

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI

TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

655

ELEKTROLUMINESTSENTSMATERJALIDE
STRUKTUUR

СТРУКТУРА
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ
МАТЕРИАЛОВ

Elektroluminesentsi-alased tööd
Труды по электролюминесценции

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893.a. VIHIK 655 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.г.

ELEKTROLUMINESTSENTSMATERJALIDE
STRUKTUUR
СТРУКТУРА
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ
МАТЕРИАЛОВ

Elektroluminesentsi-alased tööd
Труды по электролюминесценции

TARTU 1983

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

Ответственный редактор А.Л. Теммо

© Тартуский государственный университет, 1983

Ученые записки Тартуского государственного университета.

Выпуск 655.

СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОЛЮМИНИСЦИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ.

Труды по электролюминесценции.

На русском языке.

Реview на английском языке.

Тартуский государственный университет.

ЗССР, 202400, г.Тарту, ул.Вилкюли, 18.

Ответственный редактор А. Теммо.

Корректоры В. Кийвмон, К. Ует.

Подписано к печати 27.10.1983.

ИВ 10523.

Формат 60x90/16.

Бумага писчая.

Машиннопись. Ротапринт.

Учетно-издательских листов 9,18.

Печатных листов 11,00.

Тираж 400.

Заказ № 1088.

Цена 1 руб. 40 коп.

Типография ТГУ, ЗССР, 202400, г.Тарту, ул.Палсона, 14.

ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ГЕКСАГОНАЛЬНОМ СУЛЬФИДЕ ЦИНКА

А. Н. Ботоев, М. В. Фок

Зависимость длины свободного пробега ℓ от его энергии W в гексагональных кристаллах типа вюрцита вычислена с учетом непараболичности и анизотропии закона дисперсии, а также ограниченности волновых векторов фононов и электронов. Показано, что во второй половине зоны Бриллюэна ℓ сначала растет пропорционально W^2 , а при приближении к краю зоны — еще более резко.

В работе [1] было показано, что возникновение электролюминесценции кристаллов $ZnS-Cu$, Eu , $ZnS-Cu, Sm$ и $ZnS-Cu, Tm$ при напряженностях электрического поля до 10^3 В/см можно объяснить лишь если принять, что длина свободного пробега электронов в этих кристаллах зависит от их энергии значительно более резко, чем линейно. Однако в этой работе не рассматривалось, как это предположение согласуется со структурой зон сульфида цинка. Между тем, как было показано в [2], хотя в ионных кристаллах рассеяние электронов на фононах и убывает с ростом энергии электронов, но всего лишь обратно пропорционально первой, а не второй степени этой энергии. Квадратичная зависимость длины свободного пробега от энергии электрона возможна, если преобладает рассеяние заряженными примесями, а не фононами. В настоящее время не вполне ясно, ограничивается ли подвижность электронов в сульфиде цинка рассеянием на фононах или на заряженных примесях. В пользу первого предположения, казалось бы, говорит уменьшение подвижности при нагревании. Однако одновременно увеличивается электропроводность кристалла, что свидетельствует о резком росте концентрации свободных электронов, а значит, и концентрации ионизованных доноров, тех самых, на которых эти электроны были при более низких температурах. Поэтому снижение подвижности может быть вызвано просто ростом концентрации рассеивающих центров. С другой стороны, сообщения разных авторов о вели-

чине измеренной ими подвижности электронов в сульфиде цинка расходятся в довольно широких пределах. Обычно принимается величина подвижности $100-150 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ сек}^{-1}$, но есть сообщение [3] и о подвижности, равной $600 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Если здесь нет экспериментальной ошибки, это означает, что при подвижности $100 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ рассеяние на заряженных примесях по крайней мере в 5 раз превышает рассеяние на фонах.

Наши кристаллы содержали донорные и акцепторные примеси в концентрации 10^{18} см^{-3} каждая и были хорошо компенсированы (их удельное сопротивление было порядка 10^9 Ом, см при комнатной температуре). Если учесть еще и собственные дефекты, то можно считать, что общая концентрация заряженных центров в них была 10^{19} см^{-3} . Если оценивать радиус эффективного сечения рассеяния по тому расстоянию, где средняя кинетическая энергия теплового электрона сравнивается с его потенциальной энергией в поле рассеивающего центра, то при такой концентрации этих центров длина свободного пробега электрона при комнатной температуре оказывается равной нескольким десяткам ангстрем, что как раз и соответствует наблюдаемой на опыте подвижности порядка $100 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Таким образом, есть веские основания считать, что при комнатной температуре в наших кристаллах преобладало рассеяние на заряженных центрах.

Однако, если даже согласно [2], считать, что при комнатной температуре для электронов с энергией $W = \frac{3}{2} kT$ рассеяние на заряженных примесях в 10 раз сильнее рассеяния на фонах, уже при $W = 0,4 \text{ эВ}$ рассеяние на фонах сравняется с рассеянием на примесях и далее будет преобладать все больше и больше. Для возникновения же видимой электролюминесценции необходимо, чтобы электроны могли достигать энергии по крайней мере в несколько электронвольт. Значит, и квадратичный, или близкий к нему рост длины свободного пробега должен продолжаться по крайней мере до этих энергий.

Это противоречие с опытом объясняется просто тем, что в [2] предполагалась изотропия и параболичность закона дисперсии, что справедливо только для нижней части зоны проводимости сульфида цинка. Кроме того, в [2] не учитывались ни ограниченность волнового вектора фона, ни явление "переброса" (ограниченность волнового вектора элек-

трона). Между тем, как показано в [4], уже одна только ограниченность волнового вектора фонона существенно уменьшает рассеяние электронов, причем сильнее всего - в самом вредном с точки зрения электролюминесценции случае рассеяния на большие углы (после такого рассеяния электрон, двигаясь против сил поля может отдать ему всю накопленную энергию). Ясно, что и другие перечисленные обстоятельства могут сильно повлиять на рассеяние электронов на фононах, причем, заранее не ясно, приводят ли они к увеличению или к уменьшению рассеяния.

В данной работе сделана попытка учесть все перечисленные обстоятельства одновременно. При вычислениях были использованы результаты работы [5], в которой методом эмпирического псевдопотенциала была рассчитана зонная структура кубического и гексагонального сульфида цинка. На рис. I изображена структура верхних валентных зон и нижних зон проводимости, полученная в этой работе. Из него видно, что в кубическом сульфиде цинка условия для предпробойной электролюминесценции крайне неблагоприятны, ибо наибольшая ширина первой зоны проводимости составляет всего 3 эВ, а следующая свободная зона отделена от нее энергетической щелью шириной не менее 0,3 эВ. Ясно, что в слабых полях эта щель практически непреодолима для электронов, а пока они остаются в пределах первой зоны проводимости, у них не хватает энергии для ударной ионизации кристаллической решетки. В гексагональном сульфиде цинка, напротив, есть направление, (Γ) вдоль которого ширина зоны проводимости превышает E (и достигает 5,2 эВ). Это направление перпендикулярно оси C и потому в силу симметрии кристалла оно повторяется 6 раз.

Наши кристаллы имели гексагональную симметрию, но не принадлежали к политипу 2H, рассчитанному в [5], так как содержали всего 20-30% гексагональных прослоек (что было определено по величине двупреломления). Сопоставление найденных в [5] законов дисперсии для эквивалентных направлений в кубической и гексагональной решетке показало, что они очень близки друг к другу. Так, вдоль линии Λ сфалерита (т.е. $[111]$) и линии Δ вюрцита (т.е. $[0001]$) они практически совпадают, так как контуры их подобны, а максимумы достигаются при одной и той же энергии 1,6 эВ. Линия Σ в зоне Бриллюэна вюрцита соответствует в зоне Бриллюэна сфалерита линия, лежащая между направлениями Δ и Λ под углами $19^\circ 28'$ и $36^\circ 16'$ соответственно. Максимумы на кривых дисперсии вдоль

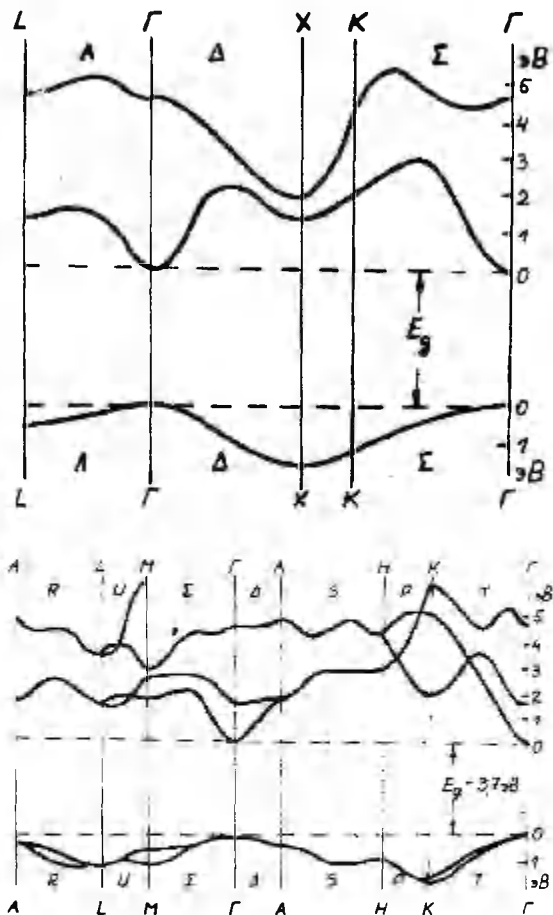


Рис. 1. Часть зонной структуры сульфида цинка (согласно [5]). а) - с кубической б) - с гексагональной кристаллической решеткой. Буквами возле вертикальных линий обозначены точки высокой симметрии в зоне Бриллюэна, буквами между ними - направления, соединяющие эти точки.

Fig. 1. Fragments of the band structure diagram of zinc sulphide (according to Ref. 5). a) cubic lattice, b) hexagonal lattice. The letters on vertical lines mark the high-symmetry points in the Brillouin's zone, the letters between lines - the directions connecting these points.

двух последних достигаются при 2,4 и 1,6 эВ. Максимум на интересующей нас линии в сфалерите должен лежать где-то между этими двумя значениями. Максимум же вдоль линии Σ вюрцита находится при 2 эВ. Это означает, что и вдоль второго общего для двух фаз направления кривые дисперсии весьма близки. Сравнение кривых дисперсии вдоль третьего направления, T, (к точкам симметрии K) показывает, что именно в этих направлениях ($[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}00]$ в кристаллографических обозначениях) в обеих фазах зона проводимости имеет наибольшую ширину, 3 эВ в сфалерите и 5,2 в вюрците. Примерно до 2 эВ эти кривые практически совпадают. Выше 2 эВ кривая дисперсии в этом направлении должна иметь некий промежуточный контур.

Зонная структура для случая чередования гексагональных и кубических прослоек, как в нашем случае, еще никем не рассчитана. Поэтому, учитывая то, что симметрия всей решетки определяется более низкой симметрией решетки вюрцита, мы в дальнейшем использовали, за неимением лучшего, расчет зонной структуры гексагонального сульфида цинка. Качественным подтверждением законности этого служит сам факт возбуждения предпробойной электролюминесценции, который указывает, что у наших кристаллов зона проводимости уже расширилась в необходимой степени. Анизотропия зоны проводимости должна вызывать соответствующую анизотропию предпробойной электролюминесценции. Это также наблюдается на опыте: возбудить электролюминесценцию полем, параллельным оси C, не удалось даже когда его напряженность была в 100 раз больше той, которой было достаточно для возбуждения электролюминесценции, когда поле перпендикулярно гексагональной оси. В плоскости, перпендикулярной оси C, тоже наблюдалась некоторая анизотропия. Когда поле было параллельно направлению T, квантовый выход электролюминесценции был примерно вдвое больше, чем для перпендикулярного направления (отстоящего от ближайшего направления T на 30°).

Кривая дисперсии, идущая от нижайшего минимума вдоль направления T, пересекается с другой кривой в точке, лежащей ниже порога ионизации решетки. Поэтому электрон может, вообще говоря, и не достигнуть нужной энергии, совершив излучательный переход между этими дисперсионными кривыми. Однако, как показали наши вычисления, этот переход запрещен, ибо прямое произведение неприводимых представлений, соответствующих начальному и конечному состоянию электрона и опе-

ратору импульса, не содержит единичного (характерны неприводимых представлений были взяты из работы [6]). Малая вероятность этого перехода позволяет не учитывать второй кристаллической дисперсии в направлении Γ .

Как следует из [5], изоэнергетические поверхности в пространстве импульсов замкнуты вокруг точки Γ только до энергии приблизительно 1,5 эВ. В промежуточной области они имеют сложную трубчатую форму, а начиная с $W_{2p} = 2$ эВ распадаются на 6 "долин", вытянутых вдоль направлений Γ и стремящихся к точке K при увеличении энергии электронов до $W = W_m = 5,2$ эВ. Поэтому при $W \leq 1,5$ эВ закон дисперсии считался изотропным. Отклонение же от параболическости наступает, как это видно из [5], значительно раньше. Поэтому вместо параболического использовался закон дисперсии Кейна

$$W = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\sqrt{1 + \frac{2\hbar^2 K^2}{E_g m^*}} - 1 \right], \quad (1)$$

который, как показала численная оценка, при $m^* = 0,35m_0$ хорошо аппроксимирует найденный в [5] закон дисперсии вплоть до $W = E_g$. Ограниченность волнового вектора фотона и эффект переброса при $W \leq 1,5$ эВ тоже еще можно не учитывать. Проведя те же вычисления, что и в [2], но для закона дисперсии (1), получим, что длина свободного пробега ℓ зависит от W даже несколько менее резко, чем линейно:

$$\ell \sim X \frac{(1+X)}{(1+2X)^2}, \quad (2)$$

где $X = W/E_g$.

Однако уже начиная с $W = W_{2p}$ положение резко меняется. (Для промежуточных энергий расчет не производился из-за сложной формы изоэнергетических поверхностей). Происходит это из-за сужения долин, в результате чего сужается интервал углов, в которых возможно рассеяние электронов. В первом приближении можно считать, что при $W = W_{2p}$ предельный угол рассеяния φ_m уменьшается с ростом W по линейному закону:

$$\varphi_m = \pi \cdot \frac{W_m - W}{W_m - W_{2p}}. \quad (3)$$

Эффект переброса приводит к тому, что в случае переброса закон сохранения квазиимпульса следует записывать в виде:

$$\vec{K}^1 = \vec{K} + \vec{q} + \vec{G}_g, \quad (4)$$

где \vec{K} и \vec{K}^1 - волновые векторы электрона до и после рассеяния (с перебросом), \vec{q} - волновой вектор фонона и \vec{G}_g - волновой вектор обратной решетки. Этот эффект надо учитывать вместе с ограничением \vec{q} , налагаемым периодичностью решетки. Учет всех этих обстоятельств приводит в конце концов к следующему выражению для ℓ :

$$\ell \sim \frac{X(I+X)}{(I+2X)(X_m-X) \left[4 + \frac{X_m(I+X_m)}{X(I+X)} \right]}, \quad (5)$$

где $X_m = W_m/E_g$. Это выражение справедливо примерно от $X = 0,5$ до $X = I$. В этом интервале оно дает приблизительно квадратичную зависимость $\ell(W)$, (напомним, что $X = W/E_g$).

При $X > I$ закон дисперсии (I) перестает быть справедливым, так как он не отражает изменения знака второй производной дисперсионной кривой. Поэтому для последнего участка мы воспользовались законом дисперсии:

$$W = W_m - \frac{E_g}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{2\hbar^2 (K_m - K)^2}{E_g m^*}} - 1 \right] \quad (6)$$

который соответствует как бы "перевернутому" Кейновскому, где импульс отсчитывается от края зоны Бриллюэна. При таком законе дисперсии получается, что

$$\ell \sim \frac{\sqrt{X_m(I+X_m)} - \sqrt{(X_m-X)(I-X_m-X)}}{[I+2(X_m-X)]^2}. \quad (7)$$

Эта формула дает при $I \leq X \leq X_m$ (где она и справедлива) даже более резкую, чем квадратичная зависимость $\ell(W)$.

Таким образом, начиная по крайней мере с $\omega = 2$ эВ, а может быть и раньше, рассеяние на оптических фононах уменьшается с ростом энергии электрона ω настолько быстро, что длина его свободного пробега ℓ зависит от ω

квадратично. При $W < 0,4$ эВ преобладает рассеяние на заряженных примесях, что тоже приводит к квадратичной зависимости $\ell(W)$. При промежуточных энергиях эта зависимость менее резкая, но влияние рассеяния на заряженных примесях, по-видимому, остается заметным по крайней мере вплоть до $W = 1$ эВ, так что сверхлинейная зависимость $\ell(W)$ сохраняется почти на всем интервале значений W от 0 до W_m . Этим и объясняется, почему электролюминесценция кристаллов сульфида цинка наблюдается в столь слабых полях, в которых, согласно распространенной точке зрения, ее не должно быть. Одновременно это показывает, насколько осторожно следует применять выводы об электрон-фононном взаимодействии, полученные для электронов с энергиями, в несколько раз меньшими ширины зоны проводимости.

Литература

1. Ботоев А.Н., Львова Е.Ю., Фок М.В. - Учен. зап. Тартуского ун-та, вып. 632. Тарту, 1982, 3.
2. Давыдов В., Пмушкевич И. - ЖЭТФ, 1940, 10, 1043.
3. Narita S., Nagasaka K., J. Phys. Soc. Jap., 1965, 20, 1728.
4. Косяченко Л.А. Наст. сб., с.12.
5. Cogen M.L., Bergstrasser T.K. - Phys. Rev, 1967, 164, 1069.
6. Рашба Э.И.-ФТТ, 1959, 1, 407.

ELECTRON-PHONON INTERACTION IN HEXAGONAL
ZINC SULPHIDE

A. Botoyev, M. Fok

S u m m a r y

The mean free path of electrons l in the hexagonal crystals of wurzite type is calculated under the effect of the nonparabolic and anisotropic dispersion law, taking into account the limitation of wave vectors of phonons and electrons. The calculation is based on the band structure of zinc sulphide obtained in Ref. 5 (see Fig. 1). The dispersion laws given by formula (1) for the energies up to $\omega \leq E_g$ (Kane's dispersion law) and by formula (6) for the energy interval $E_g \leq \omega \leq \omega_m = 5,2$ eV for hexagonal ZnS are used. The values of l calculated according to the scheme of Ref. 2 are given by formulas (2) and (7) respectively. In the last case the dependence of l on ω is steeper than the square root one. The high values of l are available for the elevated directions only, e.g. the direction $\Lambda - \Gamma$ in hexagonal ZnS (perpendicular to the C-axis).

The fact that the excitation in hexagonal ZnS crystals in the direction perpendicular to the C-axis takes place at field strengths 10^3 V/cm only and no emission occurs when an electric field 100 times higher is applied to the crystal along the C-axis, gives experimental proof to the calculation.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ДИОДА ПРИ ОБРАТНОМ СМЕЩЕНИИ

Л. А. Косяченко

Приведены результаты исследования физических процессов, определяющих основные свойства излучения, сопровождающего протекание тока через обратносмещенный полупроводниковый диод. Характеристики электролюминесценции интерпретируются на основе представлений о горячих носителях заряда с учетом особенностей их возбуждения в диодной структуре.

К настоящему времени установлено, что для большинства исследованных полупроводников прохождение обратного тока через выпрямляющий контакт (р-п-переход, барьер Шоттки и т.п.) в предпробойной области вольтамперной характеристики сопровождается оптическим излучением. Свойства этого излучения, впервые детально описанного О.В. Лосевым еще в 1923 году, отличаются разнообразием. В одних случаях спектральные характеристики предпробойной электролюминесценции (ПЭЛ) и других видов люминесценции могут быть близкими (см., например, [1, 2]), в других — наблюдаются специфические особенности предпробойного излучения. В частности, излучения обратносмещенной диодной структуры в германии, кремнии, соединениях A_3B_5 , A_2B_6 и других материалах содержит кванты, энергия которых $\hbar\omega$ заметно превышает ширину запрещенной зоны полупроводника E_g (иногда в несколько раз). Другое характерное свойство ПЭЛ заключается в том, что и в области $\hbar\omega < E_g$ ее спектр также широкополосный [3, 4].

При интерпретации спектров предпробойного излучения сопоставление расчетных и экспериментальных кривых в большинстве работ производится в области $\hbar\omega > E_g$. Удастся объяснить анализируемые участки спектров, исходя из предположения о прямых (внутри- и межзонных) излучательных переходах горячих носителей [5], хотя использование модели тормозного излучения на заряженных примесях дает также удовлетворительные результаты [6]. Следует подчеркнуть, однако, что спектр регистрируемого излучения может сильно от-

личаться от возникающего в самом кристалле из-за поглощения в его объеме. Поскольку при межзонных переходах коэффициент поглощения очень быстро достигает значений $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$, эффекты самопоглощения в области $\hbar\omega > E_g$ существенны даже в случае р-п- переходов с малой глубиной залегания. К тому же, вполне реально, что кванты разной энергии рождаются в разных сечениях образца. Нельзя игнорировать и неравномерность спектра оптического отражения от поверхности кристалла. С этой точки зрения более корректным является анализ ПЭД в области $\hbar\omega < E_g$, где полупроводник может быть достаточно прозрачным, а отражение — однородным. Эта спектральная область для полупроводников с малой E_g относительно узкая, что затрудняет количественное сопоставление экспериментальных кривых с теоретическими. С подобными трудностями сталкиваются и в случае широкозонных полупроводников: из-за ограничений, обусловленных спектральной чувствительностью используемых фотоэлектронных умножителей, результаты обычно приводятся для $\hbar\omega > 1,2-1,4 \text{ эВ}$.

Таким образом, имеющиеся в литературе данные не дают полной ясности в вопросе о спектральном распределении излучения обратносмещенного диода, которое является основной характеристикой излучающего диода, как и любого другого источника света. Зная спектр излучения, можно рассчитать интегральную мощность излучения, а значит, квантовую и энергетическую эффективность электролюминесценции. Зависимости спектра излучения от условий возбуждения с учетом электрических свойств диода позволяют описать зависимости интенсивности и квантового выхода от напряжения, тока, температуры и др.

Результаты экспериментального исследования спектров излучения

Исследования обратносмещенных диодов на основе полупроводниковых соединений A_2B_6 (ZnS , $ZnSe$, $CdTe$), A_3B_5 (GaP , $GaAs$), карбида кремния различных политипов в расширенном спектральном диапазоне $0,5 + 5,0 \text{ эВ}$ [4, 7 - 9] показали, что спектры их ПЭД охватывают гораздо больший интервал энергии квантов по сравнению с другими видами электролюминесценции, в частности, инжекционной, порошкообразных люминофоров и т.п. В коротковолновой области спектр ПЭД диода довольно резко спадает при энергии фотонов больше

E_g материала диода, а в длинноволновой области заходит вплоть до $\hbar\omega \approx 0,5$ эВ, причем спектральная плотность квантов в ИК- области может возрастать, как это наблюдается для р-п-переходов в CdTe, GaAs и некоторых других случаях. Спектр излучения поверхностно-барьерного диода в общих чертах повторяет спектр ПЭЛ р-п-перехода для того же материала. Проведенные измерения показывают, что различия в спектрах р-п-перехода и поверхностно-барьерного диода не большие, чем для разных экземпляров диодов одного и того же типа. Сопоставление спектров ПЭЛ и оптического пропускания монокристалла, на котором изготовлен диод, показывает, что спектральное распределение вышедшего из образца излучения может сильно отличаться от того, каким оно возбуждается в самом кристалле, не только при $\hbar\omega > E_g$, но и в области $\hbar\omega < E_g$ [8]. Последнее обусловлено поглощением излучения примесями и свободными носителями (для светодиодов используются достаточно сильнолегированные материалы). Ес-

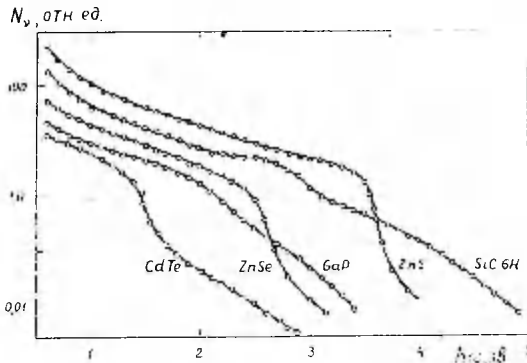


Рис. 1. Спектры предпробойного излучения поверхностно-барьерных диодов на основе ряда полупроводников, снятые через прозрачный контакт к поверхности кристалла. Температура комнатная.

Fig. 1. The spectra of pre-breakdown emission of several semiconductor diodes with surface barriers registered through the transparent contact to the crystal surface. Room temperature.

ли монокристаллы однородно прозрачный, структура в спектрах ПЭД в области $\hbar\omega < E_g$ исчезает, кривые становятся плавными, а спад в ИК-области, наблюдаемый в случае сильнолегированных материалов, вообще отсутствует.

Из сказанного следует, что наиболее удобными для исследования спектров ПЭД являются поверхностно-барьерные диоды с прозрачным для излучения электродом, через который оно и регистрируется (например, низкоомная двуокись олова или тонкий слой золота). Действительно в этом случае толщина слоя полупроводника, через который выводится излучение, минимальна, а прозрачность электрода может быть достаточно высокой и однородной. Из электрода происходит туннелирование электронов в барьерную область кристалла. Поскольку переходы совершаются с уровней, близких к уровню Ферми (в металле или SnO_2 п-типа проводимости), то наличие запрещенной зоны в SnO_2 не может заметно повлиять на происходящие в диоде процессы, т.е. двуокись олова по существу выступает только как проводящий инжектирующий электрод.

На рис.1 приведены снятые через прозрачный электрод спектры обратносмещенных поверхностно-барьерных диодов, построенные в координатах "спектральная плотность фотонов - энергия фотона". Полученные для разных диодов зависимости $N_{\nu} = N_{\nu}(\hbar\omega)$ при условиях, когда эффекты самопоглощения сведены к минимуму, обнаруживают, как видно, весьма общие черты. Во всех случаях спектр представляет собой достаточно монотонную, возрастающую в длинноволновой области, зависимость, охватывающую широкий диапазон энергии фотонов. Спектр ПЭД простирается также и в область $\hbar\omega > E_g$: для полупроводников с непрямыми переходами между экстремальными точками валентной зоны и зоны проводимости (GaP и SiC) - достаточно далеко, а с прямыми (CdTe , ZnSe и ZnS) - интенсивность излучения резко спадает, так как даже тонкий слой полупроводника в этом случае сильно поглощает излучение. Обнаруженные закономерности в спектрах ПЭД наблюдаются и для диодов на других полупроводниках, в частности, для серийно выпускаемых светодиодов на основе GaAs , $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ и $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ (рис.2), если поглощение в области $0,5 < \hbar\omega < E_g$ несущественно.

Монотонно возрастающее в длинноволновую область широкополосное излучение с учетом самопоглощения не зависит от концентрации и конкретного состава примесей в кристалле. Оно малочувствительно к изменению температуры образца. Исключение

составляет область энергии фотонов, примыкающая к $\hbar\omega = E_{g0}$ (когда излучение регистрируется сквозь кристалл). При понижении температуры резкий спад интенсивности в этой области смещается в коротковолновую область. Это происходит из-за увеличения ширины запрещенной зоны полупроводника, т.е. влияние температуры на спектр и квантовую эффективность излучения – косвенное. Не изменяется спектральный ход предпробойного излучения и при изменении в широких пределах тока через диод.

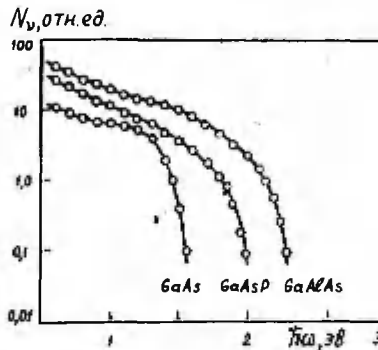


Рис. 2. Спектры предпробойного излучения p-n-переходов при комнатной температуре.

