} \Omega_1 | t_{2g}) \rangle = \frac{1}{2} \gamma \zeta,$$

$$\text{а } \langle \Omega_1(\Gamma_8 | t_{2g}), H_{50} \Omega_1(\Gamma_8 | e_g) \rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \gamma \zeta. \quad (4.10)$$

Полученный при помощи этих матричных элементов секулярный детерминант для определения энергии двух термов $\Gamma_8({}^2E)$ и

$\Gamma_8(^2T)$ такой же как и в [108, 110] с той лишь разницей, что вместо ζ стоит $\sqrt{\zeta}$ или $\sqrt{\zeta} \cdot \zeta$.

$$\begin{vmatrix} E_0 - 4D_Q - \frac{1}{2}\sqrt{\zeta} - E(\Gamma_8) & \sqrt{\frac{3}{2}}\sqrt{\zeta} \\ \sqrt{\frac{3}{2}}\sqrt{\zeta} & E_0 + 6D_Q - E(\Gamma_8) \end{vmatrix} = 0 \quad (4.11)$$

(4.12)

$$\text{и} \quad E_1(\Gamma_8) = E_0 + 6D_Q + \frac{3}{2}\sqrt{\zeta}^2/\Delta, \quad (4.13)$$

$$E_2(\Gamma_8) = E_0 - 4D_Q - \frac{1}{2}\sqrt{\zeta} - \frac{3}{2}\sqrt{\zeta}^2/\Delta, \quad (4.14)$$

$$E(\Gamma_7) = E_0 - 4D_Q + \sqrt{\zeta}, \quad (4.15)$$

$$\Delta = 10D_Q; \quad \zeta < 0.$$

Энергия $E(\Gamma_7)$ соответствует основному состоянию дырки. Энергия $E(\Gamma_8)$ отличается от $E(\Gamma_7)$ на величину спин-орбитального расщепления

$$\Delta E_{50} = E(\Gamma_8) - E(\Gamma_7) = -\frac{3}{2}\sqrt{\zeta} + \frac{\zeta^2}{\Delta}. \quad (4.16)$$

Полученное в [89] методом эффективного гамильтониана выражение для ΔE_{50} содержит кроме второго члена, вызванного конфигурационным взаимодействием с состоянием 2E

$$\left(\Delta E_{50} = -\frac{3}{2}\sqrt{\zeta} + \frac{\zeta^2}{\Delta} + \frac{3}{4} \frac{4\sigma}{\hbar\omega} \zeta^2 \right), \quad (4.17)$$

также третий член, учитывающий вибронные возбужденные уровни основного состояния. В [89] под ζ подразумевается спин-орбитальная константа свободного иона (830 см^{-1} для Cu^{2+}) умноженная на орбитальный фактор редукции k , связанный с эффектом ковалентности и примесью 4р орбиталей.

Видно, что формула (4.16 или 4.17) позволяет получить величину $\Delta E_{50} = 14 \text{ см}^{-1}$ при $k = 0,7$ (типичное значение для переходных ионов в $2n5$), если $E_{\text{ЯТ}} = 530 \text{ см}^{-1}$ и средняя энергия мод решетки 200 см^{-1} (в [89] в таком же приближении не удалось получить экспериментальные значения g -фактора $0,71$ [90, 91]).

2.3.5. Эффект Зеемана

Без учета влияния эффекта Я-Т эффект Зеемана подробно изложен для d^1 -электрона в [108, 110]. При включении магнитного поля следующей по величине поправкой будет член

$$H_M = \beta_H H (\ell_2 + 2s_2). \quad (5.1)$$

Матричные элементы в секулярном детерминанте просто вычисляются на базе вибронных волновых функций $\Omega_1(\Gamma|\alpha)$ без учета верхнего $\Gamma_8(^2E)$ термина на нижний $\Gamma_8(^2T_2)$ терм. Составные части матричных элементов, являющихся недиагональными по компонентам орбитального момента, будут редуцированы на коэффициент Хэма. В секулярном детерминанте на базе функции $\Omega_1(\Gamma|\alpha)$ отличны от нуля элементы

$$\begin{aligned} \langle \Omega_1(\Gamma_8|e_g), H_M \Omega_1(\Gamma_8|e_g) \rangle &= \langle \Omega_3(\Gamma_8|e_g), H_M \Omega_3(\Gamma_8|e_g) \rangle = \\ &= -\hbar\beta_H, \\ \langle \Omega_2(\Gamma_8|e_g), H_M \Omega_2(\Gamma_8|e_g) \rangle &= \Omega_4(\Gamma_8|e_g), H_M(\Gamma_8|e_g)\Omega_4(\Gamma_8|e_g) = \\ &= +\hbar\beta_H. \end{aligned} \quad (5.3)$$

При решении соответствующего секулярного уравнения получаем энергии расщепленных уровней с учетом эффекта Я-Т

$$E_+(^2E) = E_0 + 6D_Q + \hbar\beta_H H, \quad (5.4)$$

$$E_-(^2E) = E_0 + 6D_Q - \hbar\beta_H H, \quad (5.5)$$

т.е. четырехкратный терм 2E распадается на два дублета.

В аналогичном детерминанте ($2 \times 2 + 2 \times 1$) для состояния Γ_8 отличные от нуля следующие элементы

$$\begin{aligned} \langle \Omega_1(\Gamma_7|t_{2g}), H_M \Omega_1(\Gamma_7|t_{2g}) \rangle &= -\langle \Omega_2(\Gamma_7|t_{2g}), H_M \Omega_2(\Gamma_7|t_{2g}) \rangle = \\ &= \frac{4}{3}(2\gamma + 1)\hbar\beta_H H, \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$\begin{aligned} \langle \Omega_1(\Gamma_2|t_{2g}), H_M \Omega_1(\Gamma_8|t_{2g}) \rangle &= \langle \Omega_2(\Gamma_7|t_{2g}), H_M \Omega_2(\Gamma_8|t_{2g}) \rangle = \\ &= -\frac{2\sqrt{2}}{3} \left(1 + \frac{1}{2}\gamma\right)\hbar\beta_H H. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Оказывается, что шестикратный терм 2T_2 под влиянием $H_{50} + H_M$ расщепляется на четыре термина - на два сингелта и два дублета (см. рис. 3).

Главным образом нас интересует значение g -фактора основного состояния дырки. Решениями соответствующих секулярных уравнений (до $\frac{H^2}{\epsilon}$) будут

$$E_{1,2}(^2T_2) = E_0 - 4D_Q - \frac{1}{2}\gamma\zeta, \quad (5.8)$$

$$E_3(^2T_2) = E_0 - 4D_Q + \gamma\zeta + \frac{1}{3}(1 + 2\gamma)\hbar\beta_H H + \square, \quad (5.9)$$

$$E_4(^2T_2) = E_0 - 4D_Q - \frac{1}{2}\gamma\zeta - \square, \quad (5.10)$$

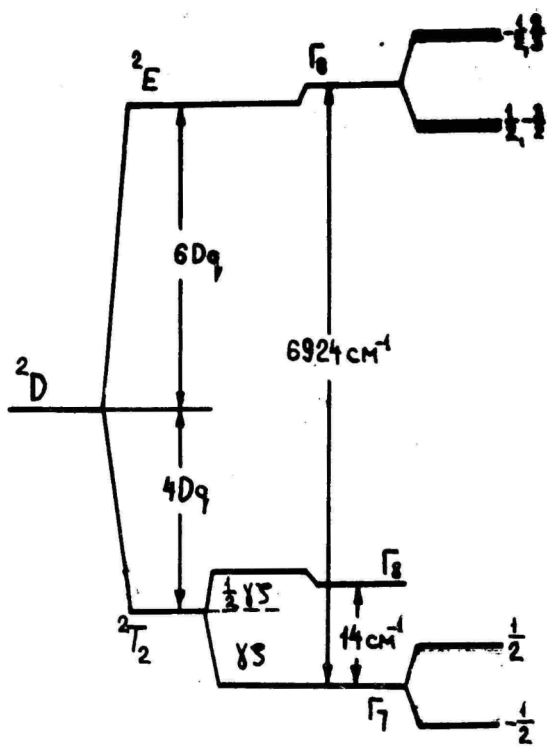


Рис. 3. Расщепление атомного термина $2D$ ($3d^9$) в тетраэдрическом окружении с учетом спин-орбитального и магнитного взаимодействия.

$$E_5(^2T_2) = E_0 - 4Dq - \frac{1}{2} \gamma \zeta - \square, \quad (5.11)$$

$$E_6(^2T_2) = E_0 - 4Dq + \gamma \zeta - \frac{1}{3} (1 + 2\gamma) k \rho_H H + \square, \quad (5.12)$$

где \square поправка порядка $\frac{H^2}{4}$. Наимизшие состояния дырки будут E_3 и E_6 . Таким образом, g -фактор (без учета верхнего Γ_8 терма и возбужденных колебательных состояний нижнего 2T_2 состояния) следующий

$$g(\Gamma_7) = \frac{2}{3} (1 + 2\gamma). \quad (5.13)$$

Такой результат получен в [89] методом эффективного гамильтониана с учетом влияния возбужденных колебательных состояний. В [89] получено следующее выражение

$$g(\Gamma_7) = \frac{2}{3} (2K\gamma + 1) + \frac{4}{3} \frac{|C_1|}{k\omega} (f_\alpha + f_\beta). \quad (5.14)$$

Проблема здесь состоит в том, что кроме объяснения малого (14 см^{-1}) спин-орбитального расщепления, наблюдаемого экспериментально в спектре эмиссии примеси меди в сульфиде цинка [77], требуют объяснения определенные из зеемановского расщепления в спектрах поглощения [90, 91] и в спектрах излучения [91] при 4 К малые значения g -фактора ($|g^T(\Gamma_7)| = 0,71 \pm 0,02$ и $g^E(\Gamma_8) = 1,74 \pm 0,03$).

Оказывается, что при разумных величинах энергии эффекта Я-Т формула (5.13) или (5.14) еще не позволяет объяснить такие малые значения g -фактора основного состояния. Трудности объяснения малого g -фактора (и отсутствие ЭПР*) были главными аргументами в руках авторов, выдвигающих альтернативные модели ИК люминесценции.

* Моригаки [124] наблюдал при 1,5 К фоточувствительные линии ЭПР в монокристаллах $CdS-Cu$ (ЭПР появился после нагрева кристаллов в течение 16 часов в атмосфере паров серы (1) с последующим быстрым охлаждением). Разрешались линии, связанные с изотопами Cu^{63} , Cu^{65} и имеется согласие с ядерными спиновыми моментами изотопов меди. Центры стабильны около часа, но облучение 0,99 мкм уничтожает сигнал. Считается, что сигнал обусловлен дыркой в оболочке меди (см. также [125]). Критическое обсуждение результатов ЭПР имеется в [126].

Очень важный результат, преодолевающий эту единственную оставшуюся трудность обоснования модели медного центра как центра ИК поглощения и излучения, получен в работе [92], где показано, что учет верхнего Γ_8 терма приводит к появлению члена в q -факторе, противоположного по знаку члену, связанному с возбужденными колебательными уровнями основного терма. Результирующая величина q -фактора будет тогда (без учета ковалентных эффектов) - 0,80. Таким образом теория позволяет одновременно объяснить малое спин-орбитальное расщепление и малое значение q -фактора основного состояния. Для q -фактора важно учесть возбужденное орбитальное состояние 2E . Влияние терма 2E на ΔE_{50} очень мало (~ 1 см $^{-1}$).