Fig. 2. The spectra of pre-breakdown emission of p-n junctions at room temperature.

Совокупность экспериментальных данных и их анализ указывает на то, что всегда присутствующий в ПЭД полупроводникового диода компонент – широкополосное бесструктурное излучение – обусловлено внутризонными непрямыми излучательными переходами высокоэнергетических носителей, а другие возможные механизмы, приводящие к возникновению свечения, являются сопутствующими по отношению к внутризонному, т.е. развиваются на его фоне. Разогрев носителей приводит, в частности, к ударной ионизации атомов кристаллической решетки или глубоких примесей, что, в свою очередь может привести к возникновению характерных рекомбинационных полос.

Особенность в спектре на рис.1 для гексагонального карбида кремния 6H политипа имеет именно такую природу и исчезает при высоких температурах в результате тушения полос с максимумом вблизи 2,5 эВ [8]. Наглядны результаты, полученные для CdTe-диода и представленные на рис.3: при комнатных температурах спектр ПЭИ представляет собой монотонную зависимость, но при снижении температуры на ее фо-

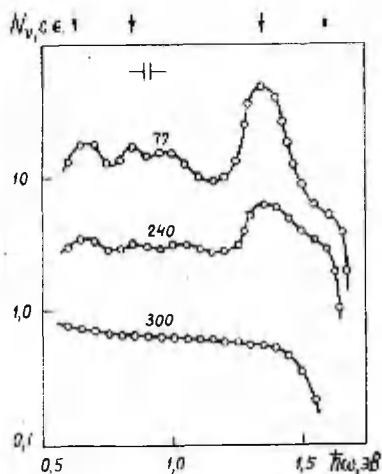


Рис. 3. Спектры предпробойного излучения теллурида кадмия при разных температурах (указаны в К). Стрелками отмечено положение наблюдаемых полос инжекционного излучения при 77 К.

Fig. 3. The spectra of pre-breakdown emission of cadmium telluride at various temperatures (in K, as shown). The arrows mark the position of injection emission bands observed at 77K.

не проявляется структура, причем положение возникающих полос и их температурная зависимость аналогична поведению соответствующих полос инжекционного излучения того же диода. Так же изменяется спектр излучения арсенидгаллиевых и фосфидгаллиевых р-п-переходов. Правда, структура в спектрах ПЭИ

таких диодов при 77 К проявляется слабо, однако при температуре жидкого гелия рекомбинационное излучение становится доминирующим. Для диодов CaTe , GaAs и др. с высокой квантовой эффективностью инжекционной электролюминесценции структура в спектрах предпробойного излучения может наблюдаться и при комнатных температурах. Полученные результаты, таким образом, согласуются с сообщениями ряда авторов об идентичности или сходстве спектров инжекционного и предпробойного излучения диодов некоторых типов [1, 2, 10-12].

Установленные закономерности спектрального распределения ПЭЛ на гервый взгляд не согласуются с описанными в литературе электролюминесцентными свойствами нитрида галлия (см., например, [13]). При обеих полярностях возбуждающего напряжения спектр излучения GaN -диода представлен полосою колоколообразной формы. Исследования при температуре ниже комнатной не позволяют уловить качественные отличия в свойствах электролюминесценции при прямом и обратном включении. Однако такие отличия обнаруживаются при высоких температурах или снижении напряжения до предельно низких значений [14], когда при прямом смещении интенсивности полос монотонно падают, а при обратном — полосы, доминирующие при комнатных и более низких температурах, "вырождаются" в широкополосное бесструктурное излучение. При обратном смещении GaN -диода, следовательно, протекают такие же процессы, как и в диодах на других материалах. Отличие состоит в том, что в случае, например, теллурида кадмия при комнатных и более высоких температурах наблюдается только широкополосное излучение, а рекомбинационные полосы появляются при низких температурах, т.е. нитрид галлия является высокотемпературным люминофором.

Существенные особенности наблюдаются в ПЭЛ диодов на основе карбида кремния кубической модификации: в спектре излучения имеется интенсивная полоса с максимумом 3.1 эВ, обнаруженная в [15] и объясненная излучательными переходами высокоэнергетических электронов между двумя зонами проводимости в точке X зоны Бриллюэна. Наши измерения, однако, показали, что эта полоса расположена на монотонно спадающем коротковолновом хвосте широкополосного излучения [8]. Это позволяет рассматривать ее как специфическую особенность ПЭЛ β -SiC, накладывающуюся на всегда присутствующее широкополосное излучение.

Итак, широкополосное монотонноспадающее в коротковол -

новую область спектра излучение — наиболее специфический для предпробойной электролюминесценции компонент излучения и его физическая интерпретация является первоочередной задачей.

Особенности поведения горячих носителей в обратносмещенном диоде

В диоде, излучающем при обратном смещении, сильное электрическое поле действует только в самом р-п-переходе, слое Шоттки и т.п., а в остальной части кристалла его напряженность пренебрежимо мала. Область локализации поля при этом оказывается узкой — в практически важных случаях 10^{-6} — 10^{-5} см и, по крайней мере, не больше 10^{-4} см. Это позволяет при указанных напряжениях создавать в переходе сильное электрическое поле — более 10^6 В/см. Такие поля практически недостижимы в однородных и протяженных образцах. Именно локализация поля обрывает электронную лавину и не дает развиваться неустойчивости, приводящей к пробое.

Столь сильное электрическое поле и его пространственная локализация делают своеобразным поведение носителей заряда в обратносмещенном диоде. Попав в область пространственного заряда надбарьерным или туннельным путем, носитель ускоряется полем, причем на одной длине свободного пробега получает от поля больше энергии, чем отдает при рассеянии. При больших энергиях, кроме того, индикатриса рассеяния при взаимодействии как с заряженными примесями, так и акустическими и оптическими фононами, представляет собой фигуру, вытянутую вдоль первоначального направления движения носителя [16]. Следовательно, двигаясь в основном параллельно полю, носитель быстро достигает значительной энергии. При этом возможны две качественно отличающиеся картины происходящих процессов. Если область сильного поля настолько узка, что ударная ионизация в ней не происходит, носитель, пройдя ее, получает энергию примерно равную eV (e — заряд электрона, V — приложенное напряжение) и входит в нейтральную часть кристалла высокоэнергетическим. Затем он постепенно теряет энергию и становится в конце-концов равновесным. В другом предельном случае, т.е. для диодов с широкой областью пространственного заряда, носители производят в барьере множество ударных ионизаций и попадают в

нейтральную часть кристалла, не обладая значительной кинетической энергией. Возникшие неравновесные электроны и дырки в принципе могут привести к люминесцентному излучению, хотя и с низкой эффективностью, так как носители противоположного знака двигаются в барьерной области в противоположных направлениях, а далее попадают в области кристалла, где являются основными. Если же в нейтральной части кристалла появляется неосновной носитель, то люминесцентное излучение будет таким же, как и при фото-, катодо- или другим способом возбуждения. Таким образом, для объяснения наблюдаемого бесструктурного широкополосного излучения остается допустить, что оно обусловлено внутризонными переходами высокоэнергетических носителей. При этом неважно, в какой точке кристалла совершается излучательный переход. Важно время пребывания носителя с данной энергией E , т. е. для расчета спектра внутризонного излучения нужно знать $t_1(E) = |dt/dE|$ - величину, пропорциональную вероятности обнаружить носитель с энергией E .

Сначала рассмотрим практически важный случай низковольтного диода с узкой областью пространственного заряда.

В соответствии с изложенным, будем считать, что зависимость $t_1 = t_1(E)$ всецело определяется действием электрического поля, напряженность которого в слое Шоттки или резком р-п-переходе является линейной функцией координаты. Кинетическая энергия в каждом сечении барьера зависит от уровня энергии E_0 , на котором электрон попадает в зону проводимости в области сильного поля. Будем эту энергию отсчитывать от дна зоны проводимости в глубине полупроводника ($E_0 \approx |eV|$ для туннельного механизма введения носителей в барьер и $E_0 \approx \varphi_0 - eV$ - для надбарьерного, где φ_0 - высота барьера). Легко получить для рассматриваемого случая

$$t_1(E, E_0) = \frac{d_1}{2} \sqrt{\frac{m}{2}} / \sqrt{E(E_0 - E)}, \quad (I)$$

где $d_1 = d/\sqrt{\varphi_0 - eV}$, $d = \sqrt{2\epsilon\epsilon_0(\varphi_0 - eV)/e^2(N_d - N_a)}$ ширина перехода, ϵ_0 и ϵ - диэлектрическая и электрическая постоянные, $N_d - N_a$ - концентрация нескомпенсированных доноров.

Поскольку в узкой барьерной области потерями энергии в первом приближении можно пренебречь, то на границе с нейтральной частью кристалла электрон остается на том же уровне энергии, как и в момент попадания в зону прово-

димости, т.е. кинетическая энергия электронов будет сгруппирована возле энергии $E \approx |eV|$ при туннельном вводимом токе и $E \approx \varphi_0 - eV$ - при надбарьерном. Будем считать, что в процессе дальнейшего торможения влиянием излучательных переходов на функцию $t_1(E)$ можно пренебречь, т.к. квантовый выход внутрizonного излучения мал. Доминирующим механизмом энергетических потерь, а значит и процессом, формирующим ход $t_1(E)$ будем считать торможение оптическими фононами.

Время между столкновениями носителя с оптическим фононом (при $E > \hbar\omega_0$) равно [17]

$$\tau = \varepsilon^* n_E \sqrt{\frac{m}{2}} E^{\frac{1}{2}} / kT, \quad (2)$$

где $\varepsilon^* = \varepsilon_{ст} \varepsilon / (\varepsilon_{ст} - \varepsilon)$, $\varepsilon_{ст}$ и ε - статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемости, $r_E = 4\pi \varepsilon_0 \hbar^2 / e^2 m$ - радиус боровской орбиты. Средняя потеря энергии, приходящаяся на одно столкновение с оптическим фононом, равна $\hbar\omega_0 / (2N_q + 1)$, где $N_q = [\exp(\hbar\omega_0 / kT) - 1]^{-1}$. Учитывая, что при $kT > \hbar\omega_0$, $2N_q + 1 \approx 2kT / \hbar\omega_0$, получаем

$$\frac{dE}{dT} = - \frac{\hbar\omega_0}{(2N_q + 1)\tau} = - \frac{(\hbar\omega_0)^2}{\sqrt{2m} \varepsilon^* n_E} E^{-\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

Если же $kT < \hbar\omega_0$, то $2N_q + 1 \approx 1$, но и выражение для τ при рассеянии высокоэнергетических носителей ($E > \hbar\omega_0$) изменится. Можно показать [16], что при этом в (2) нужно заменить kT на $\hbar\omega_0$, так что и в этом случае формула (3) остается справедливой.

Итак

$$t_1(E) = |dt/dE| = E^{\frac{1}{2}} / v_0, \quad (4)$$

$$v_0 = \frac{(\hbar\omega_0)^2}{\sqrt{2m} \varepsilon^* n_E}. \quad (5)$$

Время торможения t_T рассчитаем, интегрируя (4) по E от $E_{нач}$ до значения E_T , равного средней тепловой энергии. Полагая $\varepsilon^* = 100$, $\hbar\omega_0 = 0,05$ эВ, $n_E = 2 \cdot 10^{-8}$ см,

$E_{нач} = 1$ эВ, а также пренебрегая E_T по сравнению с $E_{нач}$, получаем $t_T = 10^{-10}$ с. Можно показать, что время прохождения носителем области сильного поля равно $\pi d_1 \sqrt{m/2}/4$, т.е. не зависит от приложенного напряжения (одновременно с увеличением V расширяется и барьер), а также от энергии E_0 . Что же касается абсолютного значения времени прохождения носителем барьера, то для достаточно сильно легированных полупроводников оно составляет 10^{-14} + 10^{-13} с, что на несколько порядков меньше найденного времени торможения. Из этого следует, что носитель находится в высокоэнергетическом состоянии гораздо больше времени вне перехода, чем в самом переходе, т.е. можно считать, что внутризонное излучение низковольтного диода формируется вне области сильного поля.

Следует иметь ввиду, что высокоэнергетический носитель взаимодействует с фононами в широком интервале изменения волнового вектора, а не только с длинноволновыми колебаниями, как это имеет место при рассеянии электронов и дырок, имеющих энергию порядка средней тепловой. Это приводит к тому [16], что при больших энергиях потери, происходящие на одно столкновение с акустическим фононом, оказываются близкими к его максимальной энергии $\hbar \omega_a^{max}$, т.е. приближается к $\hbar \omega_0$. Одновременно, мощность потерь энергии на акустических фононах зависит от E так же, как и на полярных оптических колебаниях. Математически это учитывается тем, что в выражении (4) величина γ_0 заменяется суммой

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_a \quad (6)$$

причем, как показывает расчет [16],

$$\gamma_a = \frac{\sqrt{2m} E_1^2 q_0^4}{32 \pi \rho}, \quad (7)$$

где E_1 - константа деформационного потенциала, ρ - плотность вещества, q_0 - максимальное значение волнового вектора фонона.

Еще одно слагаемое γ_{ee}^t в правой части (6) появляется, если учесть межэлектронные столкновения:

$$\gamma_{ee}^t = \frac{e^4 n}{8 \pi \epsilon_0^2 \epsilon^2 \sqrt{m/2}}, \quad (8)$$

где n - концентрация электронов. Заметим, что V_{ee} сравнимо с V_0 при $n \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т.е. при достаточно большой, но вполне реальной концентрации основных носителей.

Рассмотрим теперь другой предельный (по отношению к рассматриваемому) случай - настолько широкий переход, что в каждом его сечении функция распределения носителей по энергиям такая же, как в однородном кристалле при той же напряженности электрического поля. При таких условиях носители, пройдя переход, попадают в нейтральную область кристалла практически равновесными, а их наибольший разогрев (а значит и возбуждение излучения) происходит в области перехода, где напряженность поля максимальна (больше 10^6 В/см). В таком поле основным процессом, ограничивающим непрерывное нарастание кинетической энергии носителя, в рамках однодлинной модели является ударная ионизация. Другими словами, перемещение носителя в области сильного поля широкого перехода можно представить, как периодически повторяющийся процесс ускорения под действием поля (практически без потерь энергии при рассеивании на фононах), завершающийся существенной потерей энергии в результате ионизационного столкновения.

В ступенчатой несимметричной диодной структуре распределение времени пребывания носителя по энергиям дается формулой (I), причем величина E ограничена пороговой энергией ударной ионизации. Чтобы вызвать предпробойное свечение диода с широким переходом, необходимо приложить к нему достаточно высокое напряжение, так что $E_0 \approx |eV|$ можно считать намного превышающим E , т.е. в самом грубом приближении

$$t_1(E) \sim E^{-\frac{1}{2}}. \quad (9)$$

Полученное распределение носителей по энергиям, имеющее необычный вид, не противоречит, однако, результатам теоретических расчетов на основе кинетического уравнения. Действительно, согласно работам Л.В.Келдыша [18, 19], при $e\mathcal{E}l \gg \hbar\omega_0$ (l - длина свободного пробега), что справедливо в рассматриваемом случае, показатель экспоненты в выражении для функции распределения как легко видеть, равен

$$3 \frac{v_a}{v_0} \cdot \frac{\hbar\omega_0 E}{(e\mathcal{E}l)^2} \text{th}\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right) \approx \frac{\hbar\omega_0}{e\mathcal{E}l_a} \cdot \frac{E}{e\mathcal{E}l_0}, \quad (10)$$

где l_a и l_o - средние длины между столкновениями с акустическими и оптическими фононами. Из (10) следует, что функция распределения при больших полях - слабая, опадающая при увеличении \mathcal{E} зависимость, что и не противоречит (9).

Механизм возбуждения широкополосного излучения горячих носителей

Для описания ПЭЛ светодиода необходимо, кроме найденных функций $t_i(E)$, знать время излучательного внутризонного перехода. Это время найдем, рассматривая такой переход, как процесс, обратный поглощению кванта света свободным носителем тока. Согласно принципу детального равновесия число переходов с уровня E_k на вышерасположенный уровень E под действием планковского излучения $\rho_{пл}(\hbar\omega) = n_o^2 (\hbar\omega)^2 / \pi^2 c^2 \hbar^3 [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]$ в термодинамически равновесном состоянии равно числу обратных переходов. Это позволяет записать равенство

$$\rho_{пл}(\hbar\omega) \frac{c}{n_o} \sigma_{погл} \rho_{c,v}(E_k) f(E_k) = \frac{\rho_{c,v}(E) f(E)}{\tau_v(E, \hbar\omega)} \quad (II)$$

где $\rho_{c,v}$ - плотность состояний в свободной или валентной зоне, $f(E)$ и $f(E_k)$ - равновесные функции распределения, c - скорость света в вакууме, n_o - коэффициент преломления света, $\sigma_{погл}$ - сечение поглощения фотона свободным носителем, $\tau_v(E, \hbar\omega)$ - интересующее нас время перехода электрона с энергией E с излучением фотона $\hbar\omega = E - E_k$. Для параболической зоны $\rho_{c,v}(E_k) \sim \sqrt{E_k}$, $\rho_{c,v}(E) \sim \sqrt{E}$.

Пренебрегая единицами по сравнению с экспонентами в формуле Планка и функциях распределения $f(E_k)$ и $f(E)$, получаем

$$\tau_v(E, \hbar\omega) = \frac{n_o (\hbar\omega)^2}{\pi^2 c^2 \hbar^3} \left(1 - \frac{\hbar\omega}{E}\right)^{\frac{1}{2}} \sigma_{погл} \quad (I2)$$

Внутризонные излучательные переходы могут быть как прямыми, так и непрямыми, чему соответствуют различные выражения для $\sigma_{погл}$ в (I2). Прямые переходы совершаются между различными подзонами и поэтому спектральный состав возникающего в этом случае излучения должен существенно отражать

энергетическую структуру зон разрешенных состояний. В настоящей работе поставлена цель объяснить всегда наблюдаемое бесструктурное широкополосное излучение диода, которое естественно связать с непрямыми внутризонными переходами. (Результаты измерений на SiC и GaP поверхностно-барьерных диодах показывают, что спектральное распределение широкополосного излучения в той области, где не существенны эффекты самопоглощения, практически не зависит от того, какой материал, n- или p- типа, использован для изготовления диода).

В соответствии с законом сохранения импульса, прямые внутризонные излучательные переходы невозможны без взаимодействия с колебаниями кристаллической решетки или примесями (дефектами). В работах [20-22] показано, что се-

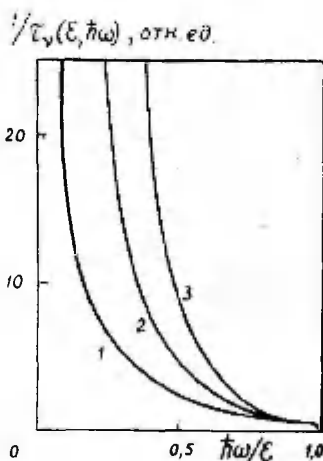


Рис. 4. Вероятность внутризонного непрямого излучательного перехода электрона при взаимодействии с акустическими (1), оптическими (2) фононами и ионизированными примесями (3).

Fig. 4. The probability of innerband nondirect radiative transition of an electron at its interaction with acoustic (1) or optical (2) phonons and with the ionized impurities (3).

чение поглощения кванта света свободным носителем при прямом переходе может быть в общем случае представлено в виде

$$\delta_{\text{погл}} = \frac{\delta_{\text{погл}}^0}{(\hbar\omega)^\nu} \left(1 + \frac{E_k}{\hbar\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + 2 \frac{E_k}{\hbar\omega}\right), \quad (13)$$

где $\delta_{\text{погл}}^0$ - величина, не зависящая от E_k и $\hbar\omega$, а ν принимает значение $7/2$, $5/2$ и $3/2$ в зависимости от того, какой механизм взаимодействия имеет место - с заряженными примесями, оптическими или акустическими фононами. Обычно при вычислении наблюдаемого на опыте $\delta_{\text{погл}}$ в (13) производится усреднение по всем возможным E_k . Для невырожденного полупроводника основная часть носителей имеет энергии $\approx kT$, т.е. $\delta_{\text{погл}} = \delta_{\text{погл}}^0 / (\hbar\omega)^\nu$, т.к. $E_k \ll \hbar\omega$. Для задачи, рассматриваемой в настоящей работе, множители с $E_k/\hbar\omega$ необходимо сохранить, поскольку E_k могут быть большими.

На рис. 4 построены зависимости $\tau_{\nu}^{-1}(E, \hbar\omega)$ (точнее частотнозависимые множители, входящие в $\tau_{\nu}^{-1}(E, \hbar\omega)$, от $\hbar\omega/E$), рассчитанные по формуле (12) с использованием (13) при трех указанных выше значениях ν . Видно, как быстро возрастает (при прочих равных условиях) число излучаемых фотонов по мере уменьшения $\hbar\omega/E$, причем доля низкоэнергетических квантов в случае взаимодействия с оптическими фононами больше, чем с акустическими, и еще больше при рассеянии ионизированными примесями.

Используя полученные формулы для $t_1(E)$, $\tau_{\nu}^{-1}(E, \hbar\omega)$ и $\delta_{\text{погл}}$, можно записать выражение для спектрального распределения внутреннего квантового выхода излучения, обусловленного внутрizonными непрямыми переходами:

$$\begin{aligned} N_{\nu}(\hbar\omega) &= \int_{\hbar\omega}^{E_{\text{max}}} t_1(E) \tau_{\nu}^{-1}(E, \hbar\omega) dE = \\ &= N_{\nu 0}(\hbar\omega)^{2-\nu} \int_{\hbar\omega}^{E_{\text{max}}} E^{\frac{1}{2}} \left(\frac{E}{\hbar\omega} - 1\right)^{\frac{1}{2}} \left(2 \frac{E}{\hbar\omega} - 1\right) dE = \\ &= \frac{2}{3} N_{\nu 0}(\hbar\omega)^{\frac{1}{2}-\nu} (E_{\text{max}}^2 - \hbar\omega E_{\text{max}})^{\frac{3}{2}}, \quad (14) \end{aligned}$$

где $N_{v0} = n^2 \sqrt{2m} \delta_{\text{пор}}^0 \varepsilon^* v_B / \pi^2 c^2 \hbar^3 (\hbar\omega_0)^2$. Нижний предел интегрирования выбран равным $\hbar\omega$, так как кванты с энергией $\hbar\omega$ могут возникать только при $E > \hbar\omega$. Верхний предел интегрирования, строго говоря, соответствует максимальной энергии, при которой подинтегральная функция сколько-нибудь отлична от нуля. Если, однако, как это обычно бывает, $|eV|$ больше пороговой энергии ударной ионизации $E_{\text{пор}}$ функция $t_n(E)$ резко уменьшается, как только энергия носителя превысит $E_{\text{пор}}$. Поэтому в качестве верхнего интегрирования в (8) можно взять $E_{\text{пор}}$, величина которого определяется E_g и соотношением эффективных масс электронов и дырок: $E_{\text{пор}} = E_g (2m_n + m_p) / (m_n + m_p)$.

Результаты расчета $N_v(\hbar\omega)$ при трех обсуждаемых механизмах рассеяния представлены на рис.5. Теллурид кадмия

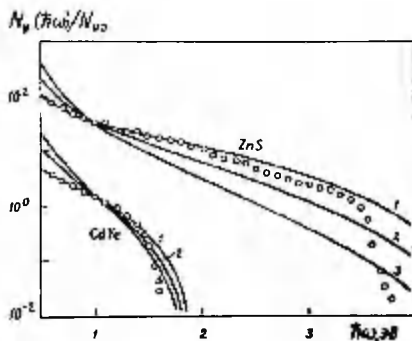


Рис. 5. Расчетные спектральные зависимости внутризонного излучения для сульфида цинка и теллурида кадмия при взаимодействии с акустическими (1), оптическими (2) фононами и заряженными примесями (3). Круги - данные эксперимента.

Fig. 5. The calculated innerband emission spectra for zinc sulphide and cadmium telluride at interaction with acoustic (1) or optical (2) phonons and with the ionized impurities (3). The circles - experimental data.

и сульфид цинка выбраны из тех соображений, что эти соединения представляют собой наиболее узкозонный и наиболее широкозонный из исследуемых полупроводников и, кроме того, в измеренных спектрах предпробойного излучения этих материалов не наблюдается заметных особенностей, связанных с прямыми переходами, рекомбинационным излучением, интенсивными полосами поглощения при $0,5 \text{ эВ} \approx \hbar\omega \approx E_g$. Для удобства сопоставления данные измерений "слиты" с расчетными при $\hbar\omega = 1 \text{ эВ}$. Из рисунка видно, что выражение (14) в общих чертах правильно описывает наблюдаемые спектры в широком интервале энергии квантов. Экспериментальные зависимости, правда, резко обрываются не при $\hbar\omega \approx E_{\text{пор}}$, а при меньших энергиях $\hbar\omega \approx E_g$, что естественно объясняется собственным поглощением материалом диода. Видно также, что опытные данные наилучшим образом укладываются на расчетную зависимость, если предположить взаимодействие с акустическими колебаниями решетки. Последнее противоречит результатам работы [6], в которой обосновывается применимость к предпробойному излучению механизма внутризонных переходов, происходящих при взаимодействии с кулоновским полем ионов примеси, но, с другой стороны, согласуется со следующими соображениями. Рассеяние примесями в сильно легированном кристалле может происходить довольно часто, однако нужно иметь в виду, что излучательный внутризонный непрямой переход сопровождается большой потерей кинетической энергии, а значит и значительным изменением импульса носителя (импульсом фотона можно пренебречь). Между тем, при столкновении с примесью массой M и изменении направления движения на угол Θ , величина импульса электрона p изменяется по величине незначительно: $\Delta p = p \frac{m}{M} (1 - \cos \Theta)$. Следовательно, при излучении кванта света, сравнимого по энергии с энергией электрона, последний должен резко изменить направление своего движения, что является маловероятным процессом, так как индикатриса рассеяния высокоэнергетического электрона заряженным центром сильно вытянута по направлению налетающего носителя [16]. В качестве второго возражения служит тот факт, что эффективность такого излучения должна возрастать при увеличении концентрации примесей в кристалле, а это не отмечено ни в одном литературном источнике и не зарегистрировано нами. Отметим также, что сопоставление с экспериментом в [6] сделано для кремния при $\hbar\omega > E_g$; в области $\hbar\omega < E_g$ данные измерений не использовались.

Приведенные выше результаты не согласуются также и с моделью прямых излучательных переходов горячих дырок, принятой в [3]. Такая модель предполагает, согласно [3], наличие максимума в спектральном распределении энергии излучения при $\hbar\omega \approx 0,8 \cdot E_g$, которого мы не наблюдали ни на одном из образцов. Спектр излучения фосфида галлия в [3] приведен для области $\hbar\omega \geq 1,4$ эВ, а максимум поκειται всего на нескольких точках. Кроме того, при расчете спектра непрямых переходов, которые также анализируются в [3], допущена ошибка - в выражении для вероятности излучательного перехода вместо энергии конечного состояния носителя E_k взята его начальная энергия $E = E_k + \hbar\omega$.

Рассмотрим теперь спектральное распределение ПЭД высоковольтного диода, когда излучение формируется в самой области сильного поля. В этом случае для распределения $t_s(E)$

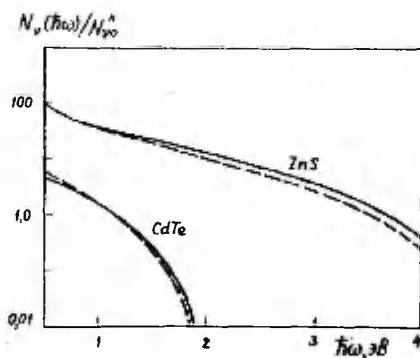


Рис. 6. Снормированные при $\hbar\omega = 1$ эВ спектры внутризонного излучения, формируемого в приборьерной области кристалла (сплошные линии) и в самом переходе (штриховые).

Fig. 6. Normalized at $\hbar\omega = 1$ eV spectra of innerband emission formed in the barrier region of the crystal (full lines) and in the junction directly (dashed lines).

следует взять зависимость вида (9), а для времени излучательного внутризонного перехода - выражение (12). Тогда при допущении о взаимодействии с акустическими фононами

$$N_{\nu}(\hbar\omega) = N'_{\nu 0} \int_{\hbar\omega}^{E_{\max}} \left(1 - \frac{\hbar\omega}{E}\right)^{\frac{1}{2}} \left(2 \frac{E}{\hbar\omega} - 1\right) dE, \quad (15)$$

где $N'_{\nu 0}$ - величина, аналогичная $N_{\nu 0}$ в (14) и определяемая параметрами полупроводника. После интегрирования (15) получаем

$$N_{\nu}(\hbar\omega) = N'_{\nu 0} \left[\sqrt{E_{\max}^2 - \hbar\omega E_{\max}} \left(\frac{E_{\max}}{\hbar\omega} - \frac{3}{2} \right) + \frac{\sqrt{\hbar\omega}}{2} \ln \left(\sqrt{\frac{E_{\max}}{\hbar\omega}} + \sqrt{\frac{E_{\max}}{\hbar\omega} - 1} \right) \right]. \quad (16)$$

Результаты расчета $N_{\nu}(\hbar\omega)$ по формуле (16) для сульфида цинка и теллурида кадмия (разные значения E_{\max}) представлены на рис. 6. штриховыми линиями. Там же построены зависимости $N_{\nu}(\hbar\omega)$ из предположения, что излучение формируется в приборьерной области кристалла, т.е. описываемые формулой (14). Из сравнения, что удобно делать, снормировав соответствующие кривые при $\hbar\omega = 1$ эВ, следует, что спектральные зависимости в двух предельных случаях - при допущении, что излучение формируется в самой области или вне области сильного поля, - отличаются мало. Это объясняет установленный факт, что на опыте практически не удается обнаружить различие между спектрами ПЭЛ диодов с различными пробивными напряжениями. В соответствии с изложенным, это обусловлено тем, что зависимости $t_1(E) \sim E^{\frac{1}{2}}$ и $t_1(E) \sim E^{-\frac{1}{2}}$ являются слабыми функциями энергии по сравнению с $\tau_{\nu} = \tau_{\nu}(E, \hbar\omega)$ и, кроме того, стоят под интегралами в выражениях (14) и (15).

Предложенная в настоящей работе модель правильно объясняет и другие характеристики обратносмещенного диода. Используя (14), несложно рассчитать внутренний квантовый выход излучения

$$\eta_{\text{int}} = \int_{\hbar\omega_{\min}}^{\hbar\omega_{\max}} N_{\nu}(\hbar\omega) d(\hbar\omega). \quad (17)$$

Результаты интегрирования при разумных значениях параметров, входящих в формулу для N_{vo} , представлены на рис. 7 и дают значение $\eta_{int} = 10^{-3} + 10^{-1}$ для полупроводника с $E_g = 2-3$ эВ и спектрального диапазона $\hbar\omega \geq 0,5$ эВ, в то время как максимальное значение η_{int} , достигнутое на опыте для ZnS и ZnSe диодов, составляет несколько процентов (это противоречит распространенной точке зрения о чрезвычайно низкой эффективности ПЭД полупроводникового диода). Выражение для $N_{vo}(\hbar\omega)$ в записи (14) указывает на то, что квантовый выход излучения не зависит

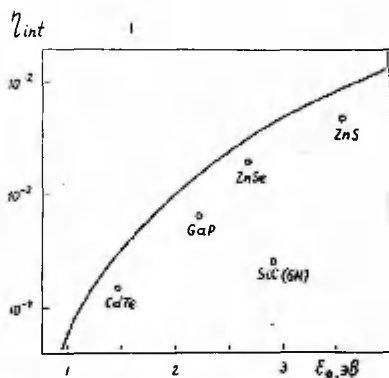


Рис. 7..Внутренний квантовый выход обратносмещенного диода в зависимости от ширины запрещенной зоны полупроводника. Сплошная линия - расчет, точки - достигнутые на опыте наибольшие значения квантовой эффективности.

Fig. 7. The internal quantum yield of a reverse biased diode depending on the forbidden band width of semiconductor. The full line - calculated; points - the maximum quantum yield achieved experimentally.

от тока через диод, а значит и от приложенного напряжения. Если однако напряжение настолько низкое, что $|eV| < E_{\text{пор}}$, при туннельном механизме вводимого в барьер тока или $\varphi_0 - eV < E_{\text{пор}}$ - при надбарьерном, в качестве верхнего предела интегрирования в (14) нужно использовать соответственно меньшую величину. При таких V расчетная квантовая эффективность излучения падает при уменьшении напряжения и тока. Такие закономерности, действительно, наблюдаются для диодов всех типов: при малых напряжениях квантовый выход ПЭЛ растет, а при больших - перестает зависеть от уровня возбуждения. Из (14) не следует явная зависимость характеристик ПЭЛ от температуры, что согласуется со всегда наблюдаемой высокой температурной стабильностью излучения, по крайней мере при больших плотностях тока через диод. Малое время термализации высокоэнергетического носителя объясняет высокое быстродействие происходящих в обратносмещенном диоде процессов. Отметим, наконец, что согласно используемой модели основные свойства внутризонного предпробойного излучения диода определяются фундаментальными характеристиками полупроводника - шириной запрещенной зоны, эффективной массой носителей, энергией оптических фононов, диэлектрическими проницаемостями.

Литература

1. Pilkuhn M., Rupprecht H. - Journ. Appl. Phys., 1965, 36, 684.
2. Pilkuhn M. - Journ. Appl. Phys., 1969, 40, 3162.
3. Haecker W. - Phys. stat. sol.(a), 1974, 25, 301.
4. Косяченко Л.А. - Микроэлектроника, 1970, 8, 387.
5. Wolff P.A. - Journ. Phys. Chem. Solids, 1960, 16, 184.
6. Figielski, T., Torun A. - Inst. Phys. and Phys. Soc., 1962, 863.
7. Косяченко Л.А., Махний В.П. - В кн.: Вопросы физики электролюминесценции. Материалы VI Всес. конф. по электролюминесценции. Днепропетровск, 1979, 82.
8. Косяченко Л.А., Пивовар А.В., Склярчук В.М. - ЖПС, 1982, 36, 236.
9. Косяченко Л.А. - ЖТФ, 1982, 52, 779.

10. Mishel A.E., Nathan M.J. - Journ. Appl. Phys., 1964, 35, 3543.
11. Царенков Б.В., Гладкий В.И. - ФТП, 1969, 3, 1036.
12. Пронин Б.В., Рыжиков И.В. - ФТП, 1972, 6, 1432.
13. Берг А., Дин П. Светодиоды, М., 1979.
14. Адонин А.С., Евмененко В.А., Косяченко Л.А., Слетов М.М. - ФТП, 1982, 16, 1834.
15. Генкин А.М., Родионов В.Н. - ФТП, 1979, 13, 789.
16. Косяченко Л.А. Особенности рассеяния высокоэнергетических носителей в полупроводниковом кристалле. Черновцы, 1981, Деп. в ВИНТИ, №5250-81.
17. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. М., 1978.
18. Келдыш Л.В. - ЖЭТФ, 1959, 37, 713.
19. Келдыш Л.В. - ЖЭТФ, 1965, 48, 1697.
20. Fan H.Y., Spitzer W., Collins R.J. - Phys. Rev. 1956, 101, 566.
21. Visvanathan S. Phys. Rev. 1960, 120, 376.
22. Visvanathan S. Phys. Rev. 1960, 120, 379.

ELECTROLUMINESCENCE OF REVERSE-BIASED
SEMICONDUCTOR DIODE

L. Kosyachenko

S u m m a r y

It is established experimentally that the electroluminescence of reverse-biased p-n junction and of diodes with surface barriers of A^3B^5 and A^2B^6 compounds, silicon carbide and other semiconductors always includes the broad-band structure-free emission in the region of energies of quanta smaller than the width of the forbidden band (down to $0,5 + 0,6$ eV) as well as in the region of fundamental absorption. This emission has little sensitivity to the temperature changes, to the nature of dopants and has a short switching time. The wide-band emission may be accompanied by recombination bands, under some conditions dominating in intensity.

It is shown that in the reverse-biased diodes the dyna-

mics of carrier acceleration and the energy losses have qualitative variations in dependence on the junction width. In the practically important case of low-voltage diodes the carrier is continuously accelerated during crossing the narrow region of localization of high electric field, and so the energy losses by scattering on phonons may be neglected. The time of transit of the carrier with a given energy in the reverse-biased crystal is found (formulae (1) - (5)). The expression for the innerband radiative transition time for hot electrons is derived (formula (12)). The shape of innerband emission spectra is calculated for the mechanisms of scattering of carriers on ionized impurities, on acoustic and optical phonons in the reverse-biased diode (formulae (14) - (16)). These relations give an adequate description of experimental electroluminescent spectra (Fig.5), its efficiency (Fig.7) and the dependence of the emission on temperature and on applied voltage.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ КИСЛОРОДА НА (100) ПОВЕРХНОСТЯХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^V$

А. Ю. Митягин, Т. О. Уустаре

При помощи методов диффракции электронов низких энергий и электронной Оже-спектроскопии установлено образование упорядоченной структуры адсорбированного слоя кислорода на (100) поверхностях InP и GaP .

Введение

Для создания эффективных МОП-структур необходимо, чтобы граница раздела между полупроводником и окислом имела минимальную плотность ненасыщенных связей и локализованных на них электронных состояний, а атомная структура поверхности раздела была бы стабильной во времени, т.е. термодинамически равновесной. Адсорбированный слой кислорода можно рассматривать как первую стадию формирования границы раздела. Условием минимизации плотности ненасыщенных связей является образование структурно-упорядоченного адсорбционного слоя. Однако, нами было показано [1], что на (100) $A^{III}B^V$ -поверхностях адсорбция кислорода при комнатной температуре приводит к образованию структурно-неупорядоченного адсорбционного слоя. Известно также [2], что состав окисного слоя, образованного на поверхностях соединений $A^{III}B^V$ при комнатной температуре, термодинамически неравновесен.

Целью настоящей работы является изучение возможности образования структурно-упорядоченного и стабильного адсорбционного слоя кислорода на (100) $A^{III}B^V$ -поверхностях при термической обработке поверхности после экспозиции в кислороде.

Методика эксперимента

Экспериментальная установка, методика подготовки (100) поверхности InP , $InAs$, $InSb$, GaP , $GaAs$, $GaSb$, методика получения адсорбционных слоев кислорода, а также контроля атомной структуры поверхности методом дифракции электронов низкой энергии (ДЭНЭ), описаны в работах [1,3]. Экспериментальное определение концентрации и зарядового состояния

атомов кислорода в адсорбционном слое осуществлялось методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) с применением для регистрации спектров электронной эмиссии двухсекторного квадрупольного анализатора тормозящего поля. Этот анализатор позволяет при одновременной регистрации двух участков спектра вторичных электронов значительно повысить отношения "сигнал-фон" и "сигнал-шум" для линий Оже-электронов и тогда становится возможным корректное определение формы линий. При образовании атомами кислорода химической связи показано [4], что спектр Оже-переходов KLL как для окислов, так и для адсорбированного на поверхности кислорода является спектром "ионного типа". Под этим подразумевается, что волновые функции конечного состояния атома после Оже-перехода похожи на волновые функции свободного иона, и влияние коллективных эффектов на вид спектра незначительно. При этих условиях для определения состояния химической связи адсорбированного кислорода можно применить подход, предложенный для окислов [5], устанавливающий соответствие между количеством заряда на валентной оболочке атома кислорода и интенсивностью линии от разных Оже-переходов KLL как:

$$\frac{I_{KL_{2,3}L_{2,3}}}{I_{KL_{1}L_{2,3}}} = \frac{M_{KL_{2,3}L_{2,3}}}{M_{KL_{1}L_{2,3}}} \cdot \frac{3e_0 + \Delta q}{2e_0}, \quad (I)$$

где I_{KLL} - интенсивность линии Оже-перехода KLL , M_{KLL} - вероятность Оже-перехода KLL , e_0 - элементарный заряд, Δq - дополнительный заряд на подоболочке $L_{2,3}$ по сравнению с "формальным" зарядом в свободном атоме кислорода ($4e_0$).

Экспериментальные результаты

Методом ДЭНЭ исследовалось изменение атомной структуры адсорбционного слоя кислорода при отжиге образцов. На $InAs$, $InSb$, $BaAs$, $BaSb$ постепенное увеличение температуры отжига приводило к последовательному восстановлению исходной сверхструктуры чистой (100) поверхности, с увеличением отношения интенсивности рефлексов к интенсивности фона при повышении температуры. При этом никаких промежуточных сверхструктур не было обнаружено. На InP в интервале температуры ($477-504$) ± 10 К наблюдалась структура (2×1), на GaP в интервале температуры ($582-616$) ± 10 К структура

(Iх2). Дальнейшее повышение температуры приводило к постепенному восстановлению исходной сверхструктуры на поверхности обоих соединений.

Изменение состояния химической связи адсорбированного кислорода при отжиге исследовалось методом ЭОС. Прямое определение количества дополнительного заряда, появившегося на валентной оболочке атома кислорода в результате образования химической связи при адсорбции, по формуле (I) невозможно из-за отсутствия данных о вероятности Оже-переходов M_{KL1} . Однако ясно, что изменение отношения измеренных интенсивностей $I_{KL2,3L2,3}$ и $I_{KL1L1,2,3}$ в процессе отжига свидетельствует об изменении заряда, локализованного на атоме кислорода. На рис. I представлены зависимости $\delta I \equiv I_{KL2,3L2,3} / I_{KL1L1,2,3} = f(T)$ при отжиге (100) поверхности InP и GaP с адсорбционным слоем кислорода. Через δI_0 обозначено значение отношения

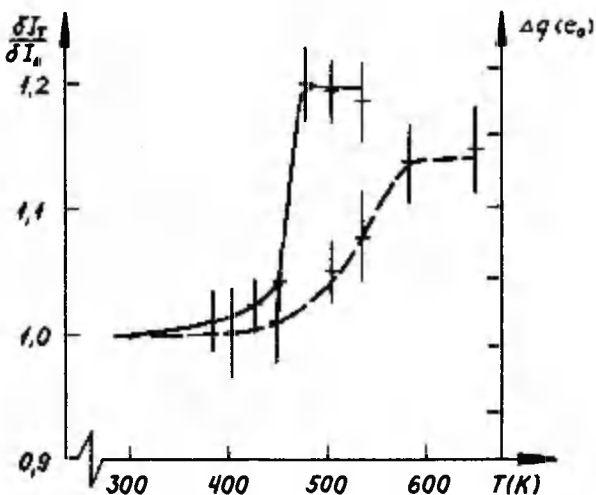


Рис. I. Зависимости отношения интенсивностей Оже-переходов $\delta I \equiv I_{KL2,3L2,3} / I_{KL1L1,2,3}$ в атомах кислорода от температуры отжига (100) поверхности InP (сплошная линия) и GaP (пунктирная линия) с адсорбционным слоем кислорода.

Fig. 1. The dependence of the ratio of intensities of Auger-transitions $\delta I \equiv I_{KL2,3L2,3} / I_{KL1L1,2,3}$ in oxygen atoms on the annealing temperature of (100) surface of InP (full line) and GaP (dashed line) with an adsorbed layer of oxygen.

интенсивностей при комнатной температуре после адсорбции. При этом согласно (1):

$$\frac{\delta I_T}{\delta I_0} = \frac{3e_0 + \Delta q_T}{3e_0 + \Delta q_0} \quad (2)$$

Время нагрева образцов при каждой указанной температуре составляло 20 минут.

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности Оже-линии $K_{L_{2,3}L_{2,3}}$ адсорбированного кислорода от температуры отжига $T_{\text{П}}$ и T_{GaP} . Для перехода от шкалы интенсивности Оже-линии к шкале степени покрытия требуется установление степени покрытия кислородом в одной точке кривой каким-либо другим методом. Мы считаем, что в данном случае такая

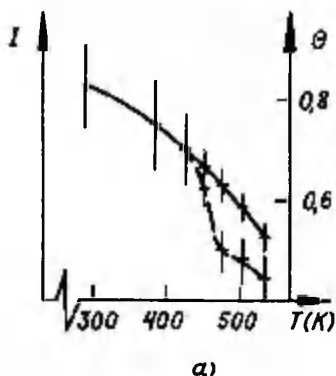
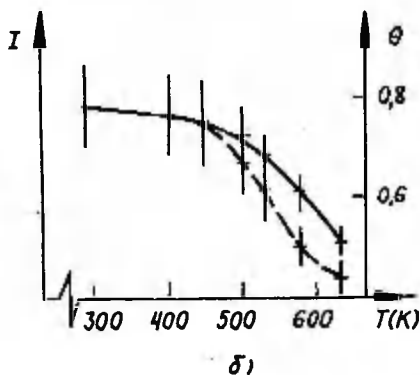


Рис.2. Зависимость интенсивности линии Оже-перехода $K_{L_{2,3}L_{2,3}}$ в адсорбированных атомах кислорода (сплошные линии) и степени покрытия кислородом (пунктирные линии) от температуры отжига (100) поверхности InP (а) и GaP (б).

Fig.2. The dependence of the intensity of lines of Auger transition $K_{L_{2,3}L_{2,3}}$ in absorbed oxygen atoms (full lines) and the coating extent with oxygen (dashed lines) on the annealing temperature of (100) surface of InP (a) and the GaP (b).



калибровка возможна на основе данных ДЭНЭ. При этом следует учитывать, что линейная зависимость интенсивности Оже-линии $KL_{2,3}L_{2,3}$ перехода в атоме кислорода от степени покрытия кислородом соблюдается для субмонослойных покрытий при условии сохранения заряда по подоболочке $L_{2,3}$. Так как в данном случае это условие, согласно данным, представленным на рис. 1, не выполняется, степень покрытия связана с интенсивностью линии $KL_{2,3}L_{2,3}$ -перехода как:

$$\frac{I_{KL_{2,3}L_{2,3}}^{(4)}}{I_{KL_{2,3}L_{2,3}}^{(2)}} \approx \frac{\Theta^{(4)}(4e_o + \Delta q^{(4)})(3e_o + \Delta q^{(4)})}{\Theta^{(2)}(4e_o + \Delta q^{(2)})(3e_o + \Delta q^{(2)})}, \quad (3)$$

где Θ - степень покрытия кислородом.

Десорбция кислорода при низкотемпературном отжиге сопровождается обеднением приповерхностной области полупроводника фосфором. Зависимость интенсивности линий Оже-электронов фосфора и индия от температуры отжига поверхности InP с адсорбционным слоем кислорода представлена на рис. 3.

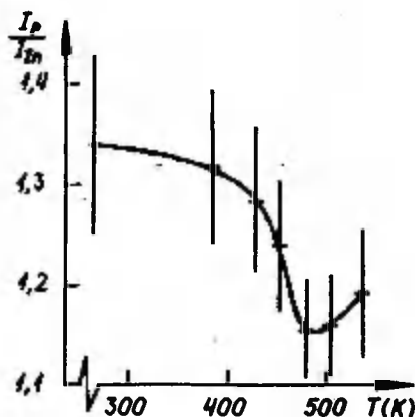


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей линий Оже-электронов фосфора (118 эВ) и индия (410 эВ) от температуры отжига (100) поверхности InP с адсорбционным слоем кислорода.

Fig. 3. The dependence of the ratio of intensities of Auger-electrons of phosphorus (118 eV) and indium (410 eV) on annealing temperature of (100) surface of InP with adsorbed layer of oxygen.

Обсуждение результатов

При изучении начальных стадий адсорбции кислорода на (100) поверхности $A^{III}B^V$ - соединений нами был сделан вывод о предпочтительной адсорбции кислорода на атомах элемента пятой группы. Однако, обеднение (100) поверхности $Γ_4P$ и $Γ_6P$ атомами фосфора при отжиге позволяет предполагать, что упорядоченная структура адсорбционного слоя образуется на поверхности, состоящей из слоя атомов элемента A^{III} с хемосорбированным на них кислородом.

Заметное увеличение заряда на валентной оболочке атома кислорода, предшествующее появлению упорядоченных сверхструктур указывает на увеличение кратности связи в процессе отжига и позволяет заключить, что сверхструктуры образованы атомами кислорода, связанными с поверхностью, с насыщением по одной прерванной связи на двух соседних атомах элемента A^{III} . Сохранение заряда на атоме кислорода в процессе дальнейшего отжига указывает на стабильность такой (мостиковой) конфигурации связи.

Установление конфигурации связи дает возможность определить степень покрытия кислородом в одной точке кривой зависимости степени покрытия от температуры отжига, а именно для насыщающего значения в структурах $(2x1)$ и $(1x2)$ - $θ_u = 0,5$. При этом следует предполагать, что насыщающая степень покрытия $θ_u$ реализуется вблизи от нижнего края интервала температуры существования упорядоченной сверхструктуры [6].

Для связи атомов кислорода на двух соседних атомах A^{III} можно определить величину дополнительного заряда, локализованного на атоме кислорода вследствие образования связи, по формуле

$$\Delta q = 2 e_0 f_{A^{III}-O} \quad (4)$$

Степень ионности однократной связи между атомами A^{III} и кислорода ($f_{A^{III}-O}$) определяется согласно [7] через электроотрицательность атомов (x) как:

$$f_{A^{III}-O} = 0,16 (x_0 - x_{A^{III}}) + 0,035 (x_0 - x_{A^{III}})^2 \quad (5)$$

Используя шкалу электроотрицательности Филипса [8] можно по формуле (2) связать кривые на рис. 1 с количеством заряда, локализованного на атомах кислорода. Далее, имея зави-

симось $\Delta q = f(T)$, можно по формуле (3) на основе интенсивности линии Оже-электронов $K_{L_{2,3}L_{2,3}}$ -перехода в атоме кислорода (рис. 2) определить зависимость степени покрытия поверхности кислородом от температуры отжига. Результаты представлены на рис. 2 пунктирной линией.

Заклучение

Общий механизм адсорбции кислорода на (100) поверхности InP и GaP и структурных превращений в адсорбционных слоях при отжиге представляется на основе вышеизложенного следующим:

Кислород связан атомарно на поверхности при комнатной температуре, при этом следует предполагать предпочтительное образование связи с фосфором. С повышением температуры образца часть кислорода десорбируется, часть переходит со связью с фосфором на связь с атомами элемента A^{III} . Совпадение наиболее быстрого изменения степени покрытия кислородом и обеднения поверхности фосфором по температурной шкале указывает на десорбцию в этом интервале температур соединений кислорода с фосфором. Обеднение поверхности фосфором допускает реконструкцию в слое атомов A^{III} на поверхности, с локализацией этих атомов в положениях, отличающихся от равновесных положений на поверхности с исходной сверхструктурой. В результате становится возможным образование мостиковой связи атома кислорода с двумя соседними атомами A^{III} на поверхности. Более высокая температура протекания этого процесса на GaP по сравнению с InP согласуется с большей энергией связи в кристалле GaP . Упорядочение в таком адсорбционном слое приводит к образованию в узком температурном интервале адсорбционных сверхструктур. Появление адсорбционных сверхструктур показывает, что на поверхности InP и GaP связи между атомами, составляющими кристалл, в приповерхностной области не разрываются ни при адсорбции кислорода, ни при отжиге адсорбционного слоя и на поверхности не образуются взаимно неориентированные связи типа $A^{III}-O-P$. Отсутствие упорядоченной структуры адсорбционного слоя кислорода на $InAs$, $InSb$, $GaAs$ и $GaSb$, напротив, следует считать доказательством разрыва связей между атомами в соседних приповерхностных слоях и образования связей типа $A^{III}-O-V$ на (100) поверхности этих соединений.

Литература

1. Митягин А.Ю., Уустаре Т.О. - Уч. зап., Тартуск. ун-та, вып. 632. Тарту, 1982, 92.
2. Wilmsen C.W. - J.Vac. Sci. Technol., 1981, 19, 279.
3. Митягин А.Ю., Уустаре Т.О. - Уч. зап. Тартуск. ун-та, вып. 632. Тарту, 1982, 73.
4. Fuggle J.C., Umbach E., Kakoschke K., Menzel D. - J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1982, 26, 111.
5. Weissmann R. - Solid State Commun., 1979, 31, 347.
6. Roclofs L.D., Kortan A.R., Einstein T.L., Park R.L. - J. Vac. Sci. Technol., 1981, 18, 492.
7. Коульсон Ч.-Валентность. М.: Мир, 1965.
8. Phillips J.C.-Bonds and Bands in Semiconductors. New York-London, 1973.

THE EFFECT OF THERMAL ANNEALING ON THE STRUCTURE OF ADSORBED OXYGEN LAYERS ON (100) A^{III}B^V SURFACES

A. Mityagin, T. Uustare

S u m m a r y

The adsorption of oxygen on (100) surfaces of A^{III}B^V semiconductor compounds at room temperature yields disordered adsorbed layers in the case of submonomolecular coatings. On InAs, InSb, GaAs and GaSb the adsorbed layers remain in disorder up to the desorption temperature when thermally annealed. On InP the ordered (2x1) structure is born after heating up to (477-504)± 10K and on GaP the (1x2) structure appears after heating up to (582-616)± 10K. The investigation of oxygen bonding and surface composition during the annealing with Auger electron spectroscopy shows that phosphorus on the surface is replaced by oxygen and after that the ordered structures are formed by oxygen atoms in bridge bonds on indium or gallium layers.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЛИНЕЙНОГО КОЭФФИЦИЕНТА РАСШИРЕНИЯ GaSb ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

А. А. Хаав

Рентгенографическое определение зависимости постоянной решетки от температуры позволило установить, что линейный коэффициент расширения GaSb является в температурном интервале от 20°C до 555°C постоянным и его значение $(6,6 \pm 0,17) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Для изготовления методом жидкостной эпитаксии свободных от напряжений гетероструктур необходимо знать температурную зависимость линейных коэффициентов расширения как подложки, так и веществ, применяемых в качестве эпитаксиальных слоев. Известно, что GaSb является одной из возможных подложек гетероструктур.

Известные из литературы значения линейного коэффициента расширения α GaSb заметно отличаются друг от друга. В работе [1] для α получено значение $6,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Зависимость α от температуры (до 440°C) была интерферометрически измерена Бернштейном и Бильсом [2]. Они установили, что от комнатной температуры до 300°C α является постоянной и равна $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, но при более высоких температурах α начинает увеличиваться, и особенно быстро это происходит при температурах, превышающих 400°C. В [3] для определения α использовался рентгенографический метод. В температурном интервале от 25°C до 600°C α оставалась постоянной и равнялась $(6,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Дифрактометрическое определение α описывается в [4]. Среднее значение α для температурного интервала от 20°C до 600°C составляет $7,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Цель настоящей работы состоит в определении зависимости α от температуры. Для этого нами был использован рентгенографический метод. Исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2. Было использовано $\text{Cu K}\alpha$ -излучение. Препарат находился в высокотемпературной камере ПВТ-1200. Во время высокотемпературных исследований давление в камере

было ≈ 1 Па.

Вычисление линейного коэффициента расширения проводилось по формуле

$$\alpha = \frac{1}{\alpha_0} \frac{\Delta a}{\Delta t}, \quad (1)$$

где Δt - интервал температуры, которому соответствует изменение постоянной решетки на Δa .

α_0 - значение постоянной решетки при температуре 20°C .

Прямое измерение температуры препарата представляет определенные трудности, так как имеющаяся в камере термопару нельзя ввести в контакт с самым препаратом. Поэтому для определения температуры была установлена зависимость между истинной температурой препарата и эдс термопары. Эта зависимость была найдена по зависимости постоянной решетки GaAs от температуры. По [5] постоянная решетки a GaAs зависит от температуры и может быть вычислена по следующей формуле

$$a = a_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \delta t^4). \quad (2)$$

Здесь a_0 - значение a при температуре 0°C ,

t - температура препарата, $\alpha = 6,174 \cdot 10^{-6}$,
 $\beta = 0,140 \cdot 10^{-9}$, $\gamma = 1,425 \cdot 10^{-12}$ и $\delta =$
 $= 2,282 \cdot 10^{-15}$.