В [92] получена теоретическая оценка отношения вероятностей переходов $\Gamma_8({}^2E) \leftrightarrow \Gamma_7({}^2T_2)$ и $\Gamma_8({}^2E) \leftrightarrow \Gamma_8({}^2T_2)$ на базе табулированных волновых функций. Оно равно 3,5 и близко к отношению интенсивностей линии 6924 и 6910 см $^{-1}$ - 3,2, определенной по спектру эмиссии в [77]. В [92] сообщается о безуспешных экспериментах обнаружить ИК поглощение между $\Gamma_8({}^2T_2)$ и $\Gamma_7({}^2T_2)$. Сказано, что такой результат не является неожиданным, так как соответствующие квадраты дипольных матричных элементов должны быть редуцированы на ψ^2 , т.е. примерно на 10^{-4} . Кроме того вероятности переходов будут пропорциональны

E_{50} , который редуцирован на коэффициент $\psi \approx 0,01$. Таким образом эффект Я-Т уменьшает вероятность такого перехода больше чем в 10^5 раза. Учесть верхний терм $\Gamma_8({}^2E)$ в принципе возможно также в изложенном нами обыкновенном методе возмущения, но при этом придется решить более сложные секулярные уравнения или найти ортонормированные волновые функции с вибранными множителями, диагонализующие гамильтониан до включения H_M . Из-за нехватки места решения этой задачи мы здесь не излагаем. Его метод сам с достаточной полнотой изложен выше, и кроме алгебраических трудностей других не видно.

Вернемся к работам [90, 91]. В первом порядке теории возмущения до учета H_{50} волновая функция уровня Γ_7 , обозначенная в [90, 91] $M = +1/2$, будет $\Omega(\Gamma_7 | t_{2g})$, а для $M = -1/2$ - $\Omega(\Gamma_7 | t_{2g})$, для уровня состояния $\Gamma_8({}^2E)$, обозначенные $M = +1/2$ - $\Omega_4(\Gamma_8 | e_g)$, $M = -1/2$ - $\Omega(\Gamma_8 | e_g)$, $M = 3/2$ - $\Omega_1(\Gamma_8 | e_g)$ и $M = -3/2$ - $\Omega_2(\Gamma_8 | e_g)$. Без учета эффекта Я-Т, как сказано в [91], на базе этих волновых функции разрешены электронные и магнитные дипольные переходы $\Delta M = \pm 1$

если $E \parallel$ или \perp плоскости $[\bar{1}\bar{1}0]$ и $H_0 \parallel [001]$. Измеренные угловые зависимости относительных интенсивностей зеемановских линий были сравнены с расчетными для электрических и магнитных дипольных переходов. Результаты приводят к заключению, что переходы являются электрическими дипольными переходами, и что уровни $+1/2$ и $-3/2$ совпадают (наблюдается только один переход с $M = \pm 1$, равный по интенсивности с $\Delta M = 0$). В таком случае, если H лежит в плоскости $[\bar{1}\bar{1}0]$ зеемановское расщепление не имеет угловой зависимости [90].

2.4. Релаксация ИК люминесценции. Об альтернативных моделях центра ИК люминесценции

Существуют некоторые дополнительные проблемы связанные с медным центром. Одна из них - время затухания ИК люминесценции. Согласно изложенной выше модели, из-за фоновой связи затухание ИК люминесценции должно ускориться при росте температуры. Это не согласуется с ранними экспериментами [2, 38]. Но это возражение [38] против модели Cu^{2+} было снято исследованиями Филлера и Шульца [127], которые показали, что релаксация ИК люминесценции происходит по экспоненциальному закону с временем около $4 \cdot 10^{-7}$ с при 77 К и $1,2 \cdot 10^{-6}$ с при 4 К. Эти значения соответствуют оценкам силы осциллятора (10^{-4}) перехода ${}^2E - {}^2T_2$ полученным в [116]. В ранних работах, где нижний предел времени релаксации ограничен методикой измерения, получили 10^{-5} с. Таким образом, установлено сильное взаимодействие с решеткой при релаксации ИК люминесценции. Даже при возбуждении электронами [127] наблюдается вибронная структура.

Альтернативные точки зрения [32, 33, 34, 36, 37, 38, 121, 122, 126] приписывающие ИК люминесценцию* собственным дефектам решетки, имеют, по всей вероятности, уже историческое значение. Этими работами внесен существенный вклад в понимание ИК излучения (экспериментальные результаты не потеряли своего значения по сей день). В них выяснено, между прочим, неспособность ряда других моделей объяснить наблюдаемые эффекты. В них также с полной четкостью было указано [126] на слабые места модели медного центра. От модели ИК люминесценции с привлечением состояний расщепленной валентной зоны [32, 34] в [38] отказываются (модель реферирована в обзорах Кюри и Пренера [130, стр. 353] и Гарлика [131]) и вместо нее вы-

* См. также [128, 129].

двигаются два новых варианта вакансионной модели. В [126] из-за экспериментов де Вит'а [90] один из этих вариантов пришлось отбросить. Там же приходят к выводу что статистическая теория кристаллического поля может удовлетворительно описать эксперименты в куб. $ZnS-Ni^{2+}$ и гекс. $ZnO-Cu^{2+}$ (см. п. 2.1.), но никак не может объяснить оптические и ЭПР спектры, которые в соединениях A_2B_6 приписывают Cu^{2+} . В этой работе обсуждается эффект Яна-Теллера. Далее указывается на существенный факт отсутствия ЭПР в основном состоянии в $ZnS-Cu^{2+}$ (что свидетельствует либо о слишком большом либо малом времени спин-орбитальной релаксации). Важным экспериментальным результатом [126] является установление отсутствия парамагнетизма (2 - 300 К) в порошках $CdS-Cu$ (100, 320 ppm Cu) с интенсивной ИК люминесценцией (порог чувствительности к Cu^{2+} 10 ppm). Отсюда заключается, что если Cu^{2+} является центром ИК люминесценции, то его концентрация должна быть меньше 10 ppm. Но из [38] известно, что ИК люминесценция наблюдается также в образцах, где меди не больше 0,5 ppm [37, 38].

Обсуждение в [98] многих сторон оптических и парамагнитных свойств активированных медью и никелем ZnS , ZnO , CdS (BeO), особенно обсуждение эффекта Яна-Теллера является весьма ценным. Указано на трудности объяснения редуцированных g -факторов возбужденного и основного состояния центра, определенных в [90, 91, 102] (п. 2.3.5.) моделями выдвинутых в [126] (возможный сильный эффект Яна-Теллера или модель вакансии). Так как модель вакансии [32, 36, 38, 126] не способна объяснить наличие сверхтонкой структуры у центров $ZnS-Cu$, $ZnO-Cu$, $CdS-Cu$, она в [98] не рассматривается. Делается вывод, что необходимость в большой редукции при интерпретации оптических спектров в $ZnS-Cu$ заставляет сомневаться в модели центра Cu^{2+} (оптические спектры в гекс. $ZnS-Cu$ больше подобны спектрам в $ZnO-Cu$) и предполагается, что ион Cu^{2+} в ассоциации с вакансией или со слабо связанным электроном с такой же вероятностью, как и ион Cu^{2+} может быть моделью центра.

В настоящее время уже ясно, что более точный учет эффекта Яна-Теллера в более количественном виде [89, 91, 92] позволяет объяснить основные экспериментальные факты и оставляет мало места для сомнений в правдоподобности модели

центра Cu^{2+} .

В [132] ИК люминесценция Cu^{2+} в ZnS-Cu , $\text{Ni}(10^{-6}\text{Cu})$ использована как зонд для наблюдения за перезарядкой центров. Квантовый выход ИК люминесценции весьма высок.

2.5. Вибронная структура спектров ИК поглощения и эмиссии

Отдельная проблема, которая еще ожидает своего исследования – это интерпретация вибронного спектра поглощения и излучения как в кубических кристаллах ZnS-Cu , а также в гексагональных кристаллах ZnS-Cu и CdS-Cu . Но как сказано в [77], гексагональные кристаллы ZnS активированные медью, невозможно получить (ниже 1020°C ZnS устойчив в кубической модификации, а Cu катализирует переход в кубическую фазу).

В [89] получены некоторые существенные результаты при интерпретации вибронной структуры спектра поглощения. Но так как авторы в своих расчетах еще не смогли справиться с g -фактором основного состояния, то вычисления вибронной структуры также не привели к ожидаемым результатам. Икам в спектре поглощения можно было приписать значения кратные кристаллическим TA (87 см^{-1}), TO и LO модам. Указано на возможность использования этих спектров для исследования дисперсии фононов в ZnS . В спектре эмиссии не фононных повторений с постоянными энергетическими расстояниями. Факт отсутствия зеркальной симметрии и отсутствия в спектре эмиссии эквидистантных линий соответствующих кристаллическим частотам – признак эффекта Яна-Теллера в основном состоянии центра.

В следующей работе [133] сделана попытка учесть связь с T -модами, но это не привело к существенным итогам. Попытка решить задачу вибронной структуры была сделана в [118], но так как взятые в основу эксперименты [76] были выполнены не в совершенных кристаллах, то эти результаты нельзя в полной мере учитывать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа является обзором ИК люминесценции в ZnS и

В явлении ИК люминесценции, особенно в ее спектрах эмиссии и поглощения выявляются многие тонкие свойства, понимание которых позволяет разгадать процессы видимой люминесценции, так как центр ИК люминесценции по всей вероятности идентичен с центром полосы $0,535 (1,02)$ мкм в $ZnS-Cu$ ($CdS-Cu$).

Рассмотрение собранного "классическими" методами исследования обширного экспериментального материала, по ИК люминесценции и ее связи с видимой люминесценцией вместе с химическими и радиохимическими методами создания центров ИК свечения приводит к заключению, что ответственным за ИК люминесценцию является Cu^{2+} в регулярном узле решетки.

Механизм возникновения эффективных люминофоров с видимым и ИК свечением типа ZnS с малой концентрацией меди ($0,5$ ppm), обладающих характерными медными полосами свечения, еще не выяснен. Для создания таких "чистых" медных образцов необходимы особые условия синтеза. Часто прибегают к избыточному давлению паров серы над шихтой при синтезе.

Выясняется, что имеется мало вполне достоверных (фото-) электрических экспериментов, доказывающих существование кристаллов ZnS и CdS с дырочной (фото-)проводимостью. Такими должны быть образцы, в которых ИК люминесценция возбуждается без УФ подсветки лишь ИК светом.

Во второй части работы изложена оригинальная методика рассмотрения методом обыкновенной теорией возмущения влияния эффекта Яна-Теллера на оптические и магнитные свойства $ZnS-Cu$.

Обсуждение теоретических и экспериментальных исследований по спектроскопии высокой разрешающей силы (2 см^{-1}) ИК поглощения и эмиссии в совершенных кубических монокристаллах $ZnS-Cu$ приводит к заключению, что центром ИК свечения (поглощения) действительно является Cu^{2+} в регулярном узле решетки. Эффектом Яна-Теллера и Хэма объясняются малые значения (14 см^{-1}) спин-орбитального расщепления (пики в спектре эмиссии при 6924 и 6910 см^{-1}) и g -фактора ($0,71$) дырки в основном состоянии центра.