Определение постоянной решетки GaAs было проведено по максимумам рефлекса (551). Скорость движения счетчика составила $0,25^\circ$ в минуту (20-шкала). После первой записи максимумов измерение повторялось, а затем было проведено новое юстирование препарата и цикл измерений повторялся. Температуры, превышающие комнатную, после достижения заданного значения стабилизировались в течение 30 мин., а затем проводились измерения для определения a .

По такой схеме были проведены также измерения для определения постоянной решетки GaSe .

При каждой температуре было получено от 12 до 20 значений a .

Сопоставление экспериментально определенных значений a GaAs и его значений, вычисленных по формуле (2), позволило установить температуру препарата.

Постоянная решетки a_{25} определялась по рефлексу (642). В таблице I приведены полученные данные.

В таблице I n - число значений a , из которых был вычислен результат, приведенный в таблице, а также абсолютная ошибка $a - \Delta a$.

Из данных, приведенных в таблице, можно вычислить значения α для разных температурных интервалов. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица I.

Температура (°C)	n	$a \cdot 10^{10}_m$	$\Delta a \cdot 10^{15}_m$
20	16	6,09600	5,3
162	14	6,10177	3,8
309	20	6,10759	5,9
385	22	6,11051	2,7
457	14	6,11372	6,7
555	12	6,11763	13,7

Таблица 2

Интервал температур (°C)	20-162	20-309	20-385	20-457	20-555
$\alpha \cdot 10^6 K^{-1}$	6,7	6,6	6,5	6,7	6,6
$\Delta \alpha \cdot 10^6 K^{-1}$	0,30	0,16	0,14	0,15	0,17

Из данных, приведенных в таблице I, была вычислена величина $\delta = (a - a_0) / a_0$, где a_0 значение постоянной решетки при температуре 20°C. На рисунке представлена зависимость δ от температуры. На этом же рисунке имеются значения δ , полученные по данным работ [3] и [4]. Мы видим, что значения δ , полученные в [4], несколько выше наших, особенно при температурах, превышающих 300°C.

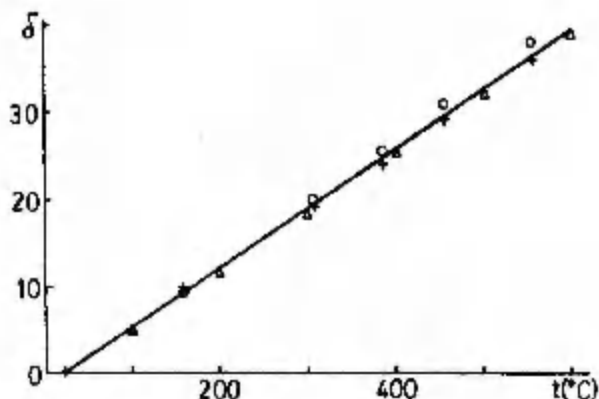


Рис. 1. Зависимость δ от температуры:
 Δ - по [3], \circ - по [4],
 $+$ - настоящая работа.

Fig. 1. The dependence of the relative increment of the lattice constant $\delta = (a - a_0) / a_0$ (a - the value of lattice constant at 20°C) on temperature: Δ - according to Ref. 3, \circ - according to Ref. 4, $+$ - in this work.

С другой стороны, наши данные очень хорошо согласуются с данными [3]. Учитывая результаты, приведенные в таблице 2, можно заключить, что коэффициент температурного расширения $\alpha_a \alpha_b$ в температурном интервале от 20°C до 555°C является постоянным, и его значение $(6,6 \pm 0,17) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

Литература

1. Welker H., Weiss H. - Solid State Physics, V.3. New-York, Academic Press Inc., 1956, 51.
2. Bernstein L., Beals R.J. - J. Appl. Phys., 1961, 32, 122.
3. Woolley J.C. - J. Electrochem. Soc., 1965, 112, 461.
4. Козлов К.А., Флима М.М. - Вісник Львів політехн.ін-ту, 1975, №94, 124.
5. Сяо Нань, Лю И-Хуань. - Acta phys. sinica, 1964, 20, 699.

DETERMINING BY X-RAY DIFFRACTION THE
TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE THERMAL
EXPANSION COEFFICIENT OF GaSb

A. Haav

S u m m a r y

The lattice constant of GaSb is investigated in the temperature interval from 20°C to 555°C using the diffractometer DRON-2 and the high temperature camera GPVT-1200. The diffraction angle corresponding to the Bragg reflection of Cu $K_{\alpha 1}$ and $K_{\alpha 2}$ radiation from atomic planes with indices (642) is used for calculating the lattice constant.

From the dependence of the lattice constant on temperature the coefficient of thermal expansion of GaSb α is determined.

Experimental data presented in Table 2 show that in the temperature interval investigated the α does not depend on temperature and its value is $(6,6 \pm 0,17) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. This is in good agreement with the results of Ref. 3.

МИКРОСТРУКТУРА СВЕЧЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

В. П. Васильченко, Л. Л. Матизен, И. Ф. Тигане

Рассматривается микроструктура свечения электролюминесцентного пленочного конденсатора на основе $ZnS:Mn$ и ее изменения в процессе формовки. Предлагается модель для объяснения происходящих изменений микроструктуры свечения, а также некоторых электролюминесцентных характеристик конденсатора.

Электролюминесцентные конденсаторы (ЭЛК) на основе тонкой пленки ZnS , легированной Mn и заключенной между двумя диэлектрическими слоями Y_2O_3 в процессе формовки резко изменяют свои свойства. Увеличивается крутизна вольт-яркостных характеристик (ВЯХ) и происходит их смещение в сторону более высоких напряжений. Изменяется характер свечения ЭЛК. В начале это свечение является однородным, заполняющим всю поверхность пленки. На общем равномерном фоне можно выделить отдельные яркие точки с неопределенными границами. По мере формовки свечение концентрируется в отдельных ярких точках, а общий фон постепенно ослабляется до полного исчезновения (рис. 1). После этого появляется гистерезис ВЯХ, практически исчезает разгорание свечения. Этот процесс идет достаточно быстро при высоких уровнях яркости, время формовки составляет от нескольких часов до десятков часов. С повышением температуры окружающей среды процесс резко ускоряется, однако при этом увеличивается вероятность пробоя конденсатора. Свечение в виде отдельных ярких точек наблюдалось в работе [1]. По данным этой работы, ВЯХ отдельных точек представляет собой практически вертикальную прямую, а при наличии гистерезиса каждая точка может находиться при одном и том же напряжении в двух состояниях: "включено" и "выключено". Суммарная петля гистерезиса получается за счет разброса по толщине и включения точек при разных напряжениях.

В данной работе использовались ЭЛК, изготовленные в

НИИ "Платан". Эти ЭЛК обладали следующими характеристиками: толщина пленки $ZnS \sim 1$ мкм, толщина диэлектрических прослоек 0,25 мкм, концентрация марганца около 1,5 вес. % .

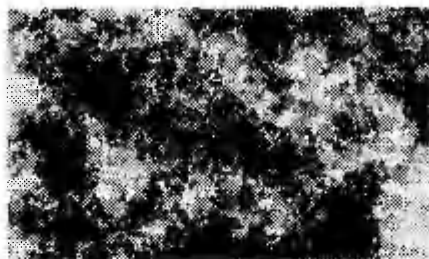


Рис. 1. Микроструктура свечения сформованного ЭЛК

Fig. 1. The microstructure of the light emission of the formed ELK.

Рассмотрим некоторые особенности ЭЛК, вытекающие из физических свойств сульфида цинка. Пленки ZnS практически представляют собой диэлектрик с темновым удельным сопротивлением около 10^{10} Ом.см, при возбуждении электролюминесценции сопротивление падает на несколько порядков. Поле направлено поперек пленки и не способствует миграции электронно-дырочных пар в ее плоскости. Поэтому отдельные участки пленки можно рассматривать как независимые каналы. Поликристалличность пленки вносит свои барьеры между отдельными зернами с большим количеством уровней захвата, зарядовое состояние которых может влиять на прозрачность барьеров для диффундирующих электронов. Наличие микронеоднородностей по толщине приводит к тому, что разные участки пленки имеют разную напряженность поля, и, следовательно, будут включаться при разных напряжениях. Разброс по толщине, по данным работы [2], составляет около 20% от толщины пленки ZnS . Однако, как указано в [3], в случае диффузии электронов из светящихся каналов в несветящиеся возможно появление в последних свечения даже при более низких напряженностях поля, и, таким образом, распространение свечения на всю пленку, т.е. разгорание электролюминесценции. В результате свечение пленки будет однородным.

В процессе формовки свечение становится неоднородным.

По нашим представлениям, при этом происходит изоляция отдельных каналов друг от друга, вызванная увеличением барьеров для диффундирующих электронов. Это сопровождается появлением между ними неосвещенных областей. Одновременно повышается электрическая прочность ЭЛК. Образование неосвещенных областей может быть связано с увеличением рассеяния электронов из-за концентрации в них дефектов под действием электрического поля. В работе [4] указывается, что движение дефектов в ZnS возможно уже при сравнительно невысоких температурах. Максимальная скорость разрушения вакансий серы наблюдалась при температурах $162^{\circ}C$ и $310^{\circ}C$.

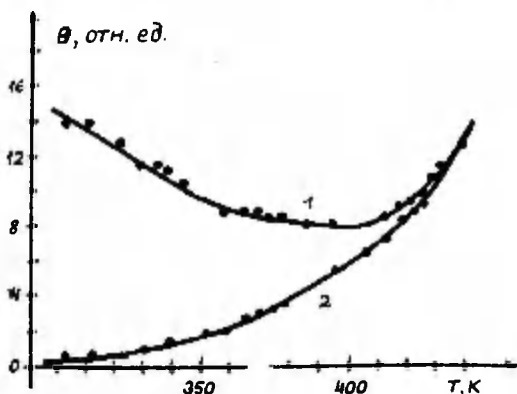


Рис. 2. Температурная зависимость яркости для сформованного ЭЛК в состоянии "включено" (кривая 1) и "выключено" (кривая 2).

Fig. 2. The temperature dependence of the brightness of the formed ELC in the "switched-in" and "switched-out" state.

Отжиг ЭЛК при температурах $150-420^{\circ}C$ показал, что при этом также происходит формовка: появляется точечная структура свечения и гистерезис ВЯХ. Непосредственными измерениями было установлено, что и при электрической формовке возможна температура в пленке около $150^{\circ}C$.

Состояние с повышенной яркостью (состояние "Вкл.") из

области петли гистерезиса отличается от состояния с малой яркостью (состояние "Выкл.") только количеством светящихся точек. В случае передачи возбуждения от светящихся каналов к несветящимся за счет диффузии электронов, ЭЛК будет самопроизвольно переходить из состояния "Выкл." в состояние "Вкл.", т.е. проявление гистерезиса возможно только при достаточной изоляции каналов друг от друга.

На рис. 2 представлена температурная зависимость яркости для образца с гистерезисом в состоянии "Вкл." (кривая 1) и в состоянии "Выкл." (кривая 2). Как видно из рисунка, при повышении температуры в состоянии "Выкл." наблюдается рост яркости до уровня в состоянии "Вкл.". Визуально это соответствует распространению свечения на всю пленку. Одновременно уменьшается ширина петли гистерезиса до полного ее исчезновения. Очевидно, это связано с уменьшением барьеров между отдельными каналами за счет термического освобождения электронов с поверхностных уровней на границах отдельных зерен и, таким образом, увеличением вероятности диффузии электронов из светящегося канала в несветящиеся. Небольшой спад яркости в состоянии "Вкл." вызван изменением яркости отдельных каналов за счет увеличения рассеяния электронов на тепловых колебаниях решетки с ростом температуры.

В процессе формовки наблюдается сдвиг ВЯХ в сторону более высоких напряжений. Это связано с формированием барьеров между зернами поперек пленки и ухудшением условий прохождения тока. При этом в областях более тонких и, следовательно, имеющих повышенную напряженность поля, процессы формирования барьеров происходит более интенсивно, их "включение" будет происходить при большей напряженности поля одновременно с более толстыми областями, и крутизна ВЯХ возрастает.

Проведенные микроскопические исследования полностью подтверждают наши предположения. В процессе электрической формовки наблюдается перестройка кристаллической структуры пленки.

На рис. 3 и 4 показаны фотографии поверхности образца до и после формовки. Видно, что в процессе формовки происходит образование крупных конгломератов, размеры которых соответствуют размерам светящихся точек. Аналогичные изменения происходят и при нагреве выше температуры 150°C (рис. 5).

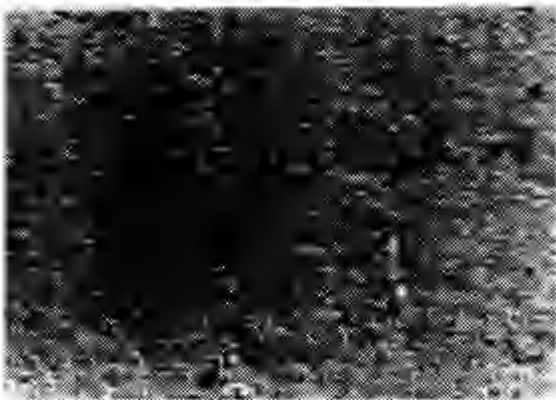


Рис. 3. Структура поверхности несформованного ЭЛК.

Fig. 3. The surface structure of the non-formed ELC.

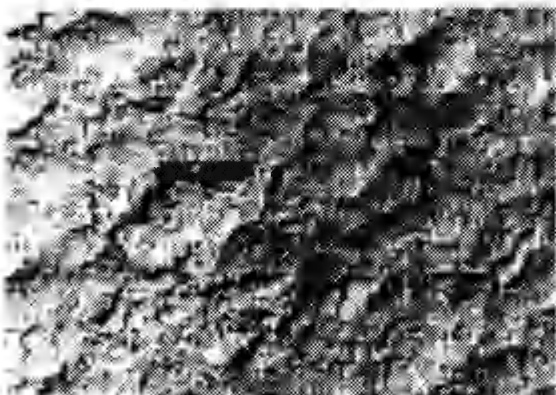


Рис. 4. Структура поверхности ЭЛК сформованного в электрическом поле.

Fig. 4. The surface structure of ELC formed in the electric field.

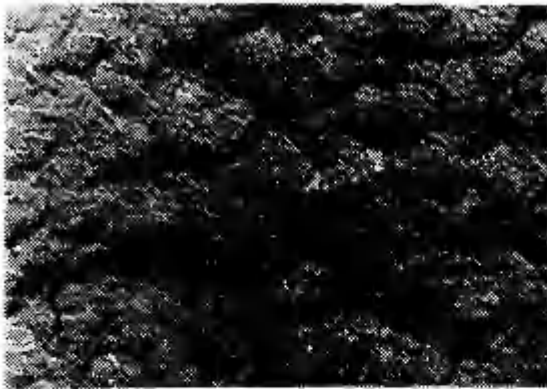


Рис. 5. Структура поверхности ЭЛК пропегото при температуре 310°C в течение 3-х часов

Fig. 5. The surface structure of EIC annealed at 310°C during 3 hours.

Изучение структуры пленок $\frac{1}{2}O_2$ (рис. 6 и 7) позволяет сделать вывод, что более мелкая структура на рис. 3 и 5 принадлежит слою $\frac{1}{2}O_2$. Начиная с температуры 360°C, в пленке $\frac{1}{2}O_2$ образуются трещины (рис. 7). На рис. 8, 9 представлены фотографии слоя ZnS:Mn без верхней диэлектрической прослойки. Здесь отсутствует мелкая структура и контраст изображения выше, т.к. диэлектрическая прослойка сглаживает рельеф. У сформированного слоя (рис. 9) отчетливо видны более крупные образования, достаточно хорошо изолированные друг от друга. Размеры этих образований 0,5-1 мкм, что соответствует размерам светящихся точек. Можно предположить, что в процессе роста пленки создается большое количество дефектов, дислокаций роста, которые находятся в неравновесном состоянии таким образом, что достаточно сравнительно небольшого повышения температуры или воздействия электрическим полем для того, чтобы они начали двигаться, стремясь к состоянию равновесия и вызывая перестройку кристаллической структуры пленки,

Рентгеноструктурные исследования показали, что как у

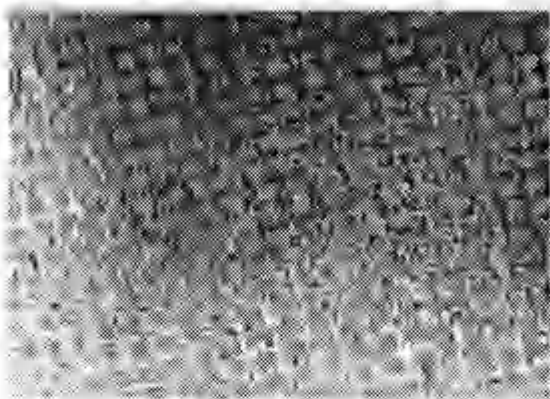


Рис. 6. Структура поверхности пленки Y_2O_3 на стекле.

Fig. 6. The surface structure of a Y_2O_3 film on a glass substrate.

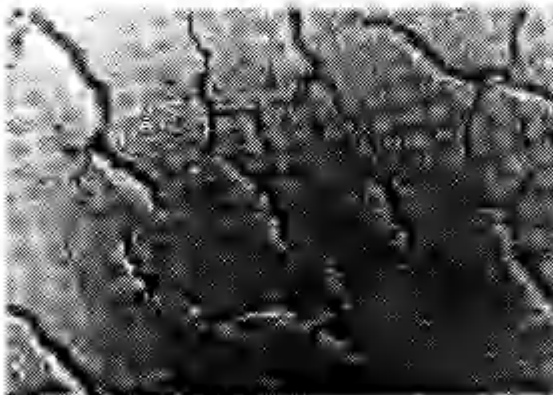


Рис. 7. Структура поверхности пленки Y_2O_3 на стекле прогретой при температуре $420^{\circ}C$ в течение 3-х часов.

Fig. 7. The surface structure of a Y_2O_3 film on a glass substrate annealed at $420^{\circ}C$ during 3 hours.

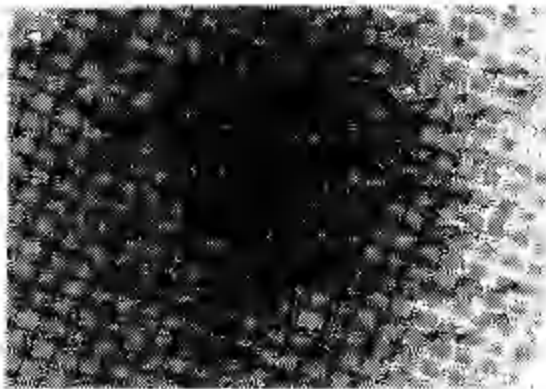


Рис. 8. Структура поверхности неоформованной пленки $ZnS:Mn$.

Fig. 8. The surface structure of a non-formed film of $ZnS:Mn$.

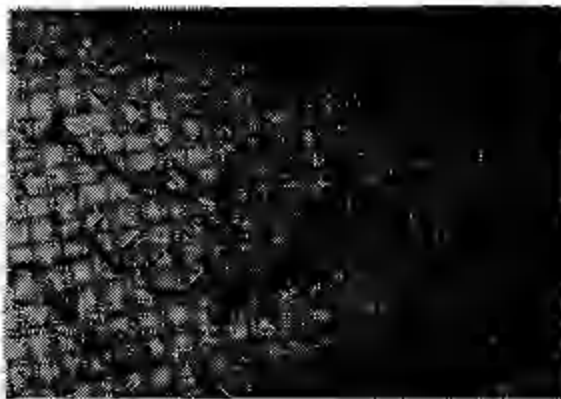


Рис. 9. Структура поверхности сформованной пленки $ZnS:Mn$.

Fig. 9. The surface structure of a formed film of $ZnS:Mn$.

сформованных, так и у несформованных образцов преобладающей является кубическая структура с преимущественной ориентацией в плоскости (111).

Следует отметить также тот факт, что изоляция отдельных каналов (точечная структура свечения) является необходимым, но недостаточным условием гистерезиса. Возникновение бистабильного состояния отдельного канала вызвано каким-то другим процессом. Возможно, что это связано с перераспределением марганца в процессе формовки, на что указывает факт увеличения интенсивности фотолюминесценции и времени ее затухания у сформованных образцов.

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

Литература

1. Rühle W., Marelllo W., Onton A. - Electron. Mat., 1979, 8, 6, 839.
2. Venghaus H., Theis D., Oppolzer H., Schild S. - J. Appl. Phys., 1982, 53, 6, 4146.
3. Васильченко В.П., Матизен Л.Л. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 592. Тарту, 1982, 16.
4. Отс А.Э. - Тр. Инст. физики и астрономии АН ЭССР, 1972, 41, 100.

MICROSTRUCTURE OF LIGHT EMISSION OF A.C. THIN FILM ELECTROLUMINESCENT DEVICES

V. Vaeilchenko, L. Matisen, I. Tigane

S u m m a r y

Electroluminescent devices consisting of thin manganese-doped ZnS film between two dielectric Y_2O_3 layers are examined. The changes of microstructure during the forming process are presented. It is shown that forming is

possible when an annealing at 150-400°C takes place. The transmission electron microscopy examinations have shown that during the forming process the rebuilding of the crystalline structure with formation of the large blocus in the ZnS film takes place. The causes of the change in the electroluminescent properties, such as the brightness-voltage characteristic, temperature dependence of brightness, and the hysteretic loop width are also discussed and the necessary terms of the hysteretic behaviour loop existences formulated.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СТРУКТУРЫ

В. А. Кыласов

В работе приводится анализ физических процессов, имеющих место в трёхслойных тонкопленочных электролюминесцентных структурах (ТПЭЛС). Показаны ограничения и противоречия существующих моделей ТПЭЛС. Предложена эквивалентная схема ТПЭЛС и методика регистрации поляризационного напряжения в наиболее эффективно излучающей области пленки люминофора. Приводятся аналитические аппроксимации экспериментальных осциллограмм "волн" активного тока и поляризационного напряжения. Излагается физическая модель ТПЭЛС, объясняющая имеющуюся совокупность экспериментальных данных. Отмечается значимость развиваемых физических представлений для направленной оптимизации характеристик ТПЭЛС с различным цветом свечения.

Введение

В настоящее время общепризнана перспективность тонкопленочных электролюминесцентных структур (ТПЭЛС) для создания на их основе различного типа индикаторов и устройств отображения информации. В обзоре [1] указаны возможные области применения таких устройств. Начиная с 1974 г. японская фирма Sharp Corporation публикует работы по трёхслойным структурам, в которых пленка люминофора (в основном $ZnS:Mn$) помещена между двумя диэлектрическими слоями (Y_2O_3 , Ta_2O_5 , SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 и т.п.) [2, 3]. Отмечаются высокие значения яркости (до 9000 кд/м^2) таких структур и значительный срок службы (свыше 20000 ч). В ряде работ [4-8] сообщается о ТПЭЛС различного цвета свечения благодаря введению в основу пленки люминофора (ZnS) различных, в основном редкоземельных, активаторов.

Перспектива создания высокоэффективных, стабильных и

многоцветных устройств отображения информации на основе ТПЭЛС объясняет значительный интерес к исследованию физических свойств трехслойных структур и их отдельных компонент [9-15].

Однако физические представления о процессах, протекающих в активном слое ТПЭЛС, часто противоречивы у разных авторов и не всегда согласуются с экспериментом. В задачи данной работы входили критический анализ известных физических моделей и обоснование еще одной возможной модели ТПЭЛС, которая учитывает положительные моменты предыдущих исследований и не противоречит экспериментальным фактам. Для определенности здесь рассматривается традиционная структура с пленкой люминофора на основе ZnS .

Основные черты существующих представлений о механизме свечения ТПЭЛС

В большинстве известных работ, посвященных исследованию механизма свечения ТПЭЛС (например, [9-11]), принята следующая последовательность процессов, приводящих к электролюминесценции при возбуждении переменным синусоидальным или импульсным напряжением. В момент, когда напряжение на пленке люминофора достигает некоторого, порогового, значения $U_{пор}$, происходит освобождение электронов с глубоких уровней границы люминофор-диэлектрик. Затем электроны ускоряются в электрическом поле и переходят на противоположную границу активного слоя с диэлектриком, производя на своем пути акты возбуждения активаторных центров, часть из которых сопровождается излучением квантов света. Таким образом, после прохождения полуволны или импульса положительной полярности на той границе, которая является источником электронов (катодной границе), возникает локализованный положительный заряд, а на противоположной, анодной, границе — локализованный отрицательный заряд. Следующая вслед за положительной отрицательная полуволна (или импульс отрицательной полярности) создает в пленке люминофора поле, которое складывается с внутренним поляризационным полем, образованным зарядами, локализованными на границах с диэлектриком. Освобождение электронов с приграничных глубоких уровней чаще всего связывают с туннелированием, а возбуждение центров свечения — с механизмом ударного возбуждения. Однако, представление о сквозном прохождении электро-

нов через пленку лимнофора ТПЭЛС не имеет достаточных экспериментальных оснований. Авторы работы [16] связывают "эффект памяти" в ТПЭЛС с возникновением токовых "нитей" в отдельных участках структуры и в доказательство этому приводят гистерезисные вольт-яркостные характеристики этих участков (размерами 1 мкм). Однако, наблюдение этих участков проводилось с поверхности, а не в разрезе x , таким образом, нет однозначного ответа на вопрос о том, имеет ли свечение объемный характер ("нити") или локализуется, и например, в пограничных зонах лимнофор-диэлектрик ("пятна"). Кроме того, в работе [17] тех же авторов "эффект памяти" наблюдается в таких структурах, где пленка лимнофора была легирована не полностью и более чем на половину своей толщины состояла из беспримесного ZnS . Наличие в таких структурах сквозных токовых "нитей" является сомнительным. Далее, если принять, что электроны в каждый полупериод переходят с одной границы с диэлектрическим слоем на другую границу [9, 18], то они должны на своем пути (6000-10000 Å) испытать, по крайней мере, несколько десятков соударений с атомами решетки и активатора, поскольку длина их свободного пробега λ в ZnS составляет 100-300 Å [10, 14]. При этих соударениях электрон будет терять накопленную им на пути λ энергию и вновь разгоняться до некоторой энергии, чтобы вновь передать ее атому решетки или активатора при следующем акте соударения. Если бы такой процесс имел место и часть соударений сопровождалась бы актами свечения активаторных центров, электролюминесцентное излучение было бы равномерным по всему объему пленки лимнофора.

В действительности, как показано (в частности для $ZnS: Mn$) прямыми экспериментами [13, 14], зона преимущественного свечения расположена в прикатодной зоне пленки лимнофора, т.е. у той границы $ZnS: Mn$ -диэлектрик, которая при определенной полярности возбуждающего поля, оказывается под отрицательным потенциалом.

Методика одновременной регистрации активного тока и поляризационного напряжения ТПЭЛС

На основе представления о сквозном прохождении электронов через пленку лимнофора ТПЭЛС, ее представляют обычно эквивалентной схемой, показанной на рис. 1. Иногда в светящемся состоянии ТПЭЛС отображают только одной емкостью C_3 ,

полагая, что R_A настолько мало, что им можно пренебречь.

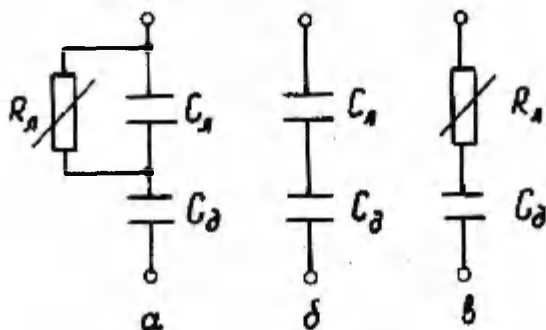


Рис. 1. Эквивалентная схема ТФЭЛС по [11, 18]. а - общий вид, б - темновое состояние ТФЭЛС, в - излучающее состояние.