Л и т е р а т у р а

1. G.F.J. Garlick, M.J. Dumbleton, Proc. Phys. Soc., B67, 442, 1954.
2. P.F. Browne, J. Electronics, 2, 1956, 1.
3. P.F. Browne, J. Electronics, 2, 1956, 154.
4. P.F. Browne, J. Electronics, 2, 1956, 95.
5. G.F.J. Garlick, J. Phys. Radium, 17, 1956, 673.
6. G.F.J. Garlick, J. Phys. Chem. Solids, 8, 1959, 449.
7. R.E. Halsted, E.F. Apple, J.S. Prener, Phys. Rev. Letters, 1, 1958, 134.
8. E.F. Apple, J.S. Prener, J. Phys. Chem. Solis, 13, 1960, 81.
9. G. Meijer, J. Phys. Chem. Solids, 7, 1958, 153.
10. R.H. Bube, Phys. Rev., 99, 1955, 1105.
11. J. Auth, E.A. Nierisch, H. Puff, Z. Phys. Chem. (DDR), 212, 1959, 175.
12. R.H. Bube, L.A. Barton, RCA Review, 20, 1959, 564.
13. A. Rose, Proc. IRE, 43, 1955, 1850.
14. A. Rose, Phys. Rev., 97, 1955, 322.
15. H.J. Schulz, Phys. Stat. Sol., 3, 1963, 485.
16. G.F. Alfrey, M.A.S. Sweet, Int. Conf. Lum. Budap., 1966, Preprints C., Budapest, 1966, 7.
17. И.Х. Раммо, Изв. АН ЭССР, сер. физ., 33, 1969, 286.
18. C.S. Kang, B.P. Phipps, R.H. Bube, Phys. Rev., 156,
19. R.H. Bube, E.L. Lind, A.B. Dreeben, Phys. Rev., 128, 1962, 532.
20. R.H. Bube, F. Cardon, J. Appl. Phys., 35, 1964, 2712.
21. R.H. Bube, J. Appl. Phys., 35, 1964, 586.
22. H. Mitsuhashi, J. Phys. Chem. Solids, 22, 1961, 223.
23. F. Shiga, H. Mitsuhashi, J. Phys. Soc. Japan, 19, 1964, 1500.
24. I. Broser, H.-J. Schulz, J. Elektrochem. Soc., 108, 1961, 545.
25. I. Broser, R. Broser-Warminsky, H.-J. Schulz, Proc. Inter. Conf. on semicond. Phys., Prague, 1961, 771.
26. У.Х. Нинди, И.Х. Раммо, Изв. АН ЭССР, сер. физ., 30, 1966, 722.
27. И.Х. Раммо, ИПС, 10, 1969, 79.

28. И.Х. Раммо, Автореферат канд. дисс. ТГУ, 1970.
29. R. Grasser, A. Scharmann, W. Schwedes, Z. Phys., B28, 1977, 247.
30. D. Schäffer, A. Scharmann, Z. Phys., 240, 1970, 62.
31. M. Bance-Grillot, E. Grillot, C.R., 233, 1951, 1362.
32. F.J. Bryant, A.F.J. Cox, Brit. J. Appl. Phys., 16, 1965, 463.
33. F.J. Bryant, A.F.J. Cox, Phys. Stat. Sol., 14, 1966, 427.
34. F.J. Bryant, A.F.J. Cox, Brit. J. Appl. Phys., 16, 1965, 1065.
35. F.J. Bryant, A.F.J. Cox, Proc. Phys. Soc., 87, 1966, 551.
36. F.J. Bryant, A.F.J. Cox, G.F.J. Garlick, Proc. Phys. Soc., 84, 1964, 967.
37. F.J. Bryant, A.F.J. Cox, J. Phys. C, 1, 1968, 1734.
38. A.F.J. Cox, W.E. Hagston, C.J. Radford, J. Phys. C/2/1, 1968, 1746.
39. J. Broser, K.-H. Franke, J. Phys. Chem. Solids, 26, 1965, 1013.
40. A. Scharmann, A. Grasser, Int. Symp. Lumineszenz, München, 1965, 209.
41. R. Grasser, A. Scharmann, Z. Phys., 189, 1967, 339.
42. R. Grasser, G. Roth, A. Scharmann, Z. Phys., 249, 1971, 91.
43. D. Schäfer, A. Scharmann, Phys. Stat. Sol., 34, 1969, K107.
44. A. Scharmann, D. Schwabe, Z. Phys., 242, 1971, 189.
45. R.M. Potter, M. Aven, J. Kastner, J. Electrochem. Soc., 109, 1962, 1154.
46. I. Broser, K.-H. Franke, Zs. Phys., 172, 1963, 520.
47. Д.С. Рыжкин, И.А. Мионов, Л.Я. Марковский, Изв.АН СССР, сер. физ., 35, 1971, 1470.
48. И.Б. Ермолович, Н.Б. Лукьянчикова, М.К. Шейнкман, ФТТ, 9, 1967, 2899.
49. М.К. Sheynkman, A.V. Lyubchenko, I.B. Ermolovich, Proc. Int. Conf. on Lum., Budapest, 1966, Budapest, 1968, 1026.
50. A. Cingolani, A. Levisaldi, Phys. Rev., 158, 1967, 737.
51. J. Woods, J.A. Champion, J. Electronics and Control, 7, 1959, 243.

52. D.C. Reynolds, L.C. Greene, R.G. Wheeler, R.S. Hogan, Bull. Am. Phys. Soc., 1, 1956, 111.
53. B.A. Kulp, R.H. Kelley, J. Appl. Phys., 32, 1961, 1290.
54. H. Kallmann, B. Kramer, F. Spagnolo, G.M. Spruch, Phys. Rev., 123, 1961, 1661.
55. F.G. Ullman, J.J. Dropkin, J. Electrochem. Soc., 108, 1961, 154.
56. R.M. Potter, M. Aven, Bull. Am. Phys. Soc., 4, 1959, 227.
57. F.F. Morehead, A.B. Fowler, J. Electrochem. Soc., 109, 1962, 688.
58. H. Baba, J. Electrochem Soc., 110, 1963, 79.
59. F. Chernow, E. Courtens, M. Douma, L. Goodman, Appl. Phys. Letters, 9, 1966, 145.
60. E. Era, H. Katayawa, S. Shionoya, J. Phys. Soc. Japan, 24, 1968, 1180.
61. W.E. Spear, J. Mort, Proc. Phys. Soc., 81, 1963, 130.
62. M. Tabei, S. Shionoya, J. Lum., 15, 1977, 201.
63. W. Palz, W. Ruppel, Phys. Stat. Sol., 6, 1964, K161.
64. W. Palz, W. Ruppel, Phys. Stat. Sol., 15, 1966, 649.
65. W. Palz, W. Ruppel, Phys. Stat. Sol., 15, 1966, 665.
66. А.Н. Георгобинни, Тезиси докладов, Львов, 1978, I56.
67. T.A. Cowell, J. Woods, Phys. Stat. Sol., 24, 1967, K37.
68. T.A. Cowell, J. Woods, Brit. J. Appl. Phys., D2, 1969, 1053.
69. S.G. Pahl, J. Woods, J. Lum., 4, 1971, 231.
70. C. Albers, S. Arndt, H. Klose, Phys. Stat. Sol., 9, 1965, 611.
71. T.A. Cowell, J. Woods, Phys. Stat. Sol., 24, 1967, K37.
72. J.R. Brailsford, J. Woods, J. Phys. C. Solid State, 1, 1968, 1213.
73. D.W. Ballentyne, Proc. Phys. Soc., 78, 1961, 348.
74. H.-E. Gumlich, R. Moser, E. Neuman, Phys. Stat. Sol., 32, 1969, 124.
75. М.А. Ризаханов, ФТТ, 10, 1976, I627.
76. I. Broser, H. Maier, H.J. Schulz, Phys. Rev., A140, 1965, 2145.
77. I. Broser, H. Maier, J. Phys. Soc. Japan, 21, 1966, 254.

78. М.К. Шейнкман, А.В. Любченко, ДАН СССР, 167, 1966, 795.
79. Ю.В. Ушаков, ЖПС, 21, 1974, 1015.
80. И.Б. Ермолович, М.К. Шейнкман, ФТП, 5, 1971, 1185.
81. М.К. Шейнкман, И.Б. Ермолович, Г.Л. Беленький, ФТТ, 10, 1968, 2628.
82. И.Б. Ермолович, Н.Е. Корсунская, М.К. Шейнкман, ФТТ, 9, 1967, 2893.
83. В.А. Kulp, Phys. Rev., 125, 1962, 1865.
84. И.Б. Ермолович, Г.И. Матвиевская, Г.С. Пекарь, М.К. Шейнкман, VII Уральская конференция по спектроскопии, 3, 1971, 99.
85. И.Б. Ермолович, Г.И. Матвиевская, Г.С. Пекарь, М.К. Шейнкман, УФН, 18, 1973, 732.
86. М.К. Шейнкман, Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич, Т.В. Торчинская. Изв. АН СССР, сер. физ., 40, 1976, 2290.
87. N. Susa, H. Watanabe, W. Wada, Jap. J. Appl. Phys., 15, 1976, 2365.
88. Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич, Т.В. Торчинская, М.К. Шейнкман, ФТП, 11, 1977, 2346.
89. H. Maier, U. Scherz, Phys. Stat. Sol.(b), 62, 1974, 153.
90. M. de Wit, Phys. Rev., 177, 1969, 441.
91. M. Wöhlecke, J. Phys. C:Solid State, Phys., 7, 1974, 2557.
92. B. Clerjaud, A. Gelineau, Phys. Rev., B9, 1974, 2832.
93. R. Pappalardo, R.E. Dietz, Phys. Rev., 123, 1961, 1188.
94. H. Weaklim, J. Chem. Phys., 36, 1962, 2117.
95. R.E. Dietz, E. Kamimura, H.D. Struge, A. Yariv, Phys. Rev., 123, 1963, 1559.
96. O.N. Matamura, J. Phys. Soc. Japan, 14, 1959, 108.
97. R.K. Watts, Phys. Rev., 188, 1969, 568.
98. C.A. Bates, P.E. Chandler, J. Phys. C:Solid State Phys., 4, 1971, 2713.
99. M.D. Struge, Solid State Physics, (E.F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, Acad. Press N. Y.), 1967, 20, 91.
100. C.A. Bates, Proc. Phys. Soc., 83, 1964, 465.
101. I. Broser, M. Schultz, Solid. St. Comm., 7, 1969, 651.
102. I. Broser, U. Scherz, M. Wöhlecke, J. Lum., 1, 1970, 39.

103. A. Hausmann, P. Schreiber, Solid State Comm., 7, 1969, 631.
104. R. Dingle, Phys. Rev. Lett., 23, 1969, 579.
105. J.A. van Vechten, Phys. Rev. B, 18, 1976, 946.
106. H.A. Bethe, Ann. Phys., 3, 1929, 133.
107. J.S. Griffith, The Theory of Transition - Metal Ions, Cambridge, 1962.
108. C.J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, London, N. Y., 1962.
109. A.D. Liehr, Progr. Inorg. Chem. (Interscience), 3, 1961, 281, 4, 1962, 455.
110. H.L. Schläfer, G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeld Theorie, Frankfurt am Main, 1967.
111. И.Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений, Химия, 1976.
112. A.D. Liehr, J. Phys. Chem., 64, 1960, 43.
113. J. Birman, Phys. Rev., 121, 1961, 144.
114. W. Walter, Electronic Structure of Luminescence centres in II-VI Compounds, 1966 (Thesis).
115. J.L. Birman, Proc. Intern. Conf. on Lum. 1966, Budapest, 1968, 919.
116. W. Walter, J.L. Birman. In: Intern. Conf. on II-VI Semicond. Compounds. N.-Y., W.A. Benjamin, 1967, 89.
117. H.A. Klasens, J. Electrochem. Soc., 100, 1953, 72.
118. T. Yamaguchi, H. Kamimura, J. Phys. Soc. Jap., 32, 1972, 953.
119. F.S. Ham, Int. J. Quantum Chem., No. 5, 1971, 191.
120. А. Абрагам, Б. Блшиц. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 2, М., Мир, 1973.
121. C.A. Bates, P.E. Chandler, 249, 1971.
122. C.A. Bates, P.E. Chandler, K.W. Stevens, J. Phys. C:Solids State Phys., 4, 1971, 2017.
123. H. Maier, Abstr. of the Conf. on Luninesc. Leningrad, 1972, 108.
124. K. Morigaki, J. Phys. Soc. Jap., 19, 1964, 1240.
125. K. Morigaki, In: Intern. Conf. on II-VI Semicond. Compounds. N.-Y., W.A. Benjamin, 1967, 1348.
126. A.F.J. Cox, W.E. Hagston, J. Phys. C:Solid St. Phys., 3, 1970, 1954.

127. A. Filler, H.-J. Schulz, Phys. Lett. 37A, 1971, 11.
128. W.E. Hagston, J. Phys. C:Solid St. Phys., 1, 1968, 810.
129. C.A. Bates, Phys. Lett., 29A, 1969, 252.
130. Д. Курц, Д.С. Пренер. Физика и химия соединений $A_2 B_6$
М., Мир, 1970, 348.
131. G.F.J. Garlick, Reports on Progress in Physics, London, 30, Chapt. 2, 491, 1967; Пер.в сб.: Излучательная рекомбинация в полупроводниках. М., 1972, 125.
132. С.А. Казанский, А.И. Рыскин, Оп. и спектр., 33, 1972, 273.
133. U. Sauer, U. Scherz, H. Maier, Phys. Stat. Sol.,
(b)62, 1974, K71.
134. A. Cingolani, A. Levaldi, P. Perillo, Int. Lum. Sympos. Phys. u. Chem. Szintillator. München 1965, München, 1966, 387.

INFRARED LUMINESCENCE IN ZnS AND CdS
AND SUBSTITUTIONAL COPPER CENTER

U. Nömm

S u m m a r y

This review is concerned with the IR luminescence of ZnS and CdS. The understanding of the phenomenon of IR luminescence has also great importance in interpreting the visible luminescence.

Revision of the numerous studies on IR luminescence and correlated phenomena (IR quenching, chemical and radiochemical activating of ZnS, correlation of IR and visible emission bands) directly suggests that IR emission arises from electron transitions inside the d^9 cell of substitutional Cu^{2+} .

The chemical condition necessary for the production of the effective IR and visible phosphors of "pure" ZnS and

CdS containing as little as possible the copper impurities (0,5 ppm), but showing the classical copper bands 0,535 (1,02) μm in ZnS (CdS) are not clear.

There is very little unambiguous (photo) electrical experimental work verifying the existence of p-type ZnS and CdS. Crystals of ZnS and CdS excited with IR alone (without UV light) and showing the IR emission bands evidently contain uncompensated acceptor (Cu) impurities.

Section 2 presents the method of perturbation theory accounting for the Jahn-Teller interaction in ground state on the spin-orbit splitting and Zeeman effect. The results of spectroscopical studies of the IR luminescence in almost ideal cubical ZnS crystals have unambiguously shown that the IR center is substitutional Cu^{2+} . Weak spin-orbit splitting (14 cm^{-1} , peaks 6924 and 6910 cm^{-1}) and g-factor (0,71) of the ground state are explained by assuming the Jahn-Teller effect in the ground state (coupling with e-mode). It is essential to take into account the ${}^2\text{E}$ excited state to explain the reduction of g-factor.

РОЛЬ МЕЛКИХ ЦЕНТРОВ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ В ПРОЦЕССАХ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ ФОТОПРОВОДИМОСТИ И ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

А.К. Айдла, Я.Я. Еирс

При 77 К в монокристаллах сульфида кадмия, содержащих серебро, исследована медленная релаксация фотопроводимости и послесвечения в красной и оранжевой полосах люминесценции, а также влияние инфракрасного света на эти явления. Установлено, что затухание фотопроводимости в исследованных кристаллах обусловлено рекомбинацией свободных электронов с дырками, которые термически переселяются с мелких центров чувствительности на быстрые центры рекомбинации. Долговременное послесвечение определяется термическим переходом дырок с мелких центров чувствительности на центры люминесценции.

Введение

Исследование монокристаллов сульфида кадмия с интенсивным краевым излучением при 77 К показало, что в этих кристаллах в процессах долговременной релаксации (ДР), температурного и инфракрасного (ИК) тушения фотопроводимости (ФП) важную роль играют мелкие центры чувствительности [1, 2]. В данной работе исследованы монокристаллы сульфида кадмия, содержащие серебро, которые при 77 К наряду с краевым излучением имели относительно интенсивные полосы люминесценции в оранжевой и красной области спектра. В таких кристаллах параллельно с ДР ФП можно исследовать послесвечение (ПС), что дает дополнительную информацию о механизме этих явлений и позволяет углубить наши знания о роли мелких центров чувст-

вительности в процессах релаксации. Исследовано также влияние ИК подсветки на релаксационные процессы. Установлено, что долговременное ПС в оранжевой и красной полосах люминесценции в исследованных кристаллах определяется дырками, которые поступают на оранжевые и красные центры люминесценции с мелких центров чувствительности. Релаксация ФП определяется рекомбинацией свободных электронов с дырками, которые освобождаются термически с мелких центров чувствительности и захватываются на более быстрые центры рекомбинации (в том числе на оранжевые и красные центры люминесценции).

Методика эксперимента

Монокристаллы сульфида кадмия выращивались из паровой фазы методом возгонки в потоке аргона [3]. Исследованные монокристаллы имели при 77 К интенсивное ПС в оранжевой и красной полосах люминесценции. Возбуждение кристаллов производилось ртутной линией 365 нм. Интенсивность люминесценции регистрировалась при помощи фотоэлектронного умножителя ФЭУ-27, узкополосного усилителя В6-2 (излучение модулировалось) в комплекте с синхронным детектором СД-1 и ЭПП-09. Полосы люминесценции выделялись при помощи стеклянных светофильтров. Для исследования ФП на одну из плоских граней кристалла наносились галлиевые контакты методом наплавления. Токи через кристаллы измерялись с помощью электрометрического усилителя У 1-2 и самопишущего микромилливольтметра Н 373-1. ФП и интенсивность ПС измерены начиная с 15 секунд после прекращения возбуждения. При исследовании влияния ИК подсветки на ПС и ФП источником ИК света служила 500 Вт лампа накаливания со светофильтрами КС-19 и ИКС-3. В тексте кристаллы обозначены номерами выращенных партий (первый номер) и номерами кристаллов в партиях (второй номер).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Кривые затухания ФП (δ) и интенсивности ПС в красной (I_k) и оранжевой (I_o) полосах люминесценции при 77 К для кристалла 243-2 приведены на рис. 1. Следует отметить, что кривые затухания ПС в оранжевой и красной полосах люминесценции совпадают, т.е. соотношение интенсивностей ПС в красной и оранжевой полосах люминесценции не изменяются в про-

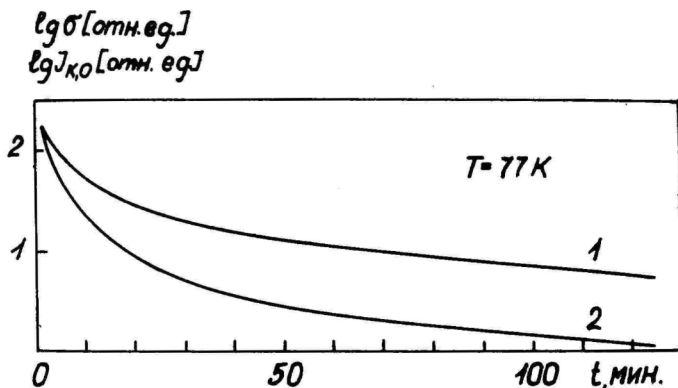


Рис. 1. Затухание ФП (1) и интенсивности ПС (2) в красной (Γ_k) и оранжевой (Γ_o) полосах люминесценции для кристалла 243-2.

цессе релаксации ($\Gamma_k(t)/\Gamma_o(t) = \text{const}$). ПС и ФП были вполне измеримы и 8 часов спустя после выключения возбуждения. При включении ИК подсветки во время ДР в исследованных кристаллах наблюдалось повышение интенсивности люминесценции (оптическая вспышка) и тушение ФП (рис. 2). Следует подчеркнуть,

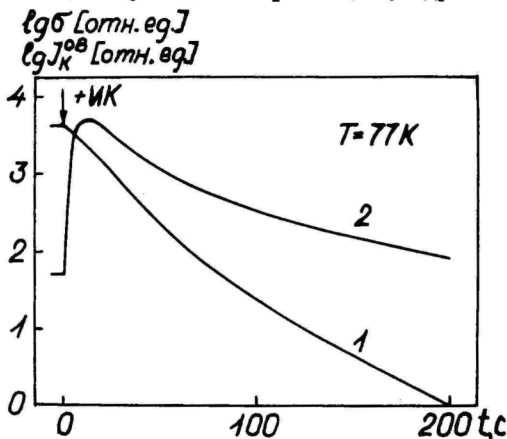


Рис. 2. Тушение ФП (1) и оптическая вспышка в красной полосе люминесценции (2) при включении ИК подсветки во время ДР. Для оранжевой полосы получен аналогичный результат.

что вспышка проводимости при включении ИК подсветки не наблюдается. Для других исследованных здесь кристаллов получены аналогичные результаты.

При обсуждении результатов эксперимента мы принимаем, что ФП сульфида кадмия связана со свободными электронами, а люминесценция в оранжевой и красной полосах — с рекомбинацией свободных электронов с дырками на соответствующих центрах люминесценции [4]. Приступая к рассмотрению ДР ФП нужно выяснить, может ли она быть объяснена в рамках обычных представлений. Подробно этот вопрос обсужден в [5], где показано, что ДР ФП может быть объяснена обычной рекомбинацией в однородном полупроводнике, если наблюдаемое на опыте время релаксации ФП (τ) не превосходит τ_{max} , рассчитанного для данного образца. $\tau_{max} = (v \cdot S_{min} n)^{-1}$, где v — тепловая скорость свободных электронов, S_{min} — наименьшее мыслимое сечение захвата электронов, n — концентрация свободных электронов. Для наших кристаллов $\tau < \tau_{max}$ (τ_{max} вычислялось по фототок, в предположении, что $S_{min} = 10^{-23} \text{ см}^2$ [5], подвижность электронов $\mu \geq 100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и толщина фотопроводящего слоя кристалла $l \geq 1 \text{ мкм}$) и ДР ФП может быть, в принципе, объяснена обычной рекомбинацией в однородном полупроводнике.

Рассмотрим прежде всего модель, в которой полагается, что нет притока дырок на оранжевые и красные центры люминесценции. Термическим уходом дырок в валентную зону с этих центров при 77 К можно также пренебречь, так как температурное тушение оранжевой и красной полос люминесценции начинается при более высоких температурах [6]. ПС в этом случае определяется неравновесными дырками, захваченными на эти центры в процессе возбуждения. Но в такой модели постоянство $I_k(t)/I_o(t)$ не должно наблюдаться. Действительно, $I_k(t)/I_o(t) = g_k C_k r_k / g_o C_o r_o$ (g_k, g_o — коэффициенты пропорциональности, C_k, C_o — константы захвата электронов и r_k, r_o — концентрации дырок на центрах) может быть постоянно только в том случае, если $C_k = C_o$. Это, однако, противоречит имеющимся в литературе данным о сечениях захвата. Известно, что $C_o > C_k$ [4]. Поэтому, если во время ДР соотношение интенсивностей ПС разных полос не изменяется, то, очевидно, существует приток дырок из валентной зоны на оранжевые и красные центры люми-

несценции. ПС во время ДР обусловлено в основном дырками, термически освобождающимися с мелких центров чувствительности и захватывающимися на оранжевые и красные центры люминесценции. Мы предполагаем, что захватывающиеся на центры люминесценции дырки быстро рекомбинируют с электронами проводимости. В таком случае $C_k r_k n \approx C'_k (N_k - r_k) p$ и $C_0 r_0 n \approx C'_0 (N_0 - r_0) p$ (I) где C'_k, C'_0 - константы захвата дырок, N_k, N_0 - концентрации центров и r - концентрация свободных дырок. Это значит, что между рекомбинационным потоком электронов на красные и оранжевые центры люминесценции и притоком дырок на эти центры имеет место квазиравновесие. Тогда, исходя из (I), при $r_k \ll N_k$ и $r_0 \ll N_0$, получим требуемое для объяснения эксперимента постоянство соотношения $I_k(t)/I_0(t) = g_k C'_k N_k / g_0 C'_0 N_0 = \text{const}$. Постоянство этого соотношения объясняется притоком дырок на центры люминесценции. Наличие квазиравновесия между рекомбинационным потоком электронов на центры люминесценции и притоком дырок на эти центры можно установить и в том случае, если в кристалле обнаруживается только одна полоса люминесценции и нет возможности сравнивать соотношение интенсивностей ПС в разных полосах. Для примера рассмотрим ПС в красной полосе люминесценции. В отсутствии температурного тушения люминесценции скорость изменения концентрации дырок на красных центрах может быть записана:

$$dr_k/dt = -C_k r_k n + C'_k (N_k - r_k) p. \quad (2)$$

В случае квазиравновесия $C_k r_k n \approx C'_k (N_k - r_k) p \gg |dr_k/dt|$. Соотношение $(dr_k/dt)/-C_k r_k n$ можно оценить по экспериментальным кривым релаксации ФП и ПС. Нетрудно показать, что

$$(dr_k/dt)/-C_k r_k n = \epsilon \mu [-d \ln(I_k/\delta)/dt] / C_k \delta.$$

Мы оценили эту величину, приняв $C_k = 5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ [4], $\mu \leq 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и предположив, что проводит весь объем кристалла. Выяснилось, что $(dr_k/dt)/-C_k r_k n < 0,1$, т.е. в наших кристаллах имеет место требуемое квазиравновесие.