Fig. 1. Equivalent scheme of TFELS according to Ref. 11, 18. a) general view, b) dark state of TFELS, c) luminous state.

Элемент R_A рассматривается как нелинейное сопротивление, полностью шунтирующее емкость активного слоя при переходе структуры в светящееся состояние.

Если же область преимущественного возбуждения занимает только прикатодный слой пленки люминофора, то эквивалент ТФЭЛС должен быть видоизменен (рис. 2а). В этой схеме при $U > U_{пор}$ емкость прикатодного слоя шунтируется нелинейным сопротивлением R_D . Импеданс остальной части объема пленки люминофора продолжает иметь емкостный характер. При этом, поскольку эффективная толщина объема уменьшается, надпороговая емкость пленки C_A' оказывается несколько больше ее предпорогового значения C_A . Элемент R_A отображает проводимость пленки люминофора, при этом, очевидно, $C_A > R_D'$. Практически удобнее пользоваться аналогичным, но трехэлементным эквивалентом, изображенным на рис. 2б, содержащим также два нелинейных элемента R_n и C_n , отображающие нелинейность пленки люминофора в целом.

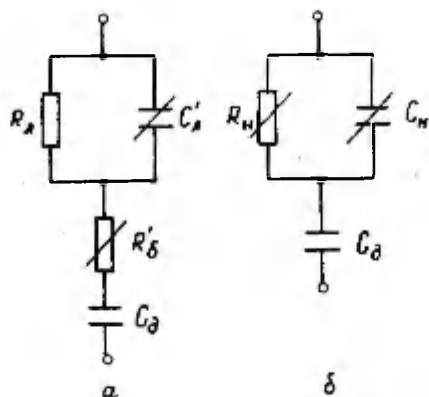


Рис. 2. Эквивалентные схемы ТПЭЛС, учитывающие образование барьерного слоя в пленке люминофора. а - общий вид, б - рабочий эквивалент, применяемый в мостовой схеме.

Fig. 2. Equivalent scheme of TFELS, considering the formation of barrier region in the luminophor. a) general view, б) arbitrary equivalent used in the bridge circuit.

В качестве объектов измерения нами применялись типичные ТПЭЛС на основе испаренной в вакууме пленки $ZnS:Mn$ (толщина 1 мкм, содержание Mn $0,3 \pm 0,7$ вес.%), заключенной между двумя пленками оксида иттрия Y_2O_3 толщиной 0,35 мкм каждый.

Для регистрации активного тока и поляризационного напряжения ТПЭЛС и ее трехэлементный эквивалент включались в мостовую схему, подобную описанной в [II]. Схема, приведенная на рис. 3, содержит два идентичных эквивалента. Если сигнал снимается с резистивных плечевых элементов (точки А, В), то регистрируется активная составляющая тока. Сигнал, снимаемый с емкостных плечевых элементов C_p (точки А', В' рис. 3), отображает перераспределение напряжения на емкостных составляющих импеданса ТПЭЛС в результате включения свечения и, как мы убедимся в дальнейшем,

представляет собой поляризационное напряжение, развиваемое в ТПЭЛС в светящемся состоянии. При балансировке схемы в темновом состоянии ТПЭЛС емкость $C_{и}$ оказывается такой, что величина $C_{д} \cdot C_{л} / (C_{д} + C_{л})$ примерно равна измеренной емкости ТПЭЛС (например, при помощи куметра Е7-4).

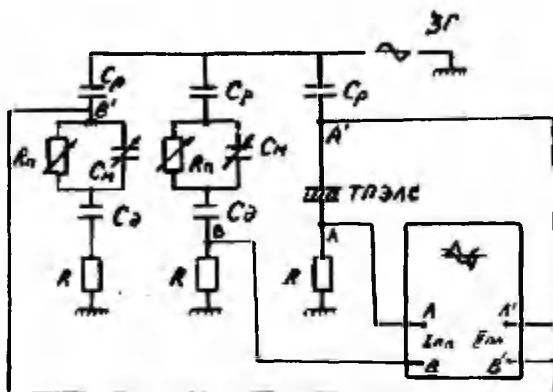


Рис. 3. Принципиальная схема параллельной регистрации волн активного тока и поляризационного напряжения ТПЭЛС с двухлучевым осциллографом в качестве индикатора.

Fig. 3. Fundamental scheme for simultaneous recording of the active current waves and the polarization voltage of TPFLS with two-beam oscillograph as an indicator.

При полной балансировке сигналы в точках А и В равны, а поскольку осциллограф работает в режиме А-В, то на экране имеем прямую линию. При переходе ТПЭЛС в "световое" состояние ($U > U_{пор}$) на экране осциллографа появляются характерные "волны" активного тока I_a и поляризационного напряжения U_n (рис. 4). Для этого не требуется какой-либо значительной дополнительной добалансировки схемы при помощи магазина емкостей $C_{д}$, что было бы необходимо, если бы проходило шунтирование емкости активного слоя (в этом случае емкость ТПЭЛС должна была бы увеличиться в 2-3 раза, поскольку $C_{д} \approx (2 + 3)C_{л}$). На самом деле приходится несколько увеличивать емкость $C_{и}$ (аналог емкости активно-

го слоя), чтобы свести "плечи" волны активного тока на прямую линию (симметрирование волны тока). Это дополнительное изменение (ΔC_n) не превышает 10% величины C_n , которое имеет место в "темновом" состоянии ТПЭЛС. Заметим также, что для полного баланса схемы рис. 3 необходим подбор определенного значения R_n , причем при переходе ТПЭЛС в "световое" состояние приходится несколько уменьшать R_n , чтобы добиться полного исключения из волны активного тока синусоидальной емкостной составляющей.

Величина C_p выбирается в 5-10 раз больше измеренной величины емкости ТПЭЛС. При слишком больших значениях C_p чувствительность схемы мала, малые значения C_p требуют увеличения напряжения возбуждающего генератора. Замечаем, что начало и конец процесса перемены знака U_n (рис. 4) соответствует началу и концу протекания "волны" активного тока I_a .

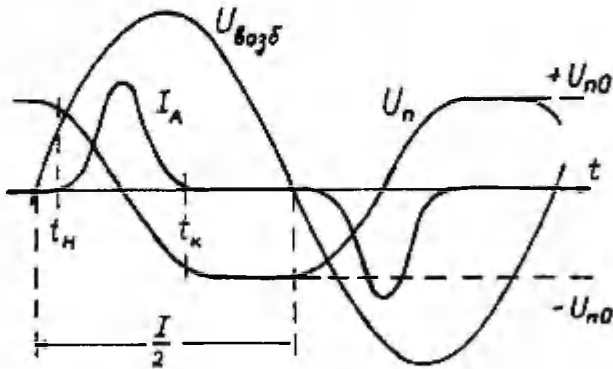


Рис. 4. Временная диаграмма возбуждающего напряжения $U_{\text{возб}}$, волн активного тока I_A и волн поляризационного напряжения U_n ТПЭЛС.

Fig. 4. Time diagram of excitation voltage $U_{\text{возб}}$, active current waves and the waves of polarization voltage U_n of TPALS.

Наиболее существенные особенности нелинейных характеристик ТПЭЛС заключаются в следующем. Интервал наблюдаемых вариаций значений параметров эквивалента при включении свечения ТПЭЛС довольно мал — не превышает 15% от их номиналов в темновом состоянии. Этим собственно и оправдывается выбор эквивалента типа приведенного на рис. 2. Вместе с тем это противоречит сквозному прохождению электронов через пленку люминофора, так как при этом происходило бы шунтирование C_n , чего на самом деле не наблюдается. Активный ток I_a и поляризационное напряжение U_n имеют явно нелинейный характер (рис. 4). Поэтому невозможно определять точные значения параметров линейного эквивалента в включенном состоянии ТПЭЛС, а приходится выполнить детальный анализ ее электрических характеристик.

Анализ нелинейных токов через ТПЭЛС

Динамику процесса электролюминесценции ТПЭЛС в установившемся режиме можно представить следующим образом. Перед приходом, например, положительной полуволны напряжения, на катодной границе имеется отрицательный заряд, создаваемый избыточно захваченными на глубокие уровни электронами, а на некотором расстоянии от границы расположен объемный положительный заряд, образованный избыточно опустошенными центрами захвата. При этом на участке активного слоя приложено поляризационное напряжение $U_{пo}$, обусловленное пространственно разделенными зарядами противоположного знака. Ситуация на противоположной, анодной, границе в этот момент обратная (рис. 5). При росте внешнего напряжения, та его часть, которая приложена к приграничному слою толщиной L , суммируется с поляризационным напряжением, и эта сумма достигает пороговой величины $U_{пор}$ на барьерном слое. С этого момента электроны начинают извлекаться из глубоких уровней пограничной зоны А и переходить в зону В, ускоряясь на пути L и соударяясь с атомами активатора, что сопровождается испусканием световых квантов. После соударений электроны теряют энергию и захватываются глубокими центрами объема, компенсируя при этом положительный объемный заряд. В результате происходит уменьшение поляризационного напряжения. При полной компенсации положительного заряда поляризационное напряжение становится равным нулю, а затем меняет свой знак и через некоторое время достигает такой величины,

что алгебраическая сумма его с внешним напряжением снова становится равной $U_{пор}$. В этот момент (t_u) рождение и перенос электронов прекращаются, т.е. завершается протекание "волны" активного тока (рис. 4). В прианодной области происходит подобный процесс с той разницей, что электролюминесценция там незначительна, поскольку на участке B' (рис. 5) часть электронов теряет энергию, не успевая достичь энергий, достаточных для возбуждения центров свечения, а электроны незначительной прослойки участка B' , приобретая необходимую энергию, приходят на границу с диэлектриком и "выбывают из игры". В рассматриваемой модели наиболее эффективно излучающей зоной пленки люминофора является прикатодная зона, что согласуется с выводами работ [I3, I4].

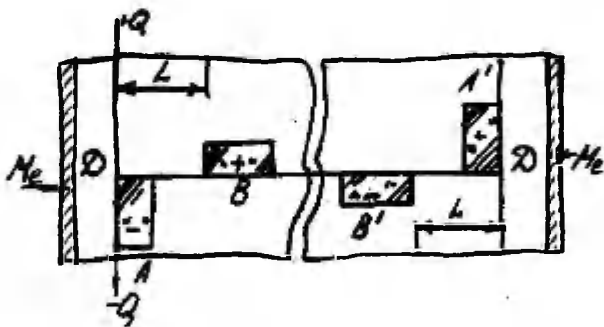


Рис. 5. Качественная схема распределения заряда в ТФЭЛС в момент времени перед приходом положительной полу-волны напряжения.

Fig. 5. The qualitative scheme of charge distribution in TFELS at the moment before the arrival of the positive half-wave of exciting voltage.

Явление локализации "волны" активного тока, вообще говоря, не является редкостью. В работах [19, 20], рассматриваются общие условия шнурования тока в полупроводниковых системах с S - образной вольт-амперной характеристикой. Там же рассматривается влияние пространственных неоднородностей на локализацию и устойчивость шнуров тока. Известно также [21], что при наличии неоднородности электрического поля в полупроводнике может возникать слой, обедненный свободными электронами, так называемый электростатический домен. "Пичковый" характер изменения силы тока при образовании и распаде электростатического домена, подобен экспериментально наблюдаемой "волне" активного тока в трехслойной ТПЭЛС.

Итак, действующее на барьерном слое напряжение можно считать складывающимся из двух составляющих: та часть внешнего напряжения, которое падает на барьерном слое, и поляризационное напряжение. Первая составляющая тем больше, чем выше сопротивление запорного слоя на границе пленка люминофора - диэлектрик, а вторая - чем выше концентрация уровней захвата на этой границе. Кроме того, энергетическая глубина уровней захвата должна быть достаточно большой, чтобы они не высвобождались термическим путем при обычной температуре (это относится также и к уровням в объеме $ZnS:Mn$). Можно представить ситуацию, когда в некотором диапазоне напряжений (рис. 6) сумма внешнего поляризационного напряжения превысит потенциал ударного возбуждения центра свечения Mn ($\sim 2,4$ эВ) заштрихованная область). В этом диапазоне и будет наблюдаться электролюминесцентное излучение. Электроны волны тока вне указанной области не будут вызывать актов свечения. Если каким-либо образом увеличить, скажем, на 20%, величину напряжения на барьерном слое (кривая 2, рис. 6), то количество электронов с энергиями $w \geq 2,4$ эВ значительно возрастает (в данном, конкретном случае, примерно в 2 раза). При этом пропорционально возрастает и яркость электролюминесценции. Указанного эффекта можно достичь двумя путями: формированием запорного слоя с большим сопротивлением, или увеличением величины возбуждающего напряжения. Первый путь требует решения технологических задач при формировании ТПЭЛС, второй путь тривиален и связан с увеличением подводимой к ТПЭЛС электрической энергии. Кстати, на практике повышение

амплитуды возбуждающего напряжения на 20% действительно приводит к росту яркости в несколько раз (в зависимости от расположения рабочей точки на вольт-яркостной характеристике (ВЯХ) и крутизны (ВЯХ).

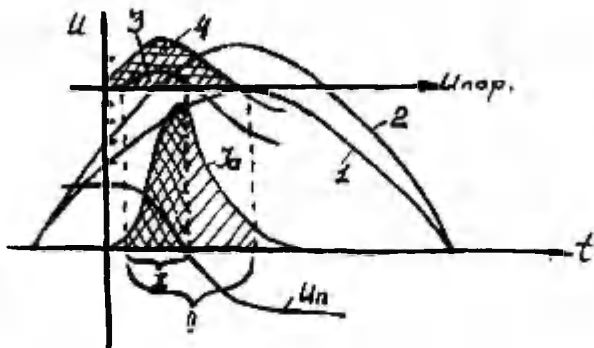


Рис. 6. Схема, иллюстрирующая влияние величины напряжения на барьерном слое на эффективность электролюминесценции. 1 - синусоидальное напряжение с амплитудой U_1 ; 2 - синусоидальное напряжение с амплитудой $U_2 = 1,2 U_1$; 3 - сумма внешнего напряжения (U_1) и поляризационного напряжения U_n ; 4 - сумма внешнего напряжения (U_2) и поляризационного напряжения U_n ; I - часть "волны" тока, соответствующая заштрихованной области 3; II - часть "волны" тока, соответствующая заштрихованной области 4.

Fig. 6. The scheme illustrating the influence of the voltage across barrier region on the efficiency of electroluminescence. 1 - the sinusoidal excitation voltage with the amplitude U_1 . 2 - the sinusoidal voltage with the amplitude $U_2 = 1,2 U_1$. 3 - the sum of external voltage U_1 and the polarization voltage U_n . 4 - the sum of external voltage U_2 and the polarization voltage U_n . I - the part of current wave corresponding to the shaded interval 3, II - the part of current wave corresponding to the shaded interval 4, $U_{н-р}$ - the voltage across the barrier region corresponding to the excitation energy of activator by collision.

Учитывая вышеизложенное, можно записать

$$U_3(t) = U_{bn}(t) + U_n(t), \quad (1)$$

- $U_3(t)$ - действующее напряжение на барьерном слое,
 $U_{bn}(t)$ - доля внешнего возбуждающего напряжения, приходящаяся на барьерный слой,
 $U_n(t)$ - поляризационное напряжение на барьерном слое, обусловленное зарядом, переносимым через барьерную зону "волной" активного тока.

Как было отмечено, возникновение волны тока и ЭД-свечения имеет явно выраженный пороговый характер, т.е. эти явления возникают, когда U_3 становится больше некоторой величины $U_{пор}$. Поэтому, с физической точки зрения имеет смысл рассматривать разность:

$$\Delta U_{эфф} = U_{bn}(t) + U_n(t) - U_{пор}. \quad (2)$$

Поляризационное напряжение $U_n(t)$ создается зарядом Q , переносимым "волной" тока, причем

$$Q = \int_{t_n}^{t_k} I(t) dt, \quad (3)$$

где $I(t)$ - функция изменения тока во времени,

t_n - момент начала волны тока,

t_k - момент завершения "волны" тока.

Функция $U_n(t)$ содержит постоянную и переменную части и может быть представлена, как

$$U_n(t) = U_{no} - U_{nn}(t). \quad (4)$$

Величина U_{no} - поляризационное напряжение на барьерном слое, вызванное зарядом, перенесенным через зону барьера в течение предыдущей полуволны возбуждающего напряжения. Заметим, что половина этого заряда будет затрачена на нейтрализацию имеющегося до этого момента объемного положительного заряда, а остальная половина - на образование U_{no} обратного знака.

Таким образом:

$$U_{no} = EL = \frac{QL}{2\epsilon\epsilon_0 S} = \frac{\beta}{2} Q = \frac{\beta}{2} \int_{t_n}^{t_k} I(t) dt. \quad (5)$$

Здесь S - площадь ТПЭЛС,
 ϵ - относительная диэлектрическая проницаемость
 лимнофора,
 ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума
 ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м),

$$\beta = \frac{L}{\epsilon \epsilon_0 S}$$

Тогда:

$$U_{n\sim}(t) = \beta \int_{t_n}^t I(t) dt. \quad (6)$$

Пороговая величина напряжения на барьерном слое:

$$U_{n0p} = U_{bn}(t_n) \cdot U_{n0}. \quad (7)$$

С учетом (4) и (7) выражение (2) можно записать следующим образом:

$$\Delta U_{эфф} = U_{bn}(t) - U_{bn}(t_n) - U_{n\sim}(t). \quad (8)$$

Перечисленные соотношения наглядно иллюстрируются на рис. 6. "Волна" активного тока может быть с хорошим приближением аппроксимирована функцией:

$$I(t) = A t^3 \exp(-t^2/t_0^2). \quad (9)$$

Условия максимума этой функции $t_m = \sqrt{1,5} t_0$.

Нормируя функцию (9) в максимуме и выбирая t_0 таким образом, чтобы значение t_m совпадало с экспериментом ($t_m \cong 1,8 \cdot 10^{-5}$ с; $t_0 \cong 1,5 \cdot 10^{-5}$ с), получим,

$$I(t) = 7,23 \cdot 10^{-2} t^3 \exp(-t^2/225). \quad (10)$$

Полученная таким образом функция в сравнении с экспериментальной "волной" активного тока показана на рис. 7 (кривые 1 и 2). Экспериментальные кривые $I(t)$ и $U_n(t)$ получены путем фотографирования осциллограмм. Учитывая соотношение (5) и нормируя значение U_{n0} для удобства сравнения с экспериментальными осциллограммами ($U_{n0} = 50$, см. рис. 7), определим значение $\beta = 5,5 \cdot 10^4$. Тогда выражение для изме-

нения поляризационного напряжения во времени (формула (4)) с учетом (6), запишется в виде :

$$U_n(t) = 50 - 5,5 \cdot 10^4 \int_{t_{н}}^t I(t) dt.$$

После интегрирования функции (10) и подстановки численных значений получим:

$$U_n(t) = 50 - 100 [1 - \exp(-t^2/225) - t^2 \exp(-t^2/225)] \quad (II)$$

Время t в последней формуле изменяется в пределах $[0; t-t_n]$ (численные значения см. на рис. 7).

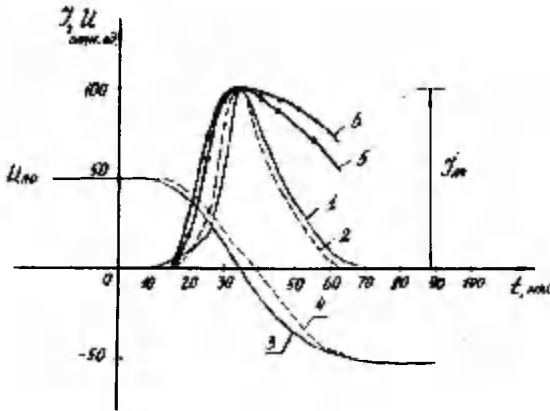


Рис. 7. "Волны" активного тока $I_A(t)$ и поляризационного напряжения $U_n(t)$.
 1 и 3 - экспериментальные зависимости $I_A(t)$ и $U_n(t)$ соответственно;
 2 - аппроксимация функции $I_A(t)$;
 4 - функция $U_n(t)$, полученная на основе аппроксимации $I_A(t)$ и аналитических соотношений;
 5 - функция $I_A(t)$, полученная на основе модели Шула-Френкеля;
 6 - функция $I_A(t)$ полученная на основе модели Зенера.

Сравнение функции (II) с экспериментальной в том диапазоне значений времени, где протекает "волна" активного тока, показано на рис. 7 (кривые 3 и 4).

Следуя механизму Пула-Френкеля, учитывая выражение (8) и имея в виду, что возбуждающее напряжение имело синусоидальную форму, "волну" активного тока можно представить в виде:

$$I(t) = K \left[\exp \left(\alpha \int_0^{t-t_H} \left(U_0 \sin \omega t - U_0 \sin \omega t_H - \beta \right) I(t) dt \right) - 1 \right]. \quad (I2)$$

Дифференцируя это выражение, получим условия для максимума $I(t)$:

$$U_0 \omega \cos \omega t = \beta A (t - t_H)^3 \exp \left[- (t - t_H)^2 / t_0^2 \right]. \quad (I3)$$

Решая это уравнение графически при подстановке вышеуказанных численных значений β , A , t_0 , t_H и ω (частота возбуждающего напряжения 5 кГц), получаем, что при $t_m \cong 1,8 \cdot 10^{-5}$ с значение U_0 равно 1,87 (в тех же относительных единицах, в которых на рис. 7 показаны значения U_H и I).

Затем, полагая в формуле (I2) $I_{max} = 100$, определяем коэффициенты α и K . В итоге, зная A , β , U_0 , α и K производим подсчет значений $I(t)$ по формуле (I2). Результаты показаны на рис. 7 (кривая 5).

Подобный же расчет был приведен для зинеровского механизма [9] туннелирования (кривая 6 рис. 7). Сравнение с экспериментальной "волной" тока (I, рис. 7) или близкой к ней аппроксимационной функцией (2, рис. 7) показывает, что передний фронт "волны" тока удовлетворительно аппроксимируется вышеуказанными аналитическими функциями (в соответствии как с механизмом Пула-Френкеля, так и Зинера), однако аналитический ход заднего фронта "волны" тока значительно более пологий, чем наблюдаемый экспериментально. Это расхождение может быть связано, в частности, с тем обстоятельством, что при моделировании "волны" тока рассматривались лишь условия рождения электронов, но не учтен эффект кулоновского отталкивания электронов локализованным отрицательным зарядом.

Выводы по модернизации модели ТПЭЛС

Чтобы исключить отмеченные выше противоречия и прийти к согласию с опытом, мы предположили, что в установленном режиме работы ТПЭЛС электроны, возникая у одной из границ "активный слой-диэлектрик", не переходят на другую, а, потеряв энергию при соударениях, "застревают" в объеме активного слоя, будучи захваченными центрами захвата и создают вблизи, например, катодной границы отрицательный объемный заряд, препятствующий дальнейшему протеканию электронного тока. В то же время у противоположной, анодной, границы электроны уходят из объема и, накапливаясь на границе, создают там отрицательный заряд, причем вблизи этой границы образуется положительный заряд. При перемене полярности возбуждающего напряжения роль границ меняется: анодная становится катодной, а катодная — анодной. Действующее, эффективное поле представляет собой суперпозицию внешнего поля приграничной области и поляризационного поля, образованного локализованным зарядом. Наиболее эффективная электролюминесценция развивается в приграничных областях протяженностью примерно 1000 \AA . Оценка показывает, что этой толщины вполне достаточно для вмещения эффективного эмиттера электронов. Действительно, для получения на трехслойной ТПЭЛС площадью $0,1 \text{ см}^2$ яркости $5 \times 10^3 \text{ кд/м}^2$ достаточно 10^{11} фотонов (если длина волны излучения $\sim 580 \text{ нм}$). Указанной яркости соответствует "волна" активного тока, переносящая заряд $5 \times 10^{-7} \text{ Кл}$, что соответствует 3×10^{12} электронам.

При обычно используемой концентрации $M_n (\sim 1\%)$, количество атомов M_n в одном монослое активного слоя площадью $0,1 \text{ см}^2$ составит 5×10^{11} . Таким образом, чтобы образовать "волну" активного тока, соответствующую яркости $5 \times 10^3 \text{ кд/м}^2$ необходимо 6 монослоев, т.е. приграничной зоны эффективного катода толщиной 30 \AA . При увеличении концентрации толщина эффективного катода может быть еще меньше. Практический эффект увеличения приграничной концентрации M_n в слое $ZnS:Mn$ отмечен в ряде японских патентов (например, [22, 23]). С этим, по-видимому, и связана высокая эффективность излучения электронов с центров захвата у границы $ZnS:Mn$ — диэлектрик.

Предложенная модель акцентирует внимание на характеристиках эффективного катода и, отдельно, на характеристиках эффективно излучающей зоны активного слоя. Известно,

что, например, концентрационные оптимумы этих двух областей ТПЭЛС существенно (почти на порядок) различны. Указанная физическая модель позволяет отдельно оптимизировать характеристики эффективного катода и "мишени" и, таким образом, направленно усовершенствовать светотехнические и электрофизические параметры ТПЭЛС в целом.

Предполагаемая физическая модель ТПЭЛС изложена здесь в общих чертах, и ее детали (такие, например, как кинетика формирования барьера при контакте диэлектрика с активным слоем, механизмы генерации носителей в приграничной зоне и в объеме и т.п.) нуждаются в дальнейшей разработке.

Автор выражает благодарность Э.К. Тальвисте за полезные дискуссии и большую помощь в подготовке материала к печати.

Литература

1. Theis D. - J. Luminescence, 1981, 22, 191.
2. Ynoguchi T., Takeda M., Kakihara Y., Nakata Y., Yoshida M. - Digest 1974 SID Int. Symp., Los Angeles, 1975, 84.
3. Takeda M., Kanataki Y., Kishishita H., Ynoguchi T., Okano K. - Proc. SID, 1981, 22/1, 57.
4. Zhong G.Z., Bryant F.J. - J. Luminescence, 1981, 24/25, 909.
5. Sasakura H., Kobayashi H., Tanaka S., Mito J., Tanaka T. - J. Luminescence, 1981, 24/25, 897.
6. Hale L.G., Garcia B., Ketchpel R.D., Lim T.C. - Int. Electron. Devices Meet. Washington D.C., 1980, N.Y., 1980, 719.
7. Kenji O., Yoshihiro H. - Jap. J. Appl. Phys., 1980, 19, Suppl. 1, 371.
8. Takahiro S., Nobuyuki S., Kenji O., Yoshihiro H. - Jap. J. Appl. Phys., 1982, 21, Suppl. 1, 383.
9. Smith D.H. - J. Luminescence, 1981, 23, 209.
10. Sasakura H., Kobayashi H., Tanaka S., Mito J., Tanaka T., Nakayama H. - J. Appl. Phys., 1981, 52, 6901.
11. Chen Y.S., Krupka D.C. - J. Appl.-Phys., 1972, 43, 4089.
12. Yang K.W., John S., Owen T., Smith D.H. - Proc. SID, 1981 22, 277.
13. Marelllo V., Onton A. - Appl. Phys. Lett., 1979, 34, 525.
14. Marelllo V., Samuelson L., Onton A., Reuter W. - J. Appl. Phys., 1981, 52, 3590.

15. Ferd W. - J. Luminescence, 1981, 23, 1.
16. Mareello V., Onton A. IEEE Trans. Electron. Devices, 1980, ED-27, 1767.
17. Mareello V., Onton A.,- J. Electrochem. Soc., 1980, 127, 2220.
18. Howard W.E. - J. Luminescence, 1981, 23, 155.
19. Бонч-Бруевич В.А., Звягин И.П., Миронов Л.Г. Доменная электрическая неустойчивость в полупроводниках. - М.: Наука, 1975. - 414 с.
20. Нечаев А.М. Радиотехника и электроника. 1982, 5, 1020.
21. Епифанов Г.И. Физические основы микроэлектроники.- М.: Советское радио, 1971. - 236 с.
22. Яп. пат. № 54-34957, заявл. 9.07.74.
23. Яп. пат. № 54-44558, заявл. 28.01.75.