Таким образом, долговременное ПС в исследованных нами кристаллах при 77 К определяется в основном притоком дырок, термически освобождающихся с мелких центров чувствительности. Последние имеют, по всей вероятности, малое сечение захвата для электронов и работают очувствляющими ФП центрами.

При описании релаксации ФП важно определить роль центров

Чувствительности в рекомбинации - являются ли они центрами рекомбинации или дырочными центрами захвата. В первом случае электроны проводимости рекомбинируют преимущественно через центры чувствительности, а во втором случае - через более быстрые центры рекомбинации, включая оранжевые и красные центры люминесценции. Ниже будет показано, что при помощи исследования влияния ИК подсветки на затухание ПС и ФП (сравнивается соотношение $I_k(t)/(-dn/dt)$ с соотношением $I_k^{00}(t)/(-dn/dt)$, где $I_k^{00}(t)$ - интенсивность оптической вспышки) можно получить информацию о роли центров чувствительности в рекомбинации. Найдем в начале зависимость интенсивности ПС от скорости уменьшения концентрации свободных электронов. Для этого рассмотрим довольно общую зонную схему с произвольным набором центров рекомбинации (i) и электронных центров захвата (j). Скорость рекомбинации электронов проводимости можно записать:

$$dn/dt = -\sum_i C_i \rho_i n - d \sum_j n_j / dt, \quad (3)$$

где C_i - константы рекомбинации электронов;

ρ_i - концентрация дырок на центрах рекомбинации;

n_j - концентрация электронов на электронных центрах захвата.

Перепишем (3), выделяя люминесценцию на красных центрах:

$$(1 + d \sum_j n_j / dn) (dn/dt) = -(I_k/g_k) \sum_i C_i \rho_i / C_k \rho_k. \quad (4)$$

Аналогичное выражение можно записать и для оранжевых центров.

$$\text{Из (4) имеем: } I_k(t)/(-dn/dt) = g_k a_t(t) a_k(t), \quad (5)$$

$$\text{где } a_t(t) = 1 + d \sum_j n_j / dn, \quad (6)$$

$$a_k(t) = C_k \rho_k / \sum_i C_i \rho_i, \quad (7)$$

а $I_k(t)$ и dn/dt определяются из эксперимента. При вычислении dn/dt мы предполагаем, что $dn/dt \sim d\delta/dt$. Полученные зависимости соотношения интенсивности ПС к скорости уменьшения концентрации электронов проводимости от n для различных кристаллов сульфида кадмия приведены на рис. 3 (кр. I). Из рисунка видно, что соотношение $I_{k,0}(t)/(-dn/dt)$ растет в процессе релаксации. Оно изменяется на несколько порядков.

Рассмотрим, как изменяются $\alpha_k(t)$ и $\alpha_t(t)$ в процессе релаксации. После прекращения возбуждения захваченные на оранжевые, красные и более быстрые центры рекомбинации дырки быстро рекомбинируют с электронами проводимости. Основным запас неравновесных фотовозбужденных дырок остается локализованным, по-видимому, на медленных центрах рекомбинации (центрах чувствительности), где он сохраняется долгое время благодаря малости константы рекомбинации электронов этих центров. Мы будем полагать, что релаксация ΦI в наших кристаллах определяется в основном центрами одного типа — h — центрами. В дальнейшем показано, что в рассматриваемых явлениях h — центры работают не как центры рекомбинации, а как дырочные центры захвата.

Пусть на остальных центрах имеет место квазиравновесие между рекомбинационным потоком электронов и притоком дырок на эти центры. Мы также предполагаем, что $n_i \ll N_i$ где N_i — концентрации соответствующих центров. Выделяя рекомбинацию на h — центрах, $\alpha_k(t)$ можно представить в виде:

$$\alpha_k(t) = C_k n_k / (\sum_{i \neq h} C_i n_i + C_h n_h). \quad (8)$$

Учитывая, что при квазиравновесии

$$C_k n_k n = g_k P'_h n_h \quad \text{и} \quad \sum_{i \neq h} C_i n_i n = (1 - g_h) P'_h n_h,$$

где $g_k = C_k N_k / \sum_i C_i N_i$ и $g_h = C_h N_h / \sum_i C_i N_i$, а

P'_h — вероятность термического освобождения дырок с h — центров и C'_i — константы захвата дырок, для $\alpha_k(t)$ из (8) получим:

$$\alpha_k(t) = g_k P'_h / [C_h n + (1 - g_h) P'_h]. \quad (9)$$

Для $\alpha_t(t)$ при выполнении условия квазиравновесия между зонами проводимости и электронными центрами захвата из (8) имеем:

$$\alpha_t(t) = 1 + \sum_j C_j N_j P_j / (C_j n + P_j)^2, \quad (10)$$

где C_j - константы захвата электронов на электронные центры захвата,

N_j - концентрации электронных центров захвата,

P_j - вероятности термического освобождения электронов с центров захвата.

Далее рассмотрим влияние ИК подсветки на $\alpha_i(t)$ и $\alpha_k(t)$. Влияние ИК подсветки на $\alpha_i(t)$ можно считать малым по следующей причине. При включении ИК подсветки мы не наблюдали вспышку ФП (см. рис. 2). Это свидетельствует о том, что ИК свет слабо поглощается на электронных центрах захвата. Следовательно и $\alpha_i(t)$ должно слабо зависеть от ИК подсветки.

При рассмотрении $\alpha_k(t)$ во время ИК подсветки мы должны иметь в виду следующее. **ОВ связана** с освобождением дырок с центров чувствительности. В пользу этого говорят отмеченное выше отсутствие вспышки проводимости, а также факт, что оптическая вспышка стимулируется в той же спектральной области, где тушится ФП [3]. Мы предполагаем далее, что во время ИК подсветки также имеет место квазиравновесие между рекомбинационным потоком электронов и притоком дырок на центры люминесценции. При таком условии выражение для $\alpha_k(t)$ при ИК подсветке получим из (9), заменив P'_n на $P'_n + L_{ик} \gamma_n$, где $L_{ик}$ - интенсивность ИК подсветки и γ_n - коэффициент поглощения ИК света n - центрами. Теперь нетрудно убедиться, что если релаксация ФП определяется в основном рекомбинацией свободных электронов на центрах чувствительности ($C_n n \gg \gg (1-g_n) P'_n$), тогда $\alpha_k(t)$ во время ИК подсветки должна, очевидно, быть больше $\alpha_k(t)$ без ИК подсветки. Следовательно, $I_k^{об}(t)/(-dn/dt) > I_k(t)/(-dn/dt)$. Если же релаксация ФП определяется в основном термическим освобождением дырок с центров чувствительности ($C_n n \ll (1-g_n) P'_n$), тогда $\alpha_k(t)$ не должна изменяться при включении ИК подсветки и $I_k^{об}(t)/(-dn/dt) = I_k(t)/(-dn/dt)$.

Полученные зависимости соотношений $I_{k,0}^{об}(t)/(-dn/dt)$ от n для различных кристаллов приведены на рис. 3 (кр. 2). Из рисунка видно, что у кристаллов 243-2 и 236-1 это соотношение при ИК подсветке несколько ($\sim 1,5$ раза) больше чем без ИК подсветки только в начальные стадии ДП (больше n), а в поздние стадии релаксации эти соотношения совпадают. У одного монокристалла (212-2) $I_0^{об}(t)/(-dn/dt)$ совпадает с

$I_0(t)/(-dn/dt)$. Незначительное увеличение соотношения интенсивности люминесценции к скорости уменьшения n при ИК подсветке по сравнению со случаем без ИК подсветки в начальные стадии ДР и совпадение в поздние стадии релаксации у кристаллов 243-2 и 236-1 и совпадение этих соотношений у кристалла 212-2 показывает, что затухание ФП не связано с рекомбинацией свободных электронов с дырками на центрах чувствительности, т.е. случай $C_{kn} \gg (1 - g_k)P_k'$ в наших кристаллах не реализуется во время ДР. Увеличение соотношения интенсивности люминесценции к скорости уменьшения n при ИК подсветке у кристаллов 243-2 и 236-1 связано, по-видимому, с тем, что в начальные моменты исследованной нами ДР у этих кристаллов играет некоторую роль рекомбинация на центрах чувствительности. На далеких же стадиях релаксации, по всей вероятности, затухание ФП в основном определяется рекомбинацией свободных электронов с дырками, которые уходят (термически) с центров чувствительности. Для этих центров $C_{kn} \ll (1 - g_k)P_k'$. Поскольку $(1 - g_k) \leq 1$, то $C_{kn} \ll P_k'$ и центры чувствительности работают как дырочные центры захвата. При $C_{kn} \ll (1 - g_k)P_k'$ из (9) получаем:

$$a_k(t) = g_k / (1 - g_k) = \text{const.} \quad (\text{II})$$

В данном случае $a_k(t)$ не изменяется во время ДР, а также при включении ИК подсветки. Аналогичный результат можно получить и для оранжевых центров люминесценции.

Полученный в эксперименте рост соотношения $I_{k,0}(t)/(-dn/dt)$ в процессе ДР (см. рис. 3) связан, по-видимому, с ростом $a_k(t)$. Из (10) следует, что рост $a_k(t)$ при уменьшении n возможен, если в кристалле имеются центры захвата, которые в начале релаксации заполнены электронами. С уменьшением n эти центры начинают постепенно опустошаться и $d \sum_j n_j / dn$ растет. Рост $a_k(t)$ может быть обусловлен только центрами, для которых $dn_j / dn \ll 1$. Чтобы $a_k(t)$ могло расти в пределах нескольких порядков, в кристаллах должны быть электронные центры захвата с различными P_j / C_j .