MODELING OF THIN FILM ELECTROLUMINESCENT
STRUCTURE

V. Kulasov

S u m m a r y

A method is developed for determining the increments of active and reactive current through the conventional $Y_2O_3-ZnS:Mn-Y_2O_3$ thin film electroluminescent structure (TFELS) by switching on its luminous state. The method is based on a bridge circuit (Fig. 2b) in dark state of TFELS and having two types of branch elements. When active branch elements R are switched on the nonlinear active current I_A is recorded. By using capacitative branch elements C_n the reactive current proportional to the polarization voltage U_n introduced into the luminophor layer by excitation voltage U_{exc} can be determined. The time diagram of these quantities (I_A , U_n) recorded on the screen of an oscilloscope is given on Fig.4. The measured increments of the current do not exceed 10-15 per cent from their values in a dark state. So the polarization charge stored in the luminophor layer is found to be significant. The polarization charge distribution in TFELS is shown schematically on Fig.5.

A calculation is carried out to estimate the polariza-

tion charge density in TFELS (formulae (1)-(13), Fig.6;7). The density of polarization charge is found to be $10^{-8} - 10^{-9}$ C/cm², the field strength in barrier region having an order of magnitude $10^7 + 10^8$ V/m. By reconstruction the current waveform according to the formula (12) (Fig. 7) the Poole-Frenckel and Zener mechanisms of carrier multiplication are not significantly distinguished.

ЛУМИНЕСЦЕНЦИЯ И КИНЕТИКА СТАЦИОНАРНОГО СВЕЧЕНИЯ ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА

К.-С. К. Ребане

Исследовано влияние ионного легирования и последующего отжига на спектры свечения и температурное тушение монокристаллов сульфида цинка.

В полупроводниковой технологии метод ионного легирования получил большое распространение. В случае широкозонных полупроводников возможности легирования кристаллов путем ионной имплантации исследовались А.Н. Георгобiani и М.Б. Котляревским. Они применили этот метод для получения кристаллов сульфида цинка с *n*- и *p*-проводимостью. Подробно исследовались и другие, особенно спектральные свойства ионно-легированных кристаллов (см., например, [1,2]). Из этих и других ранее выполненных работ следует, что основное внимание при изучении ионно-легированных цинксульфидных кристаллов было обращено на спектральные свойства и на проводимость. Действие ионного легирования на кинетику свечения, в том числе и на кинетику стационарного свечения, почти не исследовалось. Краткое сообщение о действии ионного легирования на температурное тушение опубликовано нами в [3]. В данной работе исследовались как спектры свечения, так и кривые температурного тушения монокристаллов сульфида цинка, легированных ионами цинка.

Объекты и методика исследования

Для легирования использовались монокристаллы марки ЕТО 035054 ТУ с удельным сопротивлением $3,3 \cdot 10^{10}$ Ом.см, которые обладают слабым голубым свечением. Кристаллы легировали ионами цинка. Ионное легирование было осуществлено при помощи установки ИДУ-4. Энергия ионов при легировании - 50 кэВ. Доза ионов при легировании 10^{14} см⁻². После легирования поверхность кристалла оказалась сильно разрушенной. Отжиг кристалла для восстановления структуры проведен в вакууме при различных температурах.

Для исследования температурного тушения и влияния ионного легирования на него указанные выше монокристаллы были

предварительно активированы методом их прокаливании в порошкообразном лимнофоре $ZnS-Cd$ при $950^{\circ}C$ в течение 4-5 часов. После такой обработки кристаллы приобрели яркое голубое свечение. Спектры излучения были сняты в промежутке температур 115 К - 415 К на автоматическом спектрофотометре [4] с последующей обработкой спектров на ЭВМ. Из этих же спектров можно было получить и данные о действии ионного легирования на температурное тушение люминесценции. Были изучены следующие объекты: А - активированные прокалкой в $ZnS-Cd$ монокристаллы (исходные объекты); Б - кристаллы А, которые легировали ионами цинка; В - кристаллы Б, подвергавшиеся отжигу в течение 15 минут в вакууме при температуре 623 К и Г - кристаллы Б, отжигавшиеся при 723 К. При снятии спектров кристаллы возбуждались линией ртутной лампы 313 нм с легированной стороны кристалла, чтобы исключить балластное действие нелегированного объема кристалла, так как из разных опытов по определению глубины легирования (см., например, [5]) последняя не превышает нескольких сот ангстрем.

Спектры исследованных объектов

Для характеристики проделанных спектральных измерений приведем рисунок со спектрами излучения при разных температурах для кристалла Г (активированный, легированный и подвергнутый отжигу при 723 К.). Изменение интенсивности максимума полосы излучения, ее расположения и полуширины с температурой приведено в следующих таблицах.

Судя по расположению, полуширине и температурному сдвигу максимума полосы излучения, очевидно, мы имеем дело с одной элементарной полосой излучения $ZnS-Cd$ (см., например, обзор [6]). В исходном кристалле практически отсутствуют другие элементарные полосы, как, например, полосы с максимумами при 2,9 и 2,5 эВ и др., о чем свидетельствует малая полуширина полосы.

Легирование и дальнейшая обработка практически не оказывают влияния на расположение максимума полосы (сохраняется расположение и температурный сдвиг полосы). Некоторые изменения наблюдаются в полуширине полосы. Только легирование не изменяет существенно ширины полосы. Ширина полосы остается практически неизменной и после отжига при температуре 623 К. Только отжиг при 723 К вносит существенные изменения:

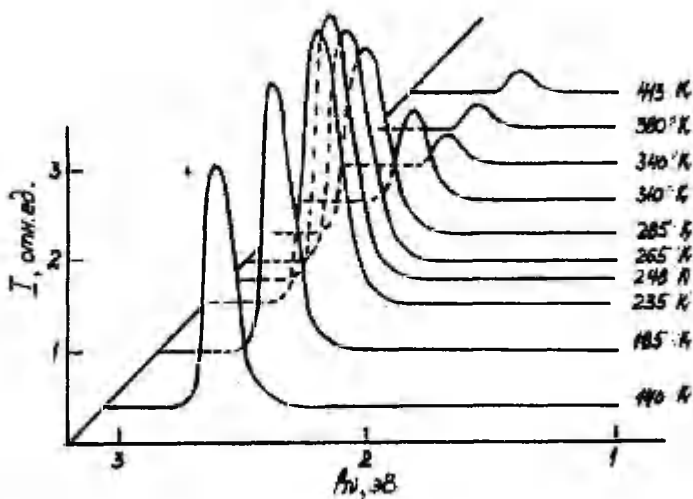


Рис. 1. Спектры излучения активированных кристаллов ZnS , легированных ионами цинка и отжигавшихся при 723 К.

Fig. 1. The emission spectra of activated $ZnS-C1$ crystals, implanted by 10^{14} cm^{-2} ions of Zn and annealed at 723 K.

Таблица I. Данные о спектрах излучения кристалла А (исходный).

T, K	Положение максимума спектра, E_{max} , эВ	Полуширина спектра, ΔE , эВ	Интенсивность в максимуме полосы излучения, I_{max} , отн.ед.
115	2,73	0,22	11,9
160	2,73	0,22	12,3
225	2,73	0,22	13,0
240	2,74	0,24	13,1
265	2,74	0,24	11,5
300	2,74	0,24	8,8
333	2,76	0,24	6,0
360	2,76	0,25	4,5
400	2,77	0,25	4,0

Таблица 2. Данные о спектрах излучения кристалла Б (легированный).

Т, К	E_{max} , эВ	ΔE , эВ	I_{max} , отн.ед.
152	2,73	0,20	4,2
200	2,73	0,22	4,4
243	2,73	0,23	4,7
265	2,73	0,23	4,8
290	2,74	0,24	3,5
320	2,74	0,24	1,8
340	2,77	0,24	0,8
370	2,78	0,26	0,6
415	2,78	0,27	0,5

Таблица 3. Данные о спектрах излучения кристалла В (отжигавшийся при 623 К).

Т, К	E_{max} , эВ	ΔE , эВ	I_{max} , отн.ед.
115	2,72	0,20	0,9
150	2,72	0,20	1,4
190	2,73	0,22	2,0
230	2,73	0,22	2,5
247	2,73	0,22	2,6
270	2,74	0,24	2,3
300	2,76	0,24	1,9
330	2,76	0,25	1,4
370	2,77	0,27	0,9
410	2,77	0,28	0,5

Таблица 4. Данные о спектрах излучения кристалла Г (отжигавшийся при 723 К).

T, К	E _{max} , эВ	ΔE, эВ	I _{max} , отн.ед.
140	2,72	0,20	2,8
185	2,72	0,22	3,0
248	2,73	0,24	3,1
265	2,73	0,25	3,2
285	2,73	0,25	2,9
310	2,74	0,27	2,1
338	2,74	0,30	1,2
380	2,78	0,33	0,7
412	2,78	0,38	0,5

при температурах ниже комнатных, полуширина спектра совпадает с полушириной спектра исходного кристалла, затем, с увеличением температуры, полуширина спектра резко увеличивается и при 410 К уже почти в 1,5 раза больше, чем у исходного кристалла.

Температурное тушение люминесценции

Из тех же приведенных в таблицах I-4 данных получены и кривые температурного тушения свечения в максимуме полос излучения для всех образцов А-Г. Кривые температурного тушения приведены на рис. 2. При этом мы не учитывали влияния уширения полосы излучения, которое особенно проявляется в области температурного тушения. Уширение полосы обуславливает кажущееся уменьшение яркости в максимуме полосы излучения. Более точные данные о температурном тушении элементарной полосы излучения получаются при излучении температурной зависимости суммарного излучения всей данной полосы $S = \int_0^{\infty} I(\omega) d\omega$. Однако, если полоса излучения неэлементарна, то этот способ ведет к существенным ошибкам. А полной уверенности в том, что в приведенных спектрах имеются элементарные полосы излучения, у нас нет, в особенности это относится к кристаллу Г.

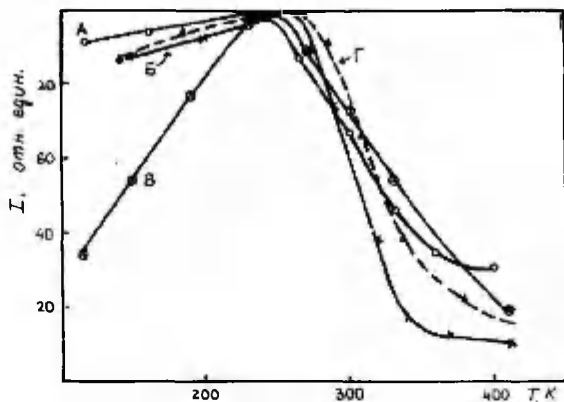


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности в максимуме полосы излучения для кристаллов. А - кристалл ZnS-Cr; Б - ZnS-Cr, легированный ионами цинка; В - кристалл Б, отжигаемый при 623 К; Г - кристалл Б, отжигаемый при 723 К.

Fig. 2. Temperature quenching curves of the luminescence at the maximum of emission band. А - crystal ZnS-Cr, Б - ZnS-Cr doped by ion implanting with Zn; В - crystal Б annealed at 623K, Г - crystal Б annealed at 723K.

Из рисунка видно, что ионное легирование и дальнейший отжиг кристалла оказывает существенное влияние на кривые температурного тушения. На кривых зависимости интенсивности люминесценции от температуры есть две области: область температурного тушения при температурах выше 250 К и область более низких температур, в которой наблюдается рост интенсивности с увеличением температуры. Легирование смещает область начала тушения на 20-30° в сторону более высоких температур, и спад интенсивности с температурой будет более резким. Энергия активации тушения растет с $E_A = 0,26$ эВ до $E_B = 0,42$ эВ. Отжиг при 623 К изменяет существенно низкотемпературную часть кривой температурной зависимости: наблюдается существенный рост интенсивности с температурой. В области тушения уменьшение интенсивности с температурой существенно ослабевается, и энергия активации тушения при-

обретает почти такое же значение, как у исходного кристалла $E_B = 0,24$ эВ. Отжиг при 723 К восстанавливает медленное разгорание низкотемпературной интенсивности, а в высокотемпературной области тушение опять ускоряется, и $E_T = 0,36$ эВ.

Таким образом, явление температурного тушения очень чувствительно к ионному легированию и отжигу дефектов, появившихся при легировании.

Обсуждение результатов

Как мы уже выше отметили, полоса излучения при 2,72 эВ и с шириной $\sim 0,22$ эВ является, очевидно, элементарной. В работе [7] дается интерпретация элементарным полосам излучения ZnS в голубой области излучения: полоса 2,5 эВ - ассоциат $(V_{Zn} Cl_S)^-$, полоса 2,66 эВ - междуузельный цинк Zn_i , полоса 2,91 эВ - вероятно, одиночный донор Cl_S , полоса 3,07 эВ - вероятно, вакансия серы V_S . В нашем случае вряд ли имеем дело с междуузельным цинком Zn_i . Полоса образуется при прогреве кристалла в порошке $ZnS-Cl$, и расположение ее максимума при комнатной температуре - 2,76 эВ. Это слишком сильно отличается от расположения максимума излучения полосы Zn_i . Кроме того, ее температурная зависимость совпадает достаточно хорошо с кривыми температурного тушения кристаллов $ZnS-Cl$, исследованных в работе [7]. Величины энергии активации температурного тушения получаются в нашем случае меньше, чем в других аналогичных случаях. Факт, что ионное легирование цинком практически не действует на спектры свечения, свидетельствует, что ионы цинка и другие собственные дефекты, которые могут образоваться при легировании, в состав центров свечения кристаллов А, Б и В не входят.

Обстоятельство, что при легировании спад кривой температурного тушения становится более резким, говорит об увеличении доли безызлучательных переходов. Не исключено, что эти переходы связаны с внедренными в кристалл ионами цинка. Отжиг кристалла при 630 К, по-видимому, способствует образованию в кристалле F^+ -центров [8]. С этим согласуется также рост интенсивности с температурой в низкотемпературной области кривой температурной зависимости интенсивности от температуры кристалла В (см., [9]). При образовании F^+ -центров во время прокаливании число центров тушения,

связанная с внедренными ионами-цанга может уменьшаться и отсюда становится понятным, почему ход температурного тушения кристаллов А и В аналогичен и значения их энергий температурного тушения близки.

F^+ -центры в кристаллах сульфида цинка стабильны до 700 К [10]. Прогрев при 723 К разрушает F^+ -центры. Глубокие уровни разрушаются, рост в низкотемпературной области кривой температурного тушения исчезает. Одновременно возникает много вакансий серы, свободных ионов цинка и других дефектов. Эффективные центры тушения могут восстановиться. Они, даже в малом количестве, могут вызывать резкий спад интенсивности свечения в области температурного тушения [11]. Одновременно появление разных подвижных собственных дефектов в решетке способствует захвату и агрегации их при центрах излучения. Наряду с одной элементарной полосой появляются и другие голубые полосы. Полуширина суммарной полосы увеличивается, что хорошо видно из таблицы 4.

Для более глубокого понимания природы процессов, происходящих при легировании и отжиге кристаллов ZnS ионами цинка надо провести еще дополнительные исследования. Однако, и из приведенных в данной работе материалов следует, что ионное легирование и отжиг дефектов оказывает на кинетику люминесценции более существенное влияние, нежели на спектры излучения.

Выражаю искреннюю благодарность Т. Кольмоя за легирование кристаллов, Р. Ратассепп и Л. Панковой за измерения спектров и У. Нымм за разрешение использовать установки измерения спектров.

Литература

1. Георгобиани А.Н., Котляревский М.Б. Тезисы докладов всесоюзного совещания по люминесценции, посвященного 90-летию со дня рождения академика С.И. Вавилова. 1981, 16.
2. Демин В.И., Дравин В.Д., Лудзис О.С., Спицын А.В. Тезисы докладов всесоюзного совещания по люминесценции, посвященного 90-летию со дня рождения академика С.И. Вавилова. 1981, 160.
3. Ребане К.-С.К. Тезисы докладов всесоюзного совещания по люминесценции, посвященного 90-летию со дня рождения академика С.И. Вавилова. 1981, 98.

4. Нымм У.Х., Нейман Л.О., Тийрик А.К. - Приб. и техн.эксп. 1980, № 5, 187.
5. Krinicki J.- Electron Technology , 1979, 12, 1, 77.
6. Нымм У.Х. Природа люминесценции самоактивированных и активированных медью кристаллофосфоров типа сульфида цинка. Рукопись, деп. в ВИНИТИ, № 421980 , Тарту, 1980, 127.
7. Плухина Э.П., Панасюк Е.И., Туницкая В.Ф., Филина Т.Ф. - Труды ФИАН, 1972, 59, 38.
8. Ото А. Э.-Р., Ребане К.-С.К. Уч. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту, 1980, 81.
9. Ребане К.-С.К. - Опт. и спектр., 1962, 12, 254.
10. Отс А.Э. - Труды Института физики и астрономии АН Эст. ССР № 41. Тарту, 1972, 100.
11. Тимофеев Ю.П., Фок М.В. - Труды ФИАН, 1980, 59, 3.

THE LUMINESCENCE OF THE KINETICS OF
STATIONARY EMISSION OF THE ION IMPLANTED
CRYSTALS OF ZnS

K.- S. Rebane

S u m m a r y

ZnS-C1 crystals are doped with Zn by ion implanting method (10^{14} Zn ions on cm^2 , 50 keV). The luminescent spectra (maximum at 2.72 eV and band width 0.20 eV at 120K) do not change at implanting and annealing at 623 K (see Tables 1-3). Annealing at 723K results an increase in the spectral width to 0.35 eV (see Table 4 and Fig.1). The temperature quenching curves are very sensitive to ion implantation and annealing process (see Fig.2). The measured spectra and temperature quenching curves can be explained supposing that doping with Zn ions creates nonradiative centres. Annealing at 623K reduces the number of nonradiative centres and creates F^+ -centres. Annealing at 723K destroys F^+ centres and regenerates nonradiative centres.

О ДВУХ РЕЖИМАХ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Т. Х. Кюльмоя, Э. К. Тальвисте

Представлены новые и проанализированы существующие данные, указывающие на наличие в электролюминесцирующих системах критического напряжения, выше которого развивается ЭЛ, связанная эмиссией носителей в кристалл и характеризуемая постоянством квантового выхода.

Существует ряд указаний на то, что характер свечения порошковых, а также монокристаллических $ZnS:Cu$ - люминофоров зависит от уровня возбуждающего напряжения. Наиболее четко это прослеживается при одновременном действии электрического поля и света на люминофор (см., например, [1, 2]). Добавочное свечение при одновременном возбуждении может быть как положительным, так и отрицательным. При малых полях наблюдается, как правило, тушение фотолюминесценции, а при более высоких преобладает усиление свечения, хотя тушение может присутствовать и при этих напряжениях. Все это, как указывается в [1], приводит к большому разнообразию и запутанности наблюдаемых явлений.

В настоящей работе предпринята попытка выявить дополнительные критерии для качественного различения явлений, протекающих в ZnS - люминофорах при различных уровнях стационарного возбуждения.

Удобным объектом для исследования совместного возбуждения являются люминофоры, в которых под действием света и поля возбуждаются различные спектральные полосы свечения. В качестве такого объекта нами выбраны высокоомные монокристаллы сульфида цинка, выращенные по ЕТО 035054 ТУ. Сколотые из слитков пластинки размерами $5 \times 5 \times 0,5$ мм легировали диффузией из смеси галогидных солей, содержащих медь, при температуре $950^\circ C$ в течение 3 часов. Под действием УФ-излучения лазера ЛГИ-27 ($\lambda_{\text{возб.}} = 337$ нм) в них возбуждается зеленая полоса излучения с $\lambda_{\text{max}}^{\text{ФЛ}} = 520$ нм. При подаче на кристалл переменного напряжения звуковой частоты при помощи электродов из алюминия и полупрозрачного SrO_x в этих крис-

талях возбуждается голубая полоса $\lambda_{max}^{эл} = 465$ нм. На рис. 1 приведено отношение интенсивностей люминесцентного излучения в максимуме зеленой полосы при возбуждении одним УФ-излучением и с дополнительно приложенным полем. Видно, что отношение интенсивностей проходит через минимум при определенной амплитуде приложенного переменного поля (частотой 5 кГц) и в дальнейшем стремится опять к единице. На том же рисунке представлена также зависимость яркости ЭЛ (в голубой полосе излучения) от напряжения. Существенно, что

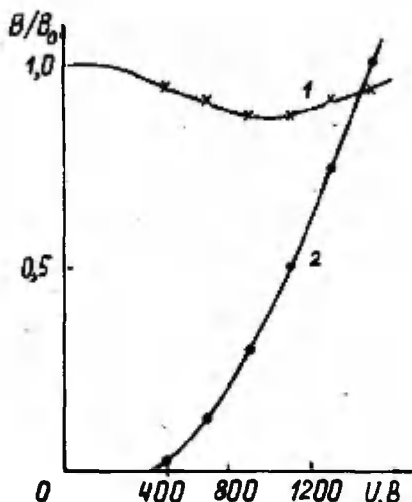


Рис. 1. 1 - отношение интенсивностей фотолуминесценции в зеленой полосе излучения монокристалла $ZnS:Cu$ с приложенным к кристаллу напряжением (B) и без него (B_0) в зависимости от величины этого напряжения U . 2 - зависимость интенсивности электролюминесценции в голубой полосе от напряжения (относительные единицы другие).

Fig. 1. 1 - the ratio of intensities of photoluminescence in the green emission band of the $ZnS:Cu$ monocrystal under the applied voltage (B) and without it (B_0) in dependence on the amplitude of these voltage U . 2 - the dependence of the intensity of electroluminescence in the blue emission band on the applied voltage (different arbitrary units are used).

при данном, довольно малом перекрытии полос доля интенсивности от голубого свечения ЭЛ в максимуме зеленой полосы не превышает 1-2 процентов. Таким образом, наличие голубой ЭЛ является индикатором формирования приповерхностного барьера в кристалле, а в зеленой полосе при этом можно наблюдать влияние барьерного поля на фотолюминесценцию без сколько-нибудь заметного вмешательства собственно электролюминесцентного свечения.

Наличие минимума на кривой I рис. 1 можно объяснить следующим образом. На напряжениях, ниже некоторого критического, преобладает обеднение приповерхностной области кристалла фотогенерированными электронами, которые уносятся приложенным полем в глубь кристалла, где их участие в излучательной рекомбинации затруднено. При напряжении выше критического должна иметь место обратная ситуация, т.е. приток электронов в приповерхностную область возбуждения. Это возможно в результате эмиссии с электродов и (или) высвобождения с поверхностных уровней. В поликристаллических люминофорах это может произойти также путем межблочного и межкристаллитного туннелирования.

Наличие некоторого критического напряжения в возбуждении ЭЛ может оказаться весьма общим. Напомним, что критическое напряжение формирования волны яркости установлено уже в [3]. Причины того, что в поликристаллических ЭЛ-слоях не наблюдается никаких особенностей вольт-яркостной характеристики при переходе через критическое напряжение, раскрыты в [4].

Предполагаемая выше конкуренция расширения барьера и эмиссии носителей должна сказываться в нелинейной емкости образца. Для поликристаллических ЭЛ-слоев соответствующий минимум на вольт-фарадной характеристике был получен нами в [5]. Здесь мы укажем на еще одно возможное проявление перехода напряжения возбуждения через критическую область.

На рис. 2 приведена зависимость квантового выхода от напряжения для порошковых ЭЛ-слоев с $ZnS:Cu$ - электролюминофоров. Величина ρ , пропорциональная квантовому выходу, определена здесь как $\rho = B/I_a$, где B - яркость и I_a - активный ток ЭЛ-слоя. I_a определен через поглощаемую в ЭЛ-слое активную мощность W , измеряемую при помощи моста с селективным индикатором [6]: $I_a = W/U$. Абсолютные яркости ЭЛ-слоя измерены визуальным фотометром ВФМ-57. Оказывается, что начиная с некоторого напряжения

квантовый выход ЭЛ-слоя можно считать постоянным (кривые 1, 2 рис. 2). Абсолютная его величина для данных образцов составляет $0,2+0,3$, если принять, что 75% ЭЛ-излучения выходит из слоя [7]. Область напряжений перехода на участок постоянства квантового выхода соответствует максимуму энергетического выхода как функции напряжения [8].

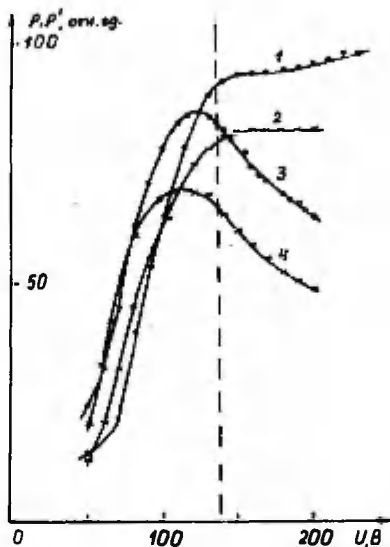


Рис. 2. Зависимость квантового (1,2) и энергетического (3,4) выхода электролюминесценции порошкового ЭЛ-слоя с $ZnS:Cu$ от напряжения возбуждения на частоте $0,4$ кГц (2,4) и 1 кГц (1,3).

Fig. 2. The dependence of quantum (1,2) and energetic (3,4) efficiency of electroluminescence of the EL layer with powdered $ZnS:Cu$ electroluminophor on the applied excitation voltage for the frequencies 0.4 kcps (2,4) and 1 kcps (1,3).

Постоянство квантового выхода свидетельствует о том, что ЭЛ-излучение носит рекомбинационный характер, и его темп определяется главным образом током, подводящим электроны к ионизованным центрам свечения. Интересно отметить, что постоянство выхода (пропорциональность яркости току) соблюдается и для пленочных систем, например, для структуры $Ta_2O_5 - ZnS:Mn-Ta_2O_5$ в пределах более двух порядков величины [9]. Это несмотря на то, что пленочные системы обладают резко нелинейной вольт-яркостной характеристикой типа пороговой, а также внутренней электрической и оптической памятью. Дальнейшее сходство между пленочными и порошковыми ЭЛ-слоями подтверждается обнаружением бистабильного режима возбуждения ЭЛ порошковых люминофоров [10], а также аналогией в проявлении поляризационного заряда у пленок [11] и порошковых ЭЛ слоев [5].

Продолжая эту аналогию, можно заключить, что режим возбуждения ЭЛ, связанный с эмиссией носителей в кристаллы и характеризующийся постоянством квантового выхода, является общим для различных ЭЛ-систем. В пленках включение этого режима имеет весьма четкое пороговое напряжение, в порошковых слоях, а также толстых монокристаллах, переход в этот режим осуществляется более плавно, но все же можно выделить некоторый интервал напряжения перехода. При исследовании совместного действия света и поля на люминофоры это обстоятельство должно быть учтено.

Авторы выражают благодарность Т. Рябовой за участие в измерениях.

Литература

1. Верещагин И.К.-Электrolюминесценция кристаллов. М., 1974, §33.
2. Лембра Л.А., Селлиов Л.И. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 632. Тарту, 1982, 67.
3. Георгобидани А.Н., Фок М.В. - Опт. и спектр., 1960, 9, 775.
4. Фок М.В. - ФТП, 1980, 14, 84.
5. Кольмоя Т.Х., Тальвисте Э.К. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту, 1980, 12.
6. Фомина А.М.-Химия и технология люминофоров. Л., 1968, 54.
7. Кыласов В.А. и др. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту, 1980, 42.

8. Прикладная электролюминесценция. Под ред. М.В. Фока. М., 1974.
9. Törnquist R.O., Tuomi T.O. - J. Luminescence 1981, 24/25. 901.
10. Татарникова Л.И.—Рук. деп. ВИНТИ, № 5791-81. Иркутск 1981.
11. Кыласов В.А. Наст. сб., с. 58.