Нами были проведены численные расчеты изменения $a_k(t)$ в процессе релаксации в модели с несколькими электронными центрами захвата с разными N_j и P_j / C_j . Оказывается, что при соответствующем выборе N_j и P_j / C_j можно получить зависи-

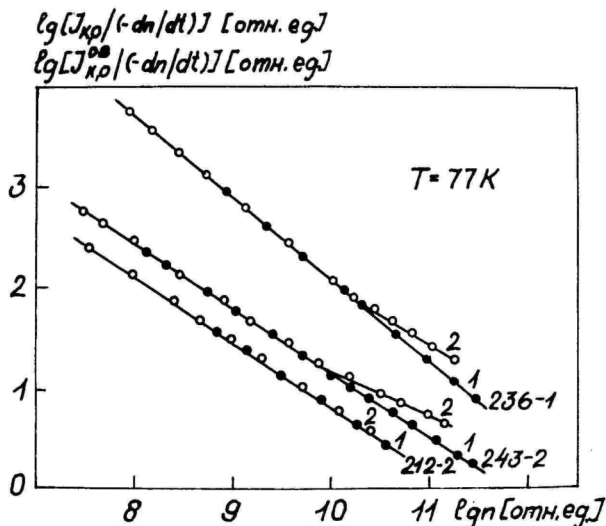


Рис. 3. Зависимость соотношения интенсивности послесвечения ($I_{k,o}$) (кр. 1) и оптической вспышки ($I_{k,p}^{00}$) (кр. 2) к скорости уменьшения концентрации электронов проводимости от n . У кристалла 243-2 ПС и ОВ измерены в красной полосе ($I_{k,I_{k,p}^{00}}$), а у кристаллов 236-1 и 212-2 в оранжевой полосе ($I_{k,I_{k,p}^{00}}$).

мость $a_t(t)$ от n , совпадающую с экспериментальной зависимостью $I_{k,o}(t)/(-dn/dt)$ от n . Это также подтверждает сделанный нами вывод, что рост $I_{k,o}(t)/(-dn/dt)$ в процессе ДР связан с ростом $a_t(t)$.

В заключение можно сказать, что приведенные выше результаты подтверждают существование в исследованных монокристаллах сульфида кадмия мелких центров чувствительности. В процессе ДР эти центры работают как дырочные центры захвата. Поздние стадии релаксации ПС в оранжевой и красной полосах люминесценции при 77 К в исследованных нами фотовозбужденных монокристаллах сульфида кадмия определяются дырками, которые постукают на центры люминесценции с мелких центров чувствительности. Затухание ФЛ в основном определяется рекомбина-

цией свободных электронов с дырками, термически освобождающимися с мелких центров чувствительности и переходящими на более быстрые центры рекомбинации.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Айдла, Я. Кирс. Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, 1968, 406.
2. А. Айдла, Я. Кирс. Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 18, 1969, 297.
3. А. Айдла, Я. Кирс. Изв. АН ЭССР, Сер. Физ.-матем. и техн. н., 15, 1966, 354.
4. М.К. Шейнкман, И.Б. Ермолович, Г.Л. Беленький. ФТТ, 10, 1968, 2628.
5. М.К. Шейнкман, А.Я. Шик. ФТП, 10, 1976, 209.
6. R. Link, R. Seiwert. Z. Physik. Chem., 212, 1959, 295.

ROLE OF SHALLOW SENSITIZING CENTERS IN LONG-TERM RELAXATION PROCESSES OF PHOTOCONDUCTIVITY AND AFTERGLOW IN CADMIUM SULPHIDE SINGLE CRYSTALS

A. Aidla, J. Kirs

S u m m a r y

Slow relaxation of photoconductivity and afterglow in red and orange luminescence bands and also the effect of infrared light on these phenomena have been studied in silver-containing cadmium sulphide single crystals at 77 K. It has been established that the photoconductivity decay in these crystals is due to the recombination of free electrons with holes thermally transferred from shallow sensitizing centers to the fast recombination ones. The long-term afterglow is determined by the thermal transfer of holes from the shallow sensitizing centers to the luminescence ones.

ВЛИЯНИЕ МЕЛКИХ ЦЕНТРОВ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ НА
ЛЮКС-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ
СУЛЬФИДА КАДМИЯ

А.К. Айдла

При 77 К в монокристаллах сульфида кадмия с примесью серебра изучены зависимость фотопроводимости от интенсивности возбуждения и влияние инфракрасного света на эту зависимость. Установлено, что фоточувствительность исследованных кристаллов определяется мелкими центрами чувствительности. При малых интенсивностях возбуждения эти центры работают как дырочные центры захвата, а при больших интенсивностях возбуждения — как центры рекомбинации.

Введение

Исследование при 77 К долговременной релаксации фотопроводимости (ФП) и послесвечения в монокристаллах сульфида кадмия, содержащих серебро, показало, что в этих процессах важную роль играют мелкие центры чувствительности [1]. В данной работе у этих кристаллов исследована зависимость ФП от интенсивности возбуждения (т.н. люкс-амперная характеристика (ЛАХ)), а также влияние инфракрасной (ИК) подсветки на эту зависимость. Известно, что изучение стационарных зависимостей ФП (ЛАХ и температурной зависимости фототока) дает определенные сведения о рекомбинационных процессах в полупроводнике [2]. В отсутствие термического обмена между центрами чувствительности и валентной зоной (центры чувствительности работают как центры рекомбинации) ЛАХ может быть линейная или сублинейная [2]. Если же центры чувствительности работают как дырочные центры захвата, можно ожидать сверхлинейной ЛАХ [3, 4].

Полученные в данной работе результаты показывают, что в изученных кристаллах сульфида кадмия мелкие центры чувствительности играют важную роль и в ЛАХ.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследованные монокристаллы сульфида кадмия и методика измерения ФП описаны в [1]. Интенсивность возбуждения (L) (365 нм) изменялась при помощи откалиброванных нейтральных фильтров (из серии НС).

ЛАХ для двух кристаллов сульфида кадмия при 77 К в отсутствие ИК подсветки и при двух разных интенсивностях ИК подсветки приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что в об-

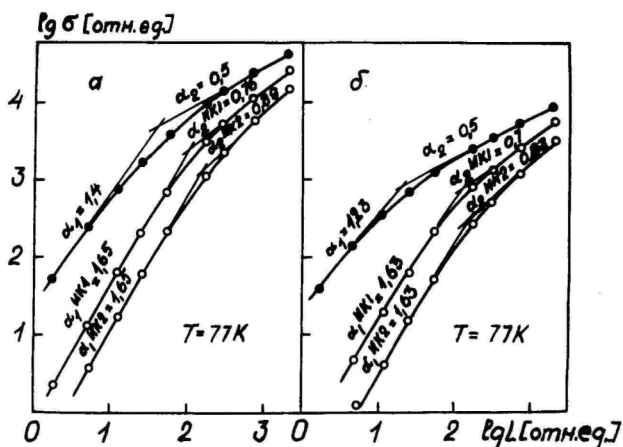


Рис. 1. Зависимость ФП (σ) от интенсивности возбуждения (L) без ИК подсветки (кр. 1) и при двух разных интенсивностях ИК подсветки $L_{ИК1}$ (кр. 2) и $L_{ИК2} = 14 L_{ИК1}$ (кр. 3). α_1 , α_2 , $\alpha_{ИК1}$, $\alpha_{ИК2}$ - наклоны кривых, а - кристалл 243-2 и б - кристалл 236-1.

ласти малых L как без ИК подсветки так и с ней наклоны α_1 , $\alpha_1^{ИК} > 1$. При больших L с подсветкой $0,5 < \alpha_2^{ИК} < 1$, а без нее $\alpha_2 = 0,5$. Из рис. 1 также видно, что всегда $\alpha^{ИК} > \alpha$ (сравнение производится при одинаковых значениях ФП как при ИК подсветке так и в отсутствии подсветки). При увеличении интенсивности ИК подсветки от $L_{ИК1}$ до $L_{ИК2} = I_4 L_{ИК1}$ (см. кр. 2 и 3 на рис. 1) наклон ЛАХ в области малых L не изменяется, а в области больших L растет. ($\alpha_1^{ИК1} = \alpha_1^{ИК2}$ а $\alpha_2^{ИК1} < \alpha_2^{ИК2}$). С точностью зависимости подвижности свободных электронов от L и ИК подсветки приведенные на рис. 1 кривые описывают $n = \varphi(L)$ ($n \sim L^\alpha$).

Рассмотрим зонную модель с h -, k -, s - и t -центрами (см. рис. 2). Аналогичная модель с двумя центрами рекомбинации

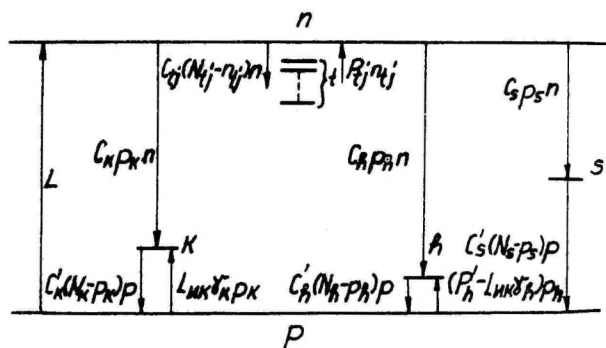


Рис. 2. Зонная модель

- $L, L_{ИК}$ - интенсивности возбуждения и ИК подсветки;
- k - красные центры люминесценции;
- h - мелкие центры чувствительности;
- s - быстрые центры безизлучательной рекомбинации;
- t - электронные центры захвата; $j = 1, 2, 3, \dots$;
- γ_k, γ_h - коэффициенты поглощения ИК света;
- N_k, N_h, N_s, N_{tj} - концентрации центров;
- C_k, C_h, C_s, C_{tj} - константы захвата электронов;
- C'_k, C'_h, C'_s - константы захвата дырок;
- n_k, n_h, n_s - концентрации дырок на центрах;
- n, p - концентрация свободных электронов и дырок;
- n_{tj} - концентрации электронов на электронных центрах захвата;
- P'_h, P'_{tj} - вероятности термического освобождения дырок с h -центров и электронов с t -центров.

рассмотрена в [2]. Кинетические уравнения для стационарного случая следующие:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = C_{t_j} (N_{t_j} - n_{t_j}) n - P_{t_j} n_{t_j}, \\ 0 = C'_h (N_h - r_h) n - C_h r_h n - (P'_h + L_{hk} \gamma_h) r_h, \\ 0 = C'_k (N_k - r_k) n - C_k r_k n - L_{hk} \gamma_k r_k, \\ 0 = C'_s (N_s - r_s) n - C_s r_s n, \\ 0 = L + (P'_h + L_{hk} \gamma_h) r_h + L_{hk} \gamma_k r_k - \sum_{i=h,k,s} C'_i (N_i - r_i) n. \end{array} \right. \quad (I)$$

Мы предполагаем, что в исследованных нами кристаллах во время стационарного возбуждения фоточувствительность определяется h -центрами. Тогда практически весь дырочный заряд кристалла сосредоточен на этих центрах ($r_h \gg r_s + r_k$). Мы также предполагаем, что при использованных нами интенсивностях возбуждения h -центры далеки от насыщения дырками ($r_h \ll N_h$). В пользу этого говорит факт, что в наших экспериментах получена $\alpha \geq 0,5$. В случае же насыщения центров чувствительности дырками ФП насыщается и $\alpha < 0,5$ [5]. Для s - и k -центров, как для более быстрых центров рекомбинации, очевидно, также $r_s \ll N_s$ и $r_k \ll N_k$. В случае сильно монополярного полупроводника n -типа, каким является сульфид кадмия, $n \gg p$. Тогда уравнение нейтральности имеет вид

$$n + \sum_j n_{t_j} = r_h, \quad (2)$$

где мы принимаем, что в фоточувствительных кристаллах сульфид кадмия темновые концентрации свободных электронов, электронов на электронных центрах захвата и дырок на центрах чувствительности намного меньше соответствующих световых концентраций. Для получения зависимости n от L нужно из (I) найти r_h и n_{t_j} как функции от n и L и подставить эти значения в (2). Из (I) для n_{t_j} получим:

$$n_{tj} = C_{tj} N_{tj} n / (C_{tj} n + P_{tj}). \quad (3)$$

При вычислении n_h мы принимаем, что $L_{ик} \gamma_k n_k \ll (P'_h + L_{ик} \gamma_h) n_h$. Последнее неравенство выполнено, очевидно, при $L_{ик} \gamma_k \leq (P'_h + L_{ик} \gamma_h)$ ($n_k \ll n_h$, см. выше). т.е. ИК свет должен слабо поглощаться на k -центрах. О слабом поглощении ИК света на k -центрах говорит факт, что ИК тушение люминесценции в красной полосе значительно меньше тушения ФП (у кристалла 243-2, например, при малых L и максимальной интенсивности ИК подсветки тушение ФП 99,8%, а люминесценции - лишь 50%). Из (1) получим:

$$n_h = g_h L / [C_h n + (1 - g_h)(P'_h + L_{ик} \gamma_h)], \quad (4)$$

где
$$g_h = C'_h N_h / \sum_i C'_i N_i.$$

Подставив (3) и (4) в (2), получим:

$$n + \sum_j C_{tj} N_{tj} n / (C_{tj} n + P_{tj}) = g_h L / [C_h n + (1 - g_h)(P'_h + L_{ик} \gamma_h)]. \quad (5)$$

При $T = \text{const.}$ (5) представляет собой зависимость n от L .