ON TWO EXCITATION RATES OF ELECTROLUMINESCENCE

T. Kälmoja, E. Talviste

S u m m a r y

At some critical value of applied A.C. voltage (Fig.1) a characteristic minimum occurs on the electroluminescent curve of two-band emitting monocrystal. An analogous appearance of "critical" voltage at powdered ZnS:Cu electroluminophor is demonstrated on Fig. 2. Here the quantum efficiency of electroluminescence acquires a constant value at the higher voltages. Other examples of the presence of some kind of critical excitation rate such as the voltage for the formation of brightness wave (Ref.3) and the voltage corresponding to the minimum on the capacitance voltage characteristic (Ref.5) are reviewed. It is supposed that at the voltages higher than critical an effective emission of carriers into the electroluminescent crystal takes place. Such a phenomenon occurs at mono- and polycrystalline electroluminophors and at thin film EL systems.

ОСОБЕННОСТИ СВЕЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ $ZnS:Cu$ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ

Л. Д. Матизен, Т. В. Пузенко, Э. К. Тальвисте

Экспериментально показано, что изменения в вольт-яркостных и спектральных характеристиках порошкового электролюминофора $ZnS:Cu$ при его измельчении прессованием и травлении аналогичны изменениям в этих характеристиках, вводимым вариацией условий контактирования зерен в ЭЛ-слое. Это считается признаком определяющей роли межкристаллитного туннелирования носителей в ЭЛ-слое.

Известен ряд способов преимущественного воздействия на поверхность микросталлов порошковых ZnS -электролюминофоров, которые имеют незначительное влияние на их объемные свойства. К таковым можно отнести травление люминофоров в растворах кислот и цианистых солей [1, 2], обработку люминофоров в растворах, содержащих медь [3] или не содержащих [4], нанесение на поверхность люминофора тонких пленок неорганических веществ [5, 6], адсорбция газов [7-9] и паров воды [10], а также ряд способов механического измельчения люминофора растиранием [11] или прессованием [12]. Установлено также, что влияние связующего диэлектрика на характеристики электролюминесцирующих (ЭЛ) слоев не сводится только к перераспределению напряжения между люминофором и связующим, а проявляется в таких явлениях как "сверхяркость" ЭЛ слоев на основе сильнополярных связующих [13], или же исключительно высокая стабильность ЭЛ-слоев со специально подобранными связующими [14].

Перечисленные выше эффекты наблюдались в отдельности на различных люминофорах, что затрудняет их количественное сравнение, тем более, что возможный вклад побочных факторов далеко не всегда проверялся.

Нами предпринята попытка сравнительной оценки различ-

ных способов воздействия на модельный люминофор. В качестве такого люминофора был подобран $ZnS-Cu$, синтезированный безгазовым способом при температуре $980^{\circ}C$ в накрытом кварцевом сосуде со следующим составом шихты:

ZnS - 1,
 CdS - $1,0 \cdot 10^{-2}$,
 $AlCl_3$ - $4,7 \cdot 10^{-3}$,
 $CuCl_2$ - $5,7 \cdot 10^{-3}$,
 S - $7,3 \cdot 10^{-2}$,
 NH_4Br - $1,7 \cdot 10^{-2}$,
 NH_4I - $2,2 \cdot 10^{-3}$

в течение 80 минут. После охлаждения до комнатной температуры люминофор отмывался от поверхностного сульфида меди "аммиачным" способом.

В качестве способов воздействия на люминофор применялись его травление в уксусной и разбавленной азотной кислотах, а также измельчение по методике работы [12] прессованием при давлении 250 МПа в течение 2 мин. ЭЛ-слои на основе всех испытываемых модификаций люминофора изготавливались методом сухого нанесения люминофора на поверх-

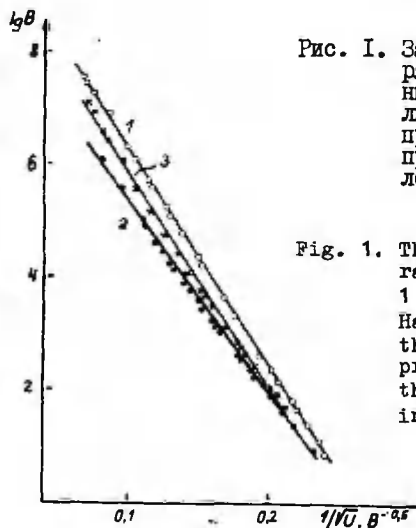


Рис. 1. Зависимость яркости от напряжения ЭЛ-слоев. 1 - исходный люминофор, 2 - тот же люминофор после прессовки при давлении 2500 атм. 3 - прессованный люминофор, травленный в уксусной кислоте.

Fig. 1. The brightness-voltage characteristics of EL layers. 1 - the initial $ZnS:Cu, Al, NaI$ electroluminophor; 2 - the same luminophor after pressures up to 250 МПа; 3 - the pressed luminophor etched in acetic acid.

ность слоя жидкого диэлектрика [15], обеспечивающим равномерное и хорошо сравнимые слои. Для исключения возможного влияния связующего диэлектрика адгезионного типа во всех образцах был применен лак ЭП-96 единой партии изготовления.

Вольт-яркостные характеристики (ВЯХ) исследованных модификаций люминофоров представлены в координатах, соответствующих спрямлению ВЯХ вида

$$B = B_0 \exp(-t/\sqrt{U}), \quad (I)$$

где B - яркость,
 U - напряжение возбуждения,
 B_0 и t - постоянные коэффициенты.

Приведенные ВЯХ сняты на частоте 2 кГц, при этом проверено, что качественная картина остается той же в интервале частот 0,8 + 5 кГц. ВЯХ исходного люминофора представлена на рис. 1 линией 1, того же люминофора, прошедшего прессование при 250 МПа - линией 2, прессованного люминофора с последующим травлением в уксусной кислоте - линией 3. Установлено, что травление в разбавленной азотной кислоте приводит к качественно аналогичным результатам. Абсолютные яркости конструктивно одинаковых ЭЛ слоев с перечисленными модификациями люминофора, измеренные при 150 В, 5 кГц визуальным фотометром ВФМ-57, относятся как $B(1):B(2):B(3) = 1:0,65:0,85$. Таким образом, прессование приводит к снижению яркости люминофора, но не в такой мере как измельчение растрением, при котором наблюдается уменьшение яркости в 10 раз [11]. Травление в кислоте сопровождается частичным восстановлением яркости аналогично обработке в $NaCN$ [11].

Из рис. 1 видно, что коэффициент t в формуле (I), который связывает условиями концентрации поля на барьерах [16-18], оказывается для прессованного люминофора (линия 2) меньше чем у исходного, что принято считать признаком улучшения барьерных свойств зерен электролюминофора. Травление в кислоте возвращает значение t на уровень исходного люминофора.

Отмеченные вариации t четко коррелируются со смещением полосы спектров излучения этих же модификаций люминофоров, представленных на рис. 2. Спектры свечения сняты при помощи монохроматора УМ-2 в режиме возбуждения 200 В, 2 кГц. При этом проверялась установленная ранее [19] неза-

висимость формы спектральной полосы излучения от амплитуды возбуждающего напряжения для подобных электролюминофоров.

Оказывается (рис. 2) , что прессование люминофора приводит к смещению спектральной полосы, в особенности ее коротковолнового края к высоким энергиям кванта по сравнению с исходным люминофором. После травления в кислоте коротковолновый край полосы занимает свое первоначальное положение, одновременно наблюдается небольшое уширение полосы в длинноволновую сторону.

Далее установлено, что подобного масштаба вариаций в исследованных характеристиках можно добиваться и в принципе иным способом, а именно изменением условий контактирования зерен в ЭЛ слое. В данной работе это делалось изменением в процессе изготовления ЭЛ-слоя вязкости диэлектрического лака при нанесении подслоев, непосредственно связывающих

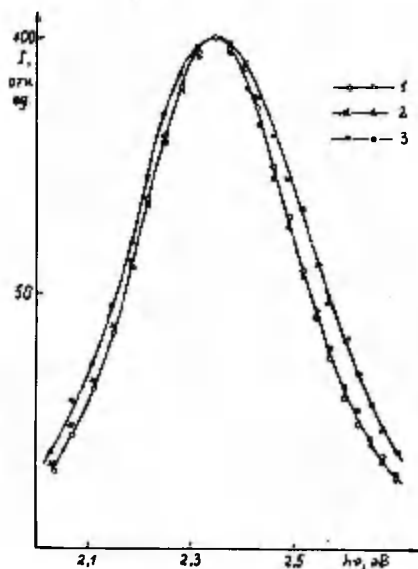


Рис. 2. Спектры свечения модификаций люминофоров. Обозначения соответствуют рис. 1.

Fig. 2. The emission spectra of different modifications of luminophors. The curves are marked with numbers in accordance with Fig. 1.

зерна люминофора. Общая толщина ЭЛ-слоя и содержание люминофора в нем поддерживались при этом одинаковыми. ВЯХ ЭЛ-слоя с улучшенным контактированием исходного люминофора приведена на рис. 3 (линия 2). Примечательно, что она имеет характерный излом при средних напряжениях возбуждения. Наклон ВЯХ при напряжениях ниже излома равен наклону ВЯХ ЭЛ-слоя обычной конструкции (линия 1). Подобная же ситуация имеет место для прессованного люминофора (линия 3 - слой с улучшенным контактированием, линия 4 - обычный слой).

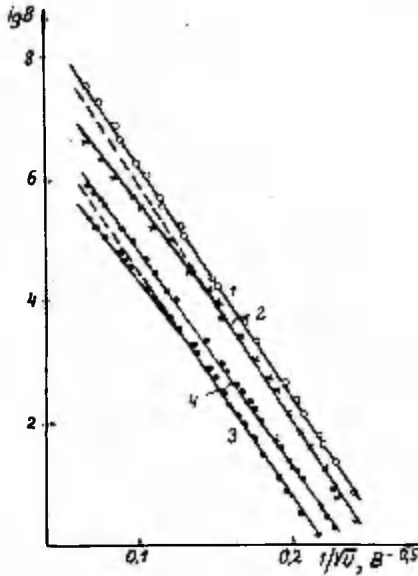


Рис. 3. Зависимость яркости от напряжения ЭЛ-слоев. 1 - исходный люминофор, 2 - тот же люминофор в слое с улучшенным контактированием, 4 - прессованный люминофор, обычный слой.

Fig. 3. The brightness-voltage characteristics of EL layers. 1 - the initial ZnS:Cu, Al, NaI electroluminophor, conventional layer; 2, 3 - the EL layers with improved contacts between grains (2 - the initial luminophor, 3 - the pressed one); 4 - the pressed luminophor in conventional EL layer.

Спектры свечения этих слоев приведены на рис. 4. В слое с улучшенным контактированием зерен исходного люминофора наблюдается сдвиг полосы в целом, а в особенности ее коротковолнового края к высоким энергиям (кривая 2 , рис. 4). Это сходство со сдвигом при раздроблении прессованием (рис.2).

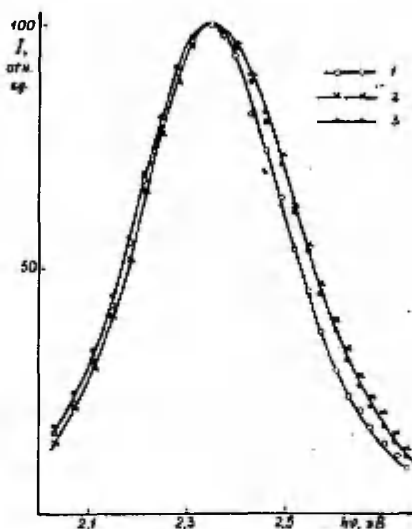


Рис. 4. Спектры свечения модификаций люминофоров. Обозначения соответствуют рис. 2.

Fig. 4. The emission spectra of different modifications of an electroluminophor. The curves are marked with numbers in accordance with Fig.3.

В ЭЛ-слое с улучшенным контактированием зерен прессованного люминофора сдвиг коротковолнового края дальше не увеличивается, а наблюдается общее уширение полосы за счет длинноволнового края (кривая 3 рис.4). Этот длинноволновый сдвиг подобен тому, что имел место при травлении люминофора (рис. 2).

Таким образом, оказывается, что изменения в вольт-ярко-

стных и спектральных характеристиках электролюминофоров, характерные для прессования и травления, могут быть получены и изменением условий контактирования зерен в ЭЛ-слое. Существенное влияние контактирования зерен на характеристики их электролюминесценции установлено в [18, 20]. Там наблюдаются отклонения от прямолинейности ВЯХ отдельных кристалликов, качественно аналогичные полученным нами для ЭЛ-слоев (линии 2, 3 рис. 4). Коэффициент k тех же ВЯХ выше точки излома ВЯХ меньше чем для ЭЛ-слоев с худшим контактированием, что также соответствует результатам [18, 20]. Это подтверждается, что в исследованных нами ЭЛ-слоях действительно удалось улучшить условия контактирования зерен. Дополнительно установлено, что улучшение условий контактирования приводит к увеличению доли голубого свечения в спектре излучения ЭЛ-слоя. Предварительный расчет по выделению голубой подполосы из спектров излучения по методу Аленцева-Фока [21] дает для максимума этой полосы $\sim 2,6$ эВ. Таким образом, при улучшении контактирования возбуждается преимущественно голубая "медная" полоса излучения, т.е. подтверждается выдвинутое в [19] предположение. Отметим, что голубая полоса с максимумом 2,67 эВ ($\lambda = 465\text{нм}$) преобладает в светодиодах на основе ZnS [22, 23].

Считая изменение условий контактирования основным во всей совокупности явлений, наблюдаемых при поверхностной обработке люминофоров, следовало бы заключить, что прессование люминофора эквивалентно улучшению этих условий, а травление действует в обратном направлении. Это понятно, если учесть решающую роль тока, входящего в барьерные области электролюминесцирующего кристалла [17, 18]. Этот ток можно рассматривать как состоящий из двух составляющих: поток носителей с поверхностных уровней и ток в результате межкристаллитного переноса, по всей видимости туннельного характера. При раздроблении люминофора прессованием увеличивается удельная поверхность люминофора и вместе с тем поток с поверхностных уровней. Травление же, удаляющее поверхностные слои, имеет обратное действие.

Количественное разделение этих составляющих тока в поликристаллических ЭЛ-слоях представляет собой сложную задачу, можно лишь заключить, что дальнейший детальный анализ спектров свечения может при этом оказаться весьма полезным.

Авторы выражают благодарность И. Севостьяновой за участие в измерениях.

Литература

1. Krehmeller A. - J. Electrochem. Soc., 1960, 107, 8.
2. Goldberg P., Faria S. - J. Electrochem. Soc., 1960, 107, 521.
3. Zalm P. - Philips Res. Rep., 1956, 11, 353, 417.
4. Реало К.В. и др.-Тезисы докладов на III совещании по электролюминесценции. Тарту, 1969, 47.
5. Сошин Н.П., Орлов И.Н.-Электролюминесценция твердых тел. Киев, 1971.
6. Сошин Н.П. и др.-Материалы У Всесоюзного совещания по электролюминесценции. Ставрополь, 1974, 42.
7. Верещагин И.К. - Опт. и спектр., 1960, 8, 420.
8. Верещагин И.К., Драпак И.Т. - Опт. и спектр., 1962, 12, 122.
9. Матизен Л.Д. и др.-Вопросы физики электролюминесценции. Киев, 1975, 158.
10. Стауэр Э.В., Балабанова М.Т.-Тезисы докладов на II совещании по электролюминесценции, Днепропетровск, 1967, 61.
11. Кузнецова Р.О., Золотарев В.Ф.-Вопросы оптоэлектроники и спектроскопии, вып. 3. Ульяновск, 1975, 37.
12. Ребане К.-С.К. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 592. Тарту, 1981, 47.
13. Солодкин В.Е., Тальвисте Э.К.-Изв. вузов СССР. Физика, 1968, №1, 140.
14. Walentyowicz E., Czajkowski M.A. - Phys. stat. sol.(a), 1980, 57, K21.
15. Хавруняк В.Г.-Тезисы докладов на II совещании по электролюминесценции. Днепропетровск, 1967, 67.
16. Goldberg P. - J. Electrochem. Soc., 1959, 106, 34.
17. Львова Е.Ю.-Опт. и спектр., 1967, 22, 600.
18. Верещагин И.К.-Электролюминесценция кристаллов. М., 1974.
19. Кольмоя Т.Х. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 592. Тарту, 1982, 29.
20. Верещагин И.К.- Опт. и спектр., 1966, 20, 1066.
21. Фок М.В. - Тр. ФИАН СССР, 1972, 59, 3.
22. Лукьянчикова Н.Б. и др.-Фотометрия и ее метрологическое обеспечение. М., 1979, 26.
23. Kukimoto H. et al.-J. Electroluminescence, 1976. 12/13 . 923.

THE PECULIARITIES OF EMISSION OF
POLYCRYSTALLINE ZnS-Cu ELECTROLUMINOPHORS

L. Matisen, T. Puzenko, E. Talviste

S u m m a r y

Preliminary pressing of powdered ZnS-Cu, Al, HgI₂ electroluminophors up to pressures 250 MPa leads to the broadening of the emission band towards the high energies (curve 2 versus 1 on Fig. 2). The slope of the brightness-voltage characteristics (the coefficient b in formula (1)) is lowered simultaneously (Fig. 1). The following etching in acetic (or in dilute nitric) acids removes these changes (curves 3 on Figs 1 and 2) almost completely and the level of integral brightness is lowered. The EL layers between crystallites with improved contacts were prepared using dilute lacquer for binding grains in EL layers having the same total thickness. The brightness-voltage characteristics of such layers (curves 2 and 3 on Fig.3) show a break at medium voltages leading to lower values of coefficient b at higher voltages (Fig.3) analogous to that described in Ref. 18, 20 for contacting pairs of grains. Better contacting is concurrent with the broadening of the emission band towards the high energies (curves 2,3 versus 1 on Fig.4) similar to the previous one. It has been established earlier (Ref.19) that the shape of the emission band of such luminophors is independent of the amplitude of voltage. So the conclusion is drawn that the peculiarities described are induced by intercrystallite emission current in EL layer. The blue subband in the emission spectrum is preferably excited by that current.

ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА СТАРЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ

И. К. Верещагин, С. М. Кокин

Приведены данные о влиянии влаги на свойства электролюминесцентных конденсаторов. Обсуждены причины быстрого старения электролюминофоров в присутствии влаги. Рассмотрены экспериментальные и теоретические зависимости скорости старения от напряжения.

Увеличение скорости спада яркости цинксulfидных люминофоров, работающих в присутствии влаги, было отмечено в ряде работ [1-5]. Влияние влаги связывается с электрохимическими процессами, которые приводят к образованию на поверхности зерен люминофора темного слоя металлического цинка [6,7]. В работах [8,9] было показано, что проникновение влаги в электролюминесцентный конденсатор (ЭЛК) сопровождается увеличением доли напряжения, приложенного непосредственно к зернам люминофоров с синим и зеленым свечением, и значительным ускорением электродиффузионных процессов. В результате происходит расширение областей концентрации поля, уменьшение напряженности поля в них и падение скорости генерации неравновесных носителей [10,11]. Электродиффузия ионов меди может приводить также к изменению тока электронов, входящих в барьеры, вследствие изменения характеристик источника электронов (например, второй фазы) и условий их проникновения в области сильного поля. Старение такого типа является преобладающим, хотя одновременно может происходить и потемнение образцов.

В настоящей работе продолжено изучение явлений, наблюдающихся при старении электролюминофоров в присутствии влаги. Большинство приведенных данных относится к образцам типа $ZnS - Cu$, Mn (ЭЛ-580), которые обладают желтым свечением.

Люминофор находился в твердом диэлектрике (или воздухе) и возбуждался в плоском конденсаторе синусоидальным напряжением частотой 0,4-1 кГц.

Если влага проникает по трещинам и пустотам в диэлектрик-наполнитель, то общая диэлектрическая проницаемость слоя и емкость конденсатора должны увеличиваться. Одновре-

менно должна возрастать и яркость электролюминесценции (ЭЛ), так как увеличение диэлектрической проницаемости воздушных прослоек приведет к увеличению напряжения, падающего на зернах люминофора. Как следует из рис. 1, все эти изменения наблюдаются на опыте. Вместе с увеличением влажности среды происходит некоторое снижение яркости фотолюминесценции, что может быть связано с увеличением изгиба энергетических зон у поверхности кристаллов при адсорбции на них влаги, и, следовательно, - с изменением полевого тушения люминесценции в этих областях зерен.

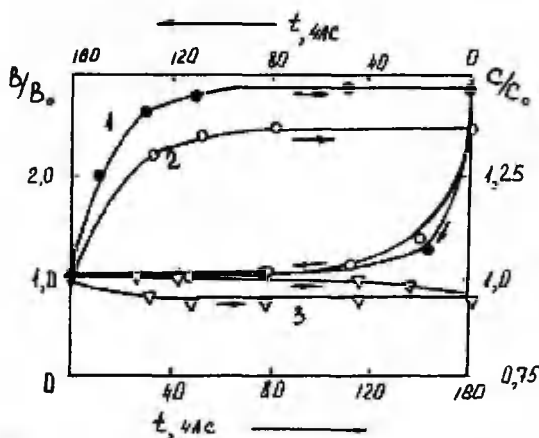


Рис. 1. Яркость электро- (2) и фотолюминесценции (3), емкость (1) конденсатора в процессе его выдержки во влажной ($H=98\%$) и сухой ($H=0\%$) атмосфере. Люминофор ЭЛС-580И, диэлектрик ЭДП, $V=150$ В, частота $f=400$ Гц, температура $T=25^\circ\text{C}$.

Fig. 1. Capacitance (1), brightness of electro- (2) and photoluminescence (3) of EL panel while in humid (98%) and dry (0%) atmosphere. Phosphor ЭЛС-580 И, epoxy dielectric. $V=150$ V, $f=400$ Hz, $T=25^\circ\text{C}$.

Сушка образцов при комнатной температуре (путем переноса их в камеру с сухим воздухом) приводит к обратным изменениям емкости и яркости фото- и электролюминесценции, т.е. наблюдаемые изменения связаны с влагой, физически ад-

сорбированной на поверхности зерен лимнофора.

Мгновенная яркость достигает максимума раньше, чем наступает максимум напряжения V . Фазовый угол φ_m между моментами прохождения V через ноль и максимумом яркости связан с квантовым выходом рекомбинаций и зависит от V [12]. Из рис. 2 следует, что после проникновения влаги в ЭЛК происходит сдвиг зависимости $\varphi_m(V)$ в сторону меньших V . Совокупность полученных данных позволила провести оценку величины, на которую возрастает напряжение на зернах фосфора после проникновения влаги в образцы. Так из рис. 1 и 2 можно получить, что в рассмотренном случае напряжение на зернах возросло примерно в 1,3 раза.

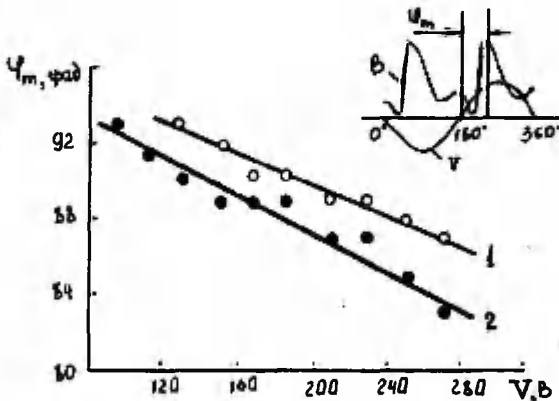


Рис. 2. Зависимость фазового угла φ_m от напряжения для образца в сухой (1) и влажной (2) атмосфере. Образец тот же, что на рис. 1: $f = 400$ Гц. Кривая 2 относится к образцу, находившемуся во влажном воздухе ($H=98\%$) в течение 160 часов.

Fig. 2. Dependence of the phase angle φ_m upon applied voltage for EL panel in dry (1) and humid (2) atmosphere. Phosphor ЭЛС-580И, epoxy dielectric. $f = 400$ Hz, $T = 25^\circ\text{C}$.

Схематическое представление ЭЛК в виде последовательных включенных слоев диэлектрика и люминофора, а также воздушной прослойки, заполняющейся водой в процессе выдержки ЭЛК во влаге, позволяет по изменению емкости образца (рис. 1) оценить толщину прослоек воздуха, а также количество влаги, проникающей в ЭЛК в условиях опытов. При равенстве объемов люминофора и диэлектрика оказывается, что в рассматриваемом случае толщина воздушной прослойки должна составлять 0,03 толщины всего слоя (т.е. около 1,5 мкм для люминесцирующего слоя толщиной 50 мкм).

С другой стороны, пробивная напряженность поля в воздухе на таких расстояниях составляет около $7 \cdot 10^7$ В/м [13], что значительно превышает напряженность, которая присутствует в воздушных порах до попадания в них влаги.

Эксперименты, проведенные на образцах с различными диэлектриками-наполнителями позволили сделать вывод о том, что суммарная толщина воздушных включений может достигать 0,1 толщины слоя. Эта оценка согласуется с данными [7], согласно которым в ЭЛК проникает влага, занимающая соответствующий объем. Чем выше число пор в диэлектрике, тем более заметно увеличение напряжения, падающего на зернах люминофора при проникновении влаги в ЭЛК. Так, в случае слоев люминофора, не использующих твердый или жидкий диэлектрик, оказывается возможным примерно двукратное увеличение напряжения на зернах после проникновения влаги в слой люминофора.

Действительно, из рассмотрения эквивалентной схемы таких ЭЛК (рис. 3) следует, что напряжение V_2 на зерне люминофора может быть представлено в следующем виде:

$$V_2 = V \left[\frac{R_2(R_1 + R_2 + \omega^2 C_1 R_1^2 R_2(C_1 + C_2))}{(R_1 + R_2)^2 + \omega^2 R_1^2 R_2^2 (C_1 + C_2)^2} + j \frac{\omega R_1 R_2 (C_1 R_1 - C_2 R_2)}{(R_1 + R_2)^2 + \omega^2 R_1^2 R_2^2 (C_1 + C_2)^2} \right] \quad (I)$$

Здесь R_1 и R_2 - сопротивления, C_1 и C_2 - емкости слоев воздуха и люминофора соответственно, ω - круговая частота, j - мнимая единица. Считая, что удельное сопротивление светящегося люминофора составляет 10^{11} Ом.м [14], а диэлектрическая проницаемость люминофора $\epsilon = 10$, для случая, когда расстояние между электродами равно 100 мкм и из них 10 мкм приходится на воздух ($\epsilon_1 = 1$, $R_1 \approx \infty$) или воду ($\epsilon_1 = 81$, $R_1 \approx 100$ Ом), получим для сухого люминофора $C_1 \approx C_2$ и $V_2 \approx 0,5$ В. У влажного люминофора $C_1 \approx 80 C_2$

и $V_2 \approx V$, то есть в данном случае проникновение влаги в ЭЛК сопровождается двукратным увеличением напряжения на зернах люминофора. У образцов, изготовленных с использованием диэлектриков типа ВС-530, ЭП-096 и стекломалей, воздушные микровключения как правило занимают меньшую часть объема, и поэтому увеличение напряжения V_2 при выдержке ЭЛК во влажной атмосфере имеет меньшую кратность. У таких ЭЛК V_2 возрастает обычно лишь в 1,3 + 1,4 раза.

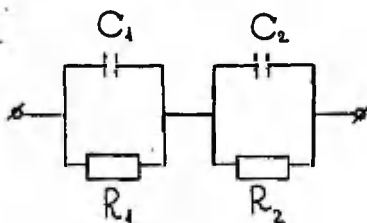


Рис. 3. Эквивалентная схема электролюминесцентного источника света.

Fig. 3. The equivalent scheme of the EL capacitor.

Приведенная выше оценка изменения V в присутствии влаги является, разумеется, весьма приблизительной, так как она сделана на основе простой эквивалентной схемы, элементы которой не зависят от V_2 и ω .