Вычисляем $\alpha = \frac{L}{n} \frac{dn}{dL}$.

Для $\alpha^{ик}$ из (5) имеем;

$$\alpha^{ик} = \left[\frac{1 + \sum_j \frac{C_{tj} N_{tj} P_{tj}}{(C_{tj} n + P_{tj})^2}}{1 + \sum_j \frac{C_{tj} N_{tj}}{C_{tj} n + P_{tj}}} + \frac{C_h n}{C_h n + (1 - g_h)(P'_h + L_{ик} \gamma_h)} \right]^{-1}. \quad (6)$$

В отсутствии ИК подсветки формулы для n_h и α получим соответственно из (4) и (6), приняв $L_{ик} = 0$.

Обозначим:

$$\frac{1 + \sum_j \frac{C_{tj} N_{tj} P_{tj}}{(C_{tj} n + P_{tj})^2}}{1 + \sum_j \frac{C_{tj} N_{tj}}{C_{tj} n + P_{tj}}} = \phi_t, \quad (7)$$

$$C_{\text{Hn}} / [C_{\text{Hn}} + (1 - g_{\text{H}}) P_{\text{H}}'] = f_{\text{H}}, \quad (8)$$

$$C_{\text{Hn}} / [C_{\text{Hn}} + (1 - g_{\text{H}})(P_{\text{H}}' + L_{\text{ИК}} \gamma_{\text{H}})] = f_{\text{H}}^{\text{ИК}}. \quad (9)$$

Нетрудно убедиться, что f_{t} , f_{H} , и $f_{\text{H}}^{\text{ИК}} \leq 1$. Используя (7) - (9) и (6) для α и $\alpha^{\text{ИК}}$ получим:

$$\alpha = (f_{\text{t}} + f_{\text{H}})^{-1}, \quad (10)$$

$$\alpha^{\text{ИК}} = (f_{\text{t}} + f_{\text{H}}^{\text{ИК}})^{-1}. \quad (11)$$

Обсудим влияние ИК подсветки на ЛАХ. Из сравнения (8) и (9) видно, что $f_{\text{H}}^{\text{ИК}} \leq f_{\text{H}}$. Из (10) и (11) тогда следует, что $\alpha^{\text{ИК}} \geq \alpha$. Увеличение наклона ЛАХ при ИК подсветке связано с увеличением вероятности освобождения дырок в валентную зону с центров чувствительности $(P_{\text{H}}' + L_{\text{ИК}} \gamma_{\text{H}}) > P_{\text{H}}'$, ср. (8) и (9)). При достаточно больших $L_{\text{ИК}}$ возможно, что $(1 - g_{\text{H}})(P_{\text{H}}' + L_{\text{ИК}} \gamma_{\text{H}}) \gg C_{\text{Hn}}$. Если при этом $f_{\text{H}}^{\text{ИК}} \ll f_{\text{t}}$, то $\alpha^{\text{ИК}} = f_{\text{t}}^{-1}$ не изменяется при дальнейшем увеличении $L_{\text{ИК}}$. Если же в отсутствии ИК подсветки $f_{\text{H}} \ll f_{\text{t}}$, то $\alpha = f_{\text{t}}^{-1}$ не должна изменяться при ИК подсветке ($\alpha^{\text{ИК}} = \alpha$). Отметим, что α не изменяется также при $P_{\text{H}}' \gg L_{\text{ИК}} \gamma_{\text{H}}$, однако в этом случае не должно наблюдаться ИК тушение ФП. Приведенный выше анализ показывает, что при помощи исследования влияния ИК подсветки на ЛАХ можно получить дополнительные сведения о роли центров чувствительности в процессах рекомбинации.

Обсудим полученные в эксперименте ЛАХ. Из рис. I видно, что $\alpha_1^{\text{ИК}}$ не изменяется при увеличении интенсивности ИК подсветки от $L_{\text{ИК}1}$ до $L_{\text{ИК}2}$ ($\alpha_1^{\text{ИК}2} = \alpha_1^{\text{ИК}1}$). Как выяснилось выше, это должно наблюдаться при $f_{\text{H}}^{\text{ИК}} \ll f_{\text{t}}$. При малых L $\alpha_1^{\text{ИК}} = \text{const.}$ при изменении θ в пределах нескольких порядков. В [3] показано, что постоянство наклона ЛАХ в сверхлинейной области при изменении n в пределах нескольких порядков можно наблюдать при экспоненциальной зависимости концентрации электронных центров захвата от энергетической глубины в запрещенной зоне (концентрация центров захвата уменьшается с ростом энергетической глубины). $\alpha_1^{\text{ИК}} = f_{\text{t}}^{-1} = \text{const.}$ у наших кристаллов, по-видимому, тоже объясняется экспоненциальным распределением электронных центров захвата. Посто-

яньство $\alpha_1^{ик}$ при увеличении $L_{ик}$ говорит также в пользу того, что поглощением ИК света на электронных центрах захвата в наших экспериментах можно пренебречь, т.е. $L_{ик} \chi_{tj} \ll P_{tj}$, где χ_{tj} - коэффициент поглощения ИК света на t -центрах. Действительно, если $L_{ик} \chi_{tj} \ll P_{tj}$, то в (7) мы должны P_{tj} заменить на $P_{tj} + L_{ик} \chi_{tj}$. В таком случае f_t зависит от $L_{ик}$ и постоянство $\alpha_1^{ик}$ при изменении $L_{ик}$ не должно наблюдаться, что противоречит экспериментальным фактам. Отметим, что поглощением ИК света на электронных центрах захвата мы пренебрегли уже в (I).

При $f_h^{ик} \ll f_t$ из (II) получим:

$$f_t = (\alpha_1^{ик})^{-1}. \quad (I2)$$

Используя значения $\alpha_1^{ик}$, приведенные на рис. I, получим, что у кристалла 243-2 $f_t = 0,606$ и у кристалла 236-2 $f_t = 0,614$, а $f_h^{ик} \ll I$ ($f_h^{ик} \ll f_t$). При $f_h^{ик} \ll I$ из (9) получим, что $C_{hn} \ll (1-g_h)(P_h' + L_{ик} \chi_h)$, т.е. рекомбинацией дырок на h -центрах со свободными электронами по сравнению с их уходом с этих центров при малых L во время ИК подсветки можно пренебречь. Используя приведенные на рис. I значения α_1 из (I0) получим, что у кристалла 243-2 $f_h = 0,108$ и у кристалла 236-I $f_h = 0,199$. Используя полученные f_h , находим из (8), что у кристалла 243-2 $C_{hn} = 0,121 (1-g_h) P_h'$ и у кристалла 236-I $C_{hn} = 0,248 (1-g_h) P_h'$. Это значит, что при малых L центры чувствительности выполняют в основном роль дырочных центров захвата, т.е. $C_{hn} < (1-g_h) P_h'$.

Далее рассмотрим ЛАХ при больших L . Из (I0), учитывая, что $f_h \leq I$ и $f_t \leq I$, получим, что $\alpha = \alpha_2 = 0,5$ при $f_h = I$ и $f_t = I$. $f_h = I$ следует из (8) при $C_{hn} \gg (1-g_h) P_h'$, т.е. при больших L вероятность рекомбинации дырок на центрах чувствительности со свободными электронами много больше вероятности их ухода с этих центров. Это значит, что центры чувствительности работают при больших L как центры рекомбинации. $\alpha_2^{ик} > \alpha_2$ связан с $f_h^{ик} < f_h$ (см. формулы (I0) и (II)) и рост $\alpha_2^{ик}$ при увеличении интенсивности ИК подсветки - с уменьшением $f_h^{ик}$ (см. формулы (9) и (II)).

В заключение можно сказать, что исследование ЛАХ дает ценные сведения о мелких центрах чувствительности. В условиях эксперимента этими центрами определяется фоточувствитель-

ность исследованных кристаллов. При **малых интенсивностях** возбуждения мелкие центры чувствительности работают в основном как дырочные центры захвата, а при **больших интенсивностях** возбуждения - как центры рекомбинации.

Автор выражает искреннюю благодарность Я. Кирсу за ценные замечания при обсуждении результатов.

Литература

1. А.К. Айдла, Я.Я. Кирс. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 509, Тарту, 1979, 139.
2. А.В. Любченко, М.К. Шейнкман, УФЖ, 18, 1973, 133.
3. F.Cardon, R.H.Vube, *J.Appl. Phys.*, 35, 1964, 3344.
4. G.A.Dussel, R.H.Vube, *J. Appl. Phys.*, 37, 1966, 13.
5. М.К. Шейнкман, И.Б. Ермолович, Г.Л. Бельский, ФТТ, 10, 1968, 2628.

EFFECT OF SHALLOW SENSITIZING CENTERS ON THE DEPENDENCE OF PHOTOCONDUCTIVITY UPON EXCITATION INTENSITY IN CADMIUM SULPHIDE SINGLE CRYSTALS

A. Aidla

S u m m a r y

The dependence of photoconductivity on excitation intensity and the effect of infrared light on this dependence are studied in silver-containing cadmium sulphide single crystals at 77 K. It is established that photosensitivity of the crystals studied is determined by shallow sensitizing centers. At low excitation intensities these centers behave as hole traps, but at high excitation intensities, as recombination centers.

Содержание

	стр.
К е л к Э.Х., Р е б а н е К.-С.К. Пленочные люми- нофоры и история их открытия	3
K e l k, E., R e b a n e, K.-S. The Story of Disco- very of Thin Luminescent Layers. Summary.....	15
В л а с е н к о Н.А., К о п ы т к о Ю.В., К у р и - л е н к о Б.В., С а в и н А.К., Ц ы р к у - н о в Ю.А. Пленочные электролюминесцентные источники света повышенной яркости на основе ZnS	16
V l a s e n k o, N., K o r u t k o, Yu., K u r i - l e n k o, B., S a v i n, A., C y r k u n o v, Yu. Thin Film Electroluminescent Panels with Improved Brightness Based on ZnS. Summa- ry	34
В и ш е в а Т.П., В л а с е н к о Н.А. К о п ы т - к о Ю.В., П у х л и й Ж.А., Ц ы р к у н о в Ю.А. Изменение спектра электролюминесценции пленок ZnS, легированных марганцем	35
V i s h e v a, T., V l a s e n k o, N., K o r u t - k o, Yu., P u h l y, J., C y r k u n o v, Yu. Alteration of Electroluminescent Spectrum of Manganese Doped ZnS Thin Films. Summary.....	42
В а с и л ь ч е н к о В.П., К а с к А.К. Электро- физические свойства электролюминофора постоян- ного тока на базе ZnS: Mn	44
V a s i l c h e n k o, V., K a s k, A. Electrophys- ical Properties of ZnS: Mn Direct Current Ele- ctroluminophor. Summary	57
К ы л а с о в В.А., С е р о б а б и н М.Т., К о р - н е в а Р.В. Эффект потемнения электролюминес- центных слоев	58
K y l a s o v, V., S e r o b a b i n, M., K o r n e - v a, R. The Darkening Effect of Electrolumines- cent Layers. Summary	76

К и л а с о в В.А., Л я м и ч е в И.Я., О р л о в И.Н. Оптические свойства электролюминесцент- ного конденсатора	77
К у л а с о в, V., Л у а ш и ч е в, I., О r l o v, I. Optical Properties of Electroluminescent Capa- citor. Summary	86
М и т я г и н А.Ю., У с т а р е Т.О. Использо- вание метода мягкой рентгеновской спектроско- пии потенциалов возбуждения для анализа по- верхности полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$	87
M i t y a g i n, A., U s t a r e, T. Application of Soft x-Ray Appearance Potential Spectroscopy to the Analysis of Surface of $A^{III}B^V$ Compounds. Summary	94
Н и м м У.Х. Инфракрасная люминесценция в сульфидах цинка и кадмия и центр меди в регулярном узле .	95
N ô m m, U. Infrared Luminescence in ZnS and CdS and Substitutional Copper Center. Summary	137
А й д л а А.К., К и р с Я.Я. Роль мелких центров чувствительности в процессах долговременной релаксации фотопроводимости и послесвечения монокристаллов сульфида кадмия	139
A i d l a, A., K i r s, J. Role of Shallow Sensi- tizing Centers in Long-Term Relaxation Pro- cesses of Photoconductivity and Afterglow in Cadmium Sulphide Single Crystals. Summary...	149
А й д л а А.К. Влияние мелких центров чувстви- тельности на люкс-амперные характеристики монокристаллов сульфида кадмия	150
A i d l a, A. Effect of Shallow Sensitizing Centers on the Dependence of Photoconductivity Upon Excitation Intensity in Cadmium Sulphide Single Crystals. Summary	157

УДК 535.37:539.2 (09):378.4 (474.2)

Пленочные люминофоры и история их открытия.
Э.Х. Келк, К.-С.К. Ребане. Уч. зап. Тарту-
ского гос. ун-та, вып. 509. Тарту, 1979,
с. 3-15.

Рассматривается открытие и история исследования тонкопленочных люминесцирующих покрытий - сублиматфосфоров. Показано, что сублиматфосфоры были открыты в 1931 г. Ф.Д.Клементом и детально изучены им и его сотрудниками. В 1942 г. наряду с изучением щелочногалоидных сублиматфосфоров начинали исследовать и сублиматфосфоры на базе других соединений.

Приведены также данные о сверхстабильных электролюминесцирующих пленках, разработанных японскими учеными. Обсуждается проблема получения голубых, зеленых и красных сверхстабильных электролюминесцирующих пленок.

Илл. - 3. Библ. - 28 назв.

УДК 535.376

Пленочные электролюминесцентные источники
света повышенной яркости на основе ZnS.
Н.А. Власенко, Ю.В. Копытко, Б.В. Куриленко,
А.К. Савин, Ю.А. Цыркунов. Уч. зап.
Тартуского гос. ун-та, вып. 509. Тарту, 1979,
с. 16-34.

Рассмотрены основные характеристики и возможные применения пленочных электролюминесцентных источников света повышенной яркости двух типов: 1) на основе пленок $ZnS:Mn, Cl$ и 2) на основе М-Д-П-Д-М структур, где М - электроды из металла (Al) или вырожденного полупроводника (SnO_2), Д - слой изолятора (Y_2O_3 , Si_3N_4 и т.п.), П - электролюминесцентная пленка

Илл. - 9. Библ. - 18 назв.

Изменение спектра электролюминесценции пленок ZnS , легированных марганцем. Т.П. Вишева, Н.А. Власенко, Ю.В. Копытко, И.А. Пухлий, Ю.А. Цыркунов, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 509. Тарту, 1979, с. 35-43.

Рассмотрены три возможности изменения цвета свечения пленок $ZnS:Mn:I$) увеличение концентрации активатора, 2) легирование дополнительными примесями, 3) использование интерференции излучения.

Показано, что при большой концентрации Mn в спектре электролюминесценции возникают новые полосы в "красной" области, усиливающиеся при дополнительном легировании фтором. Предполагается, что они обусловлены внутрицентровыми переходами в ионах Mn^{2+} входящих в комплексные центры $Mn^{2+} - [D]^+$, где $[D]^+$ - ионизированный донорный дефект или квазимолекула

На основе пленок $ZnS:Mn, F$ получены излучатели с красным цветом свечения с яркостью ~ 50 кд/м².

Для интерференционного изменения цвета свечения использовались комплексные электролюминесцентные структуры с многослойными диэлектрическими зеркалами. В таких структурах изменением толщины пленки получены излучатели с зеленым и красным цветом свечения и яркостью $\sim 10^3$ кд/м². Светоотдача, электрическая прочность и долговечность их выше, чем интерференционных структур с металлическими зеркалами.

Илл. - 3. Библ. - 11 назв.

УДК 535.376:537.39

Электрофизические свойства электролюминофора постоянного тока на базе $ZnS:Mn$. В.П. Васильченко, А.К. Каск. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 509. Тарту, 1979, с. 44-57.

Исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ) поликристаллических слоев электролюминофора постоянного тока на базе $ZnS-Mn$ при низких напряжениях (до 10 В), что исключает влияние процесса формовки. ВАХ описывается степенной функцией $I \sim U^n$, где $n = 1,4$ (не просушенный люминофор) + 1,7. Температурная зависимость проводимости является экспоненциальной с энергией активации $E = 0,3 + 0,4$ эВ. Энергия активации десорбции влаги составляет 0,66 эВ. Наблюдаемое объясняется изменением поверхностного заряда фазы $Cu_{1,2}S$ на поверхности люминофора в результате адсорбции влаги. Это подтверждается изменением контактной разности потенциалов в ходе адсорбции, что в данных условиях составляет 0,23 В.

Илл. - 7. Библ. - 7 назв.

УДК 535.376.2

Эффект потемнения электролюминесцентных слоев. В.А. Кыласов, М.Т. Серобабин, Р.В. Корнева. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 509. Тарту, 1979, с. 58-76.

Дана характеристика эффекта потемнения, наблюдаемого на различных стадиях хранения и эксплуатации ЭЛ-приборов. Описано устройство для измерения оптических характеристик ЭЛ-слоев и приведены результаты экспериментального исследования эффекта потемнения. Показано, что падение яркости ЭЛ-приборов пропорционально нарастанию потемнения ЭЛ-слоев. Приведены данные масс-спектрометрического анализа ЭЛ-слоев и их компонентов, указывающие на значительное содержание влаги в слоях при производстве ЭЛ-приборов. Показано, что решающим фактором возникновения эффекта потемнения является определенное, критическое, количество влаги в слое.

Предложен ряд технологических рекомендаций по улучшению сохраняемости и долговечности ЭЛ-приборов.

Илл. - 10. Библ. - 17 назв.

Оптические свойства электролюминесцентного конденсатора. В.А. Кыласов, И.Я. Дямичев, И.Н. Орлов. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 509. Тарту, 1979, с. 77-86.

Предложена "оптическая" модель ЭЛК и на ее основе - методика расчета оптических характеристик ЭЛ-слоя.

На основе модели определены оптические свойства отдельных частиц порошкового электролюминофора, оценен эффект применения отражающих слоев и выбрана зона оптимальных значений толщины ЭЛ-слоя и заполнения его люминофором.

Количественно оценено влияние изменения оптических свойств зерен люминофора на яркость ЭЛК в течение его срока службы.

Предложенная модель может быть использована для изучения структуры ЭЛ-слоя (распределения плотности упаковки частиц по глубине).

Илл. - 5.

УДК 537.311.322

Использование метода мягкой рентгеновской спектроскопии потенциалов возбуждения для анализа поверхности полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$. А.Д. Митягин, Т.О. Уустаре. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 509. Тарту, 1979, с. 87-94.

Характеризуются преимущества метода мягкой рентгеновской спектроскопии потенциалов возбуждения (МРСПВ) при изучении состояния поверхности твердых тел: низкий уровень электронных шумов, легкость идентификации линий спектра, высокая чувствительность к химическому состоянию приповерхностного атома, увеличение чувствительности при переходе к тяжелым элементам. В качестве примера приведена зависимость интенсивности линии МРСПВ атомов Р от состояния поверхности [100] InP , а также линии МРСПВ атомов Ga от [111] поверхности GaP в зависимости от вида ее обработки (прогрев, ионная бомбардировка).

Илл. - 4. Библ. - 4 назв.

Инфракрасная люминесценция в сульфидах цинка и кадмия и центр меди в регулярном узле. У. Х. Нымм. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 509. Тарту, 1979, с. 95-138.

Работа является обзором ИК люминесценции ZnS и CdS . Рассмотрение классических экспериментов по ИК люминесценции и ее связи с видимой люминесценцией приводит к заключению, что ответственным за ИК люминесценцию является Cu^{2+} в регулярном узле решетки.

Механизм возникновения эффективных люминофоров с видимым и ИК свечением типа ZnS с малой концентрацией меди (0,5 ppm) и обладающих характерными медными полосами свечения, еще не выяснен.

Выясняется, что имеется мало вполне достоверных (фото)-электрических экспериментов, доказывающих существование кристаллов ZnS и CdS с дырочной (фото)-проводимостью.

Во второй части работы изложена оригинальная методика рассмотрения методом обыкновенной теории возмущения влияния эффекта Яна-Теллера на оптические и магнитные свойства $ZnS - Cu$. Данные новейших работ по ИК эмиссии и поглощения в совершенных кубических кристаллах $ZnS-Cu$ позволяют считать доказанной, что центром ИК люминесценции является ион меди в регулярном узле решетки. Он является также центром зеленой люминесценции.

Илл. - 3. Библ. - 134 назв.

УДК 535.373.3 + 537.312.5

Роль мелких центров чувствительности в процессах долговременной релаксации фотопроводимости и послесвечения монокристаллов сульфида кадмия. А.К.Айдла, Я.Я. Кирс. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 509. Тарту, 1979, с.139-149.

При 77 К в монокристаллах сульфида кадмия, содержащих серебро, исследована медленная релаксация фотопроводимости и послесвечения в красной и оранжевой полосах люминесценции, а также влияние инфракрасного света на эти явления. Установлено, что затухание фотопроводимости в исследованных кристаллах обусловлено рекомбинацией свободных электронов с дырками, которые термически переселяются с мелких центров чувствительности на быстрые центры рекомбинации. Долговременное послесвечение определяется термическим переходом дырок с мелких центров чувствительности на центры люминесценции.

Илл. - 3. Библ. - 16 назв.

УДК 537.312.5

Влияние мелких центров чувствительности на люкс-амперные характеристики монокристаллов сульфида кадмия. А.К.Айдла. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 509. Тарту, 1979, с. 150-157.

При 77 К в монокристаллах сульфида кадмия с примесью серебра изучены зависимость фотопроводимости от интенсивности возбуждения и влияния инфракрасного света на эту зависимость. Установлено, что фотопроводимость исследованных кристаллов определяется мелкими центрами чувствительности. При малых интенсивностях возбуждения эти центры работают как дырочные центры захвата, а при больших интенсивностях возбуждения - как центры рекомбинации.

Илл. - 2. Библ. - 5 назв.

Ученые записки Тартуского государственного университета. Выпуск 509. ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ. Труды по электролюминесценции УШ. На русском языке. Резюме на английском языке. Тартуский государственный университет. ЭССР, г. Тарту, ул. Кликсоли, 18. Ответственный редактор Т. Кильмяя. Корректор Н. Чяалова. Сдано в печать 10.10.79. Бумага печатная 30x45 1/4. Печ. листов 10,5. Учетно-издат. листов 9,8. Тираж 800. МВ 07359. Типография ТТУ, ЭССР, г. Тарту, ул. Пялсона, 14. Зак. № 1322. Цена 1 руб. 50 коп.