Повышение напряжения на зерне люминофора должно способствовать ускорению электродиффузионного старения ЭЛК. Теоретическое рассмотрение соответствующих процессов в случае барьера Шоттки привело к следующему выражению для времени τ_i , в течение которого концентрация донорной примеси в барьере уменьшается в одно и то же число раз i при различных напряжениях V [II]:

$$\tau_i \sim [c \nu (\alpha V^{\frac{1}{2}})]^{-1} \quad (2)$$

(α - постоянная).

Соответственно падает и яркость свечения. Состояние люминофора после старения при разных V необходимо сравнивать в одних и тех же условиях, поэтому $\tau_{0,7}$ определяется при одинаковом низком напряжении. Если поля достаточно велики, экспонента e^x в выражении $ch(x)$ преобладает и можно представить (2) в виде :

$$\tau_v \sim \exp(-aV^q), \quad (3)$$

где $q = 0,5$.

К такому же виду могут быть приведены выражения для $\tau_v(V)$, полученные для барьеров с линейно или экспоненциально изменяющейся с координатой концентрацией донорной примеси. При этом q в (3) зависит от типа барьера и принимает значения в пределах от 0,5 до 1,0. Увеличение V приводит к усилению зависимости $\tau_v(V)$.

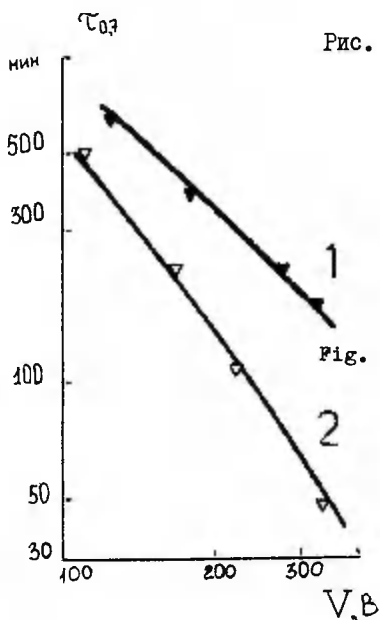


Рис. 4. Зависимость времени от напряжения для образца, находящегося в сухой (1) и влажной (2) атмосфере. 1 - влажность $H = 0\%$, 2 - $H = 98\%$, напряжение измерения 90 В, $f = 1$ кГц, $T = 25^\circ\text{C}$. Сплошные линии рассчитаны по ф-ле (3) при $q = 0,5$, $a = 0,195$ (кривая 1) и $a = 0,24$ В $^{-0,5}$ (кривая 2).

Fig. 4. Dependence of time $\tau_{0,7}$ upon applied voltage V for EL panels in dry (1) and humid (2) atmosphere. Measurements of $\tau_{0,7}$ were produced at the same voltage $V = 90$ V; $f = 1000$ Hz, $T = 25^\circ\text{C}$. Solid lines are calculated according to formula (3) for $q = 0.5$; $a = 0.195$ (curve 1) and $a = 0.24$ V $^{-0.5}$ (curve 2).

На рис. 4 экспериментальные данные для сухих и влажных люминофоров приведены вместе с теоретическими зависимостями $\tau_c(V)$ по ур. (3). Повышение напряжения на зернах, вызванное проникновением влаги в образцы, приводит к падению τ_c и ускорению зависимости $\tau_c(V)$ для влажных образцов.

Таким образом, оказывается возможным связать возрастание скорости деградации ЭЛК во влажной атмосфере с ускорением электродиффузионных процессов в люминофоре. Подобная модель старения ЭЛК в присутствии влаги дает объяснение тому факту, что довольно часто быстрое старение влажных ЭЛК не сопровождается заметным потемнением их поверхности, как это должно следовать из электрохимической модели старения. Действительно, если химические процессы связываются с проникновением влаги непосредственно к поверхности зерен, то ускорение электродиффузионных процессов, вызванное перераспределением напряжения в ЭЛК, обусловлено влагой, попавшей в микропустоты диэлектрика, и контакт воды с зернами люминофора в этом случае необязателен. Сравнение вкладов электрохимического старения и электродиффузионного в общий спад яркости свечения ЭЛК с диэлектриком ВС-530 и люминофором ЭЛС-510 В показало, что электрохимическое старение на уровне полуспада яркости ответственно лишь за третью часть общего спада яркости, т.е. старение электродиффузионного происхождения преобладает. Становятся понятными также результаты опытов по восстановлению состаренных в присутствии влаги люминофоров путем прогрева их при температуре около 300°C [15]. Подобный прогрев способен уменьшить градиент концентрации меди, созданный во время действия электрического поля и вернуть люминофор в исходное состояние, как это наблюдается и для сухих люминофоров [10].

Литература

1. Thornton W.A. - J. Electrochem. Soc. 1960, 107, 11, 895.
2. Соркин Ф.В., Беляева А.П., Боролин Н.С. - Известия АН СССР, сер. физич., 1961, 25, 4, 527.
3. Пилипенко В.М., Стауэр Э.В., - В сб.: Электрoluminescencia твердых тел. - Киев: Наукова думка, 1971, 290.

4. Кыласов В.А., Серобабин М.Т., Корнева Р.В. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 509. Тарту, 1979, 58.
5. Ковалев Б.А., Голодко В.И. - Уч. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту, 1980, 31.
6. Социн Н.П. - В сб.: Физико-технологические основы кибернетики, вып. 2. Киев, 1969, 18.
7. Кыласов В.А., Серобабин М.Т., Иванова И.М. - Уч. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту, 1980, 42.
8. Верещагин И.К., Кокин С.М. - Светотехника, 1982, №10, 12.
9. Верещагин И.К., Волынцева Е.В., Кокин С.М. Изв. вузов, сер. Физика, 1982, № 10, 113.
10. Верещагин И.К., Ковалев Б.А., Селезнев В.А. - ЖПС, 1977, 27, 4, 743.
11. Верещагин И.К., Селезнев В.А. - ЖПС, 1978, 28, 6, 1024.
12. Верещагин И.К. Электрорлуминесценция кристаллов. - М.: Наука, 1974. - 279.
13. Мик Дж., Крагс Дж. Электрический пробой в газах. - М.: ИЛ, 1960. - 606.
14. Якунин А.Я., Пилипенко В.М. - В сб.: Материалы и приборы радиовэлектроники. Днепропетровск, 1968, 27.
15. Верещагин И.К., Кокин С.М. - ЖПС, 1983 (в печати).

THE INFLUENCE OF HUMIDITY ON THE
AGING OF ELECTROLUMINESCENT PHOSPHORS

I. Vereschagin, S. Kokin

S u m m a r y

It is shown on the basis of some experimental data that fast aging of electroluminescent (EL) capacitors with yellow-emitting zincsulphide phosphors in the atmosphere of high humidity is accompanied by a voltages increase on phosphor particles. Such an increase stimulates the electrodiffusion processes in monocrystals which leads to the decreasing of field strength in energetic barrier regions and consequently to the decreasing of electroluminescence (form.3). The darkening effect of the investigated phosphors during their aging plays a secondary role.

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТАРЕНИЕ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ

Б. А. Ковалев

Установлено, что степень влияния величины возбуждающего напряжения на процессы старения порошковых электролюминофоров переменного тока зависит от температуры окружающей среды.

Яркость свечения цинксulfидных электролюминофоров в процессе работы постепенно уменьшается [1-3]. Степень этого уменьшения зависит от многих факторов [4], в том числе от величины возбуждающего напряжения (V) и температуры (T) окружающей среды.

При увеличении напряжения время полуспада (τ) яркости свечения (B) уменьшается. Зависимость времени $t_{\frac{1}{2}}$ при спаде B до определенного уровня описывается выражением $t_{\frac{1}{2}} \sim V^{-n}$. В области больших возбуждающих напряжений наблюдается отклонение от этой зависимости: для электролюминофоров зеленого цвета свечения время полуспада изменяется незначительно, для люминофоров голубого цвета свечения даже увеличивается. Более подробно теоретические и экспериментальные результаты исследования влияния напряжения на процессы старения и связанные с ним эффекты рассмотрены в публикациях [5-7]. Данная работа является продолжением этих исследований, и в ней приведены результаты влияния температуры на процессы старения электролюминофоров голубого (ЭЛС-455 В) и зеленого (ЭЛС-510В) цветов свечения, работающих при различных возбуждающих напряжениях.

Из указанных люминофоров изготавливали электролюми-несцентные конденсаторы (ЭЛК) на лаке ВС-530. Для исследований отбирали образцы ЭЛК с разбросом по яркости свечения $\pm 2\%$. Старение ЭЛК проводили при различных температурах и напряжениях, а измерение B - при комнатной T и низкой величине V , т.е. по методике, обоснованной и описанной ранее [7].

Кривые спада яркости электролюминесценции (ЭЛ), измеренные при различных напряжениях и температурах, показывают, что при высоких T изменение величины возбуждающе-

го напряжения слабее влияет на скорость спада яркости ЭЛ. Наоборот, при низких T относительное влияние V на процессы старения электролюминофоров более существенно.

Например, для люминофора ЭЛС-455В, работающего при комнатной температуре, отношение $\tau(V)/\tau(V_{ннн.})$ изменяется от 1 до 0,2, а для образца, испытанного при 110°C, это отношение изменяется в пределах от 1 до 0,45 (таблица).

Влияние температуры и напряжения на спад яркости
ЭЛ люминофора ЭЛС-455В.

Тип люминофора	Температура испытаний °C	Отношение времени полуспада ЭЛК, работающего при различных напряжениях, ко времени полуспада, полученного при напряжении 100 В			
		100	170	250	350
Люминофор ЭЛС-455В	20	1	0,68	0,54	0,21
	50	1	0,7	0,56	0,26
	90	1	0,85	0,7	0,35
	110	1	0,9	0,8	0,55

Качественно сходная картина получена для люминофора ЭЛС-510В.

Совместное действие напряжения и температуры на электролюминофоры не только ускоряет процесс спада яркости свечения, но также оказывает заметное влияние на характер изменения спектров излучения со временем. Значительные изменения спектрального состава излучения наблюдаются в том случае, когда люминофоры работают при повышенных температурах. Чем больше возбуждающие напряжения, при которых они работают, тем заметнее изменения в спектрах излучения. Для обоих люминофоров характерны рост относительной доли зеленой составляющей и смещение максимума излучения в длинноволновую область со временем (рис. 1).

Зависимость времени полуспада от температуры представляет собой показательную функцию $\tau \sim \exp(-E/kT)$ [2,3], где E - энергия активации процесса старения, k - постоянная Больцмана. Кривые зависимости времени полуспада от температуры, полученные при старении люминофоров при различных

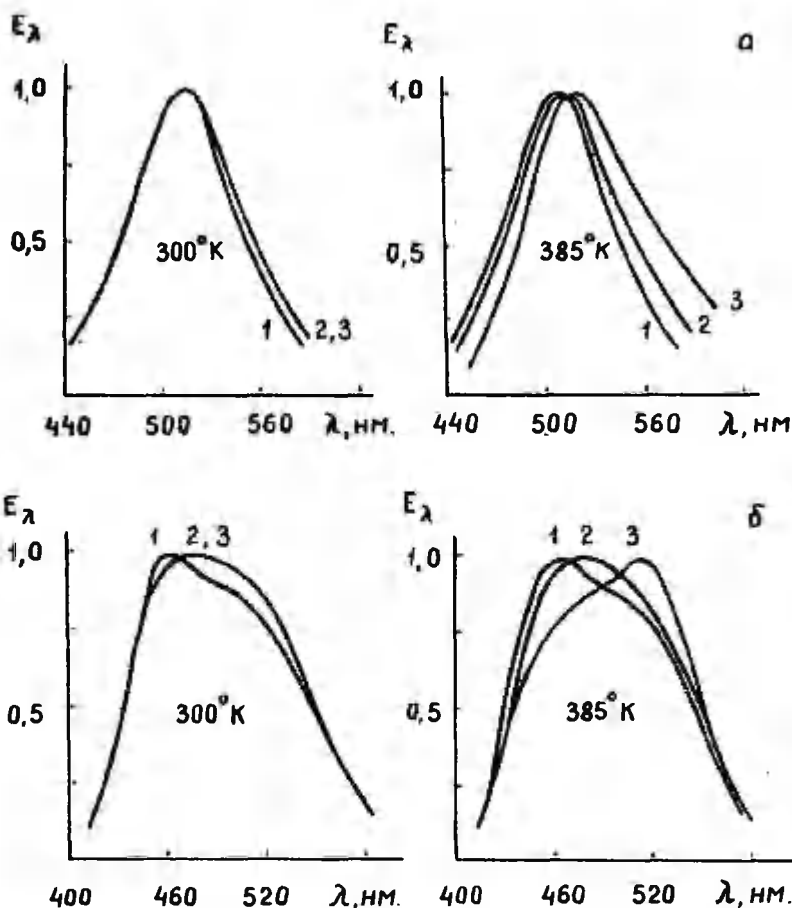


Рис. 1. Изменение спектрального состава излучения электролюминофоров зеленого (а) и голубого (б) цветов свечения, работающих при различных напряжениях и температурах. 1 - до старения, 2 - после старения при 100 В, 3 - после старения при 350 В; люминофоры состарены до 50%, измерения проведены при комнатной температуре и напряжении 100 В.

Fig. 1. The changes in spectral distribution of emission for green (a) and blue-emitting (б) electroluminescent materials operating at various voltages and temperatures. 1 - before the aging, 2 - after the aging at the voltage 100V, 3 - after the aging at the voltage 350V; the luminophors are aged to 50 per cent from their initial brightness, the measurements of brightness carried out at the room temperature and at the voltage 100V.

τ , построенные в полулогарифмических координатах $\ln \tau - 1/T$, показывают, что энергия активации процесса старения неодинакова и является функцией величины напряжения старения (рис. 2).

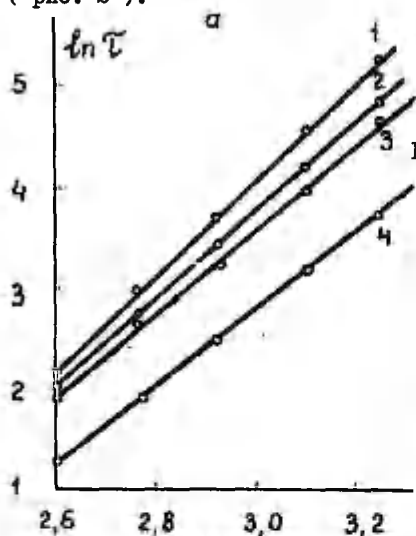
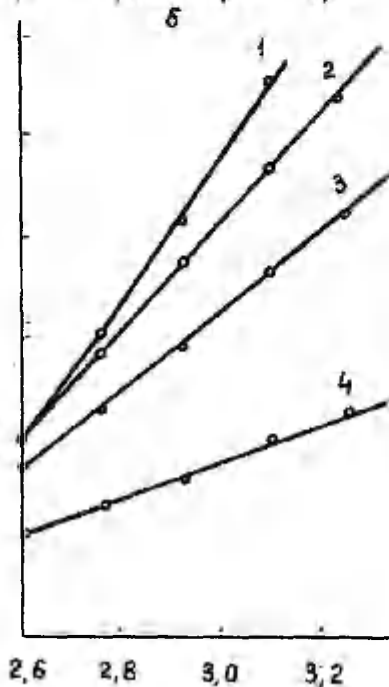


Рис. 2. Зависимость логарифма времени полуспада от обратной абсолютной температуры электролюминофоров голубого (а) и зеленого (б) цветов свечения. Напряжение старения: 1-100, 2 - 170, 3 - 250, 4 - 350 В.

Fig. 2. The dependence of logarithm of half-life on the inverse of absolute temperature for blue- (a) and green-emitting (б) luminophors.



$\frac{10^3}{T, K}$

Значения E , полученные при напряжении старения 100 В, составляют 0,43 и 0,52 эВ для люминофоров ЭЛС-455В и ЭЛС-510В соответственно. При увеличении напряжения значения E постепенно уменьшаются.

Таким образом, при одновременном воздействии электрического поля и температуры наблюдаются специфические закономерности в изменении некоторых характеристик электролюминофоров: яркости свечения, спектров излучения и величины энергии активации процесса старения.

С ростом напряжения уменьшается стабильность электролюминофоров и снижается величина E . При высоких T степень влияния V на относительный спад V уменьшается, наблюдаются большие изменения в спектрах излучения. Характер этих изменений может быть обусловлен следующими причинами.

Как было установлено, в цинксulfидных электролюминофорах при старении под действием сильного электрического поля преимущественно диффундируют положительные ионы меди, расположенные в междоузлиях и участвующие в формировании областей сильного поля. Диффузия этих доноров приводит к расширению барьеров, уменьшению напряженности электрического поля (при данном внешнем напряжении), спаду скорости ионизации и яркости ЭЛ [5-7].

При высоких возбуждающих напряжениях (из-за сильной нелинейной зависимости напряжения на барьере от приложенного к зерну) растет падение напряжения в объеме зерен люминофора. Реабсорбция части электролюминесцентного излучения (явление переизлучения [8], возникающее в цинксulfидных электролюминофорах из-за перекрытия спектров излучения и возбуждения) создает дополнительные свободные носители, которые увеличивают ток через зерно люминофора и также способствуют повышению напряжения, приложенного к объему зерна.

Рост напряжения в объеме зерна может вызвать приток ионов междоузельной меди из балластной части в область барьера и тем самым замедлить спад напряженности электрического поля в нем и снизить скорость спада яркости ЭЛ со временем.

Увеличение температуры окружающей среды способствует усилению процесса притока ионов меди из объема в область барьера в результате увеличения диффузионной составляющей, возникающей при старении электролюминофоров из-за изменения профиля распределения меди по зерну люминофора.

Нами проведено экспериментальное изучение распределения меди в свежем и состаренном электролюминофорах зеленого цвета свечения. Фракцию люминофора с близкими по размеру зернами (6–10 мкм) помещали в разборную ячейку без диэлектрика и старили до 60% от начальной яркости при напряжении 600 В, частоте 10 кГц. Затем люминофор тщательно перемешивали и снова старили до указанной величины В. Цикл старение – перемешивание повторяли несколько раз для равномерного старения зерен люминофора в различных положениях.

Отдельно брали исходный и состаренный образцы и подвергали обработке в течение различного времени (от 5 до 120 мин) 10%-ным раствором перекиси водорода при одновременном перемешивании на магнитной мешалке. На 1 г люминофора брали 10 мл 10%-ного раствора перекиси водорода.

Скорость растворения определяли по убыли твердой фазы после травления зерен люминофора. Она приблизительно пропорциональна времени травления. Если принять, что зерна имеют сферическую форму и одинаковый размер, например 8 мкм в диаметре, то за 10 мин травления снимается слой толщиной 110 Å, за 30 мин – слой толщиной 400 Å и т.д. Такая зависимость сохраняется для всего рассматриваемого диапазона времени травления.

Сразу же после обработки люминофор подвергали аммиачной отмывке в целях перевода меди из растворенного слоя люминофора в растворимый медно-аммиачный комплекс. Промывные воды собирали и определяли в них содержание меди фотоэлектроколориметрическим способом [9].

Исследования показали, что концентрация меди максимальна в приповерхностном слое зерен люминофора. По мере продвижения в глубь кристаллов концентрация меди уменьшается и после травления в течение 60 мин практически не изменяется (рис. 3, кривая 1).

В состаренном образце концентрация меди в приповерхностном слое зерна возрастает. На некотором расстоянии от поверхности содержание меди в свежем и состаренном образцах одинаково, далее она меньше, а в глубине кристалла концентрация меди в свежем и состаренном образцах снова одинакова (рис. 3, кривая 2).

Расположение минимума на кривой распределения меди от поверхности зерна (рис. 3, кривая 2) зависит от величины напряжения старения. С повышением напряжения положение минимума смещается в глубь кристалла.

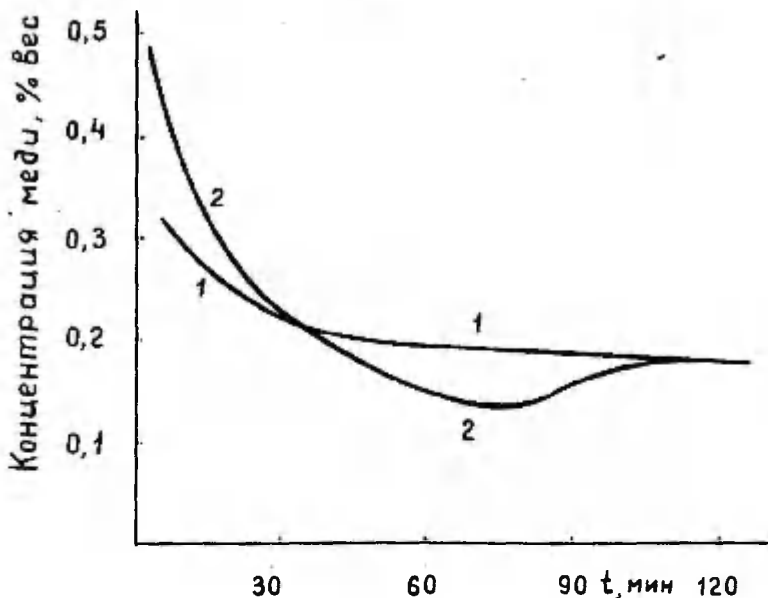


Рис. 3. Изменение профиля распределения меди в свежем (1) и состаренном (2) образцах в зависимости от времени травления. Люминофор ЭЛС-510В

Fig. 3. The change in distribution profile of copper in fresh (1) and aged (2) samples as a function of etching time. The lumino-phor ЭЛС -510В.

Следовательно, при высоких температурах ослабление влияния величины напряжения на процессы старения может происходить вследствие увеличения скорости диффузии ионов меди из объема (возможно из приповерхностного слоя) зерна в область барьера (на рис. 3, кривая 2, это соответствует минимуму концентрации на кривой распределения меди в состаренном образце).

Полученные данные по распределению меди в состаренных образцах хорошо согласуются с результатами расчета профиля меди в зависимости от времени работы люминофоров [10] и с фактом восстановления яркости ЭЛ состаренного образца при подаче на него напряжения по величине значительно большей

той, при которой он эксплуатировался [11] .

В результате притока ионов меди в область барьера изменяются не только скорость спада яркости ЭЛ, но и величина энергии активации процесса старения. На величину E оказывают влияние также изменение спектров излучения от температуры испытания (с ростом T спектры смещаются в длинноволновую область), различная стабильность голубой и зеленой полос свечения (интенсивность свечения в голубой полосе со временем уменьшается быстрее, чем в зеленой) и регенерационная способность состаренных электролюминофоров [12] . Игнорирование последнего фактора в методике проведения эксперимента существенным образом может отразиться на величине E [13] . Все эти факторы начинают заметно сказываться на величине E особенно тогда, когда люминофоры работают при высоких напряжениях и температурах.

По-видимому, по этим причинам величина E у разных исследователей неодинакова. Так, в работе [2] энергия активации процесса старения составляет 0,1 эВ, а в более поздних исследованиях [14] приводятся значения 0,6 и 0,76 эВ для электролюминофоров голубого и зеленого цветов свечения соответственно.

С учетом зависимости энергии активации процесса старения от условий эксперимента были определены значения E отдельно в голубой ($\lambda_{\text{макс.}} = 455 \text{ нм}$) и зеленой ($\lambda_{\text{макс.}} = 510 \text{ нм}$) полосах свечения люминофоров ЭЛС-455В и ЭЛС-510В. Испытания люминофоров проведены при напряжениях 70 - 80 В (толщина люминесцентного слоя составляла 35 - 40 мкм), когда вторичные эффекты практически отсутствовали.

Для обоих люминофоров получены значения E в пределах 0,49-0,53 эВ независимо от исследуемой полосы свечения. Кстати, указанные значения E совпадают с энергией активации процесса восстановления яркости ЭЛ (0,4 - 0,5 эВ) [12] . Восстановление яркости свечения происходит в результате диффузии ионов меди в состаренные области.

Таким образом, в результате исследований установлено, что с ростом температуры уменьшается степень влияния напряжения на процессы, происходящие при старении электролюминофоров, величина энергии активации процесса старения зависит от условий опыта и со временем изменяется профиль распределения меди по зерну. Показано, что для определения энергии активации процесса старения испытание люминофоров необхо-

димо проводить при низких уровнях возбуждения. Полученные результаты объясняются дрейфом ионов междоузельной меди под действием напряжения, приложенного к барьеру и объему зерна.

Литература

1. Roberts S., - J. Appl. Phys., 28, 1957, 262.
2. Thornton W.A. - J. Electrochem. Soc., 107, 1960, 895.
3. Rogers L.A. - J. Electrochem. Soc., 111, 1964, 411.
4. Ковалев Б.А., Данилов В.П., Тенякова Н.А. - Обзор инф. Сер. Лямбда-диоды и особо чистые вещества. М., 1979. - 32 с.
5. Верещагин И.К., Селезнев В.А. - ЖПС, 28, 6, 1978, 1024.
6. Верещагин И.К., Ковалев Б.А., Селезнев В.А. - В кн.: Вопросы физики электролюминесценции. Днепропетровск, 1979, 19.
7. Верещагин И.К., Ковалев Б.А., Селезнев В.А. - ЖПС, 32, 1980, 5, 913.
8. Ковалев Б.А. - УТЖ, 26, 4, 1981, 688.
9. Методы анализа люминесцентных материалов и веществ особой чистоты. Ставрополь, 1976, 21.
10. Демьяненко П.А., Савельев Г.А. - В сб.: Электронная техника, 8, 5 (83), 1980, 48.
11. Демьяненко П.А. Автореф. канд. дисс. Л., 1980. - 26 с.
12. Верещагин И.К., Ковалев Б.А., Селезнев В.А. - ЖПС, 27, 4, 1977, 739.
13. Пасынков В.В., Савельев Г.А., Лукица И.Г., Лукица Н.Д. - В сб.: Электронная техника, 8, 5 (83), 1980, 34.
14. Вережкин Ю.Н. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 379, Тарту, 1976, 53.

VOLTAGE AND TEMPERATURE EFFECTS ON THE AGING
OF ZINC SULPHIDE ELECTROLUMINOPHORS

B. Kovalev

S u m m a r y

The influence of voltage and temperature on processes concurring with the aging of electroluminescent phosphors is investigated. It is found that the degree of exciting voltage influence on the aging process considerably decreases with temperature. The factors decreasing the influence of voltage on the rate of brightness decay are described. The copper distribution profile in fresh and aged luminophors, the experimental conditions and activation energy of aging processes are given for electroluminophors with blue and green emission colour. The experimental results are explained by the drifting of interstitial copper ions due to the voltage applied to the grain barrier and volume.

О НОВОМ МЕТОДЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СТРУКТУР

А. К. Айдля, А.-А. А. Таммик

В работе приводятся литературные данные о методе нанесения тонких пленок химических соединений с использованием послонной атомной эпитаксии. Изготовленные этим методом электролюминесцентные панели отличаются высокой яркостью и стабильностью.

Введение

Электролюминесцентные (ЭЛ) пленки представляют в последнее время все больший интерес в связи с широкими возможностями их практического использования. ЭЛ пленки применяются в технике отображения информации в устройствах автоматики и ЭВМ. Они представляют интерес как источники света для задач оптоэлектроники. Однако практическое использование ЭЛ пленок ограничивается рядом нерешенных проблем. Наиболее важными из них до недавнего времени были относительно малый срок службы и низкий внешний выход электролюминесценции.

Одним из наиболее распространенных методов изготовления ЭЛ пленок является термическое испарение соответствующего материала или его составных компонентов в вакууме с последующей конденсацией на подложке. При использовании химического соединения в качестве испаряемого вещества существенным недостатком является разложение соединения на составляющие его элементы в процессе испарения, что затрудняет контроль стехиометрического состава пленки. При одновременном испарении составных элементов химического соединения (т.н. метод молекулярно-лучевой эпитаксии) для обеспечения хорошего стехиометрического состава необходим жесткий контроль температуры подложки и скоростей испарения составных элементов или селективное реиспарение с подложки более быстро напыляющегося элемента.

Как в случае испарения химического соединения, так и в случае одновременного испарения его составных элементов процесс образования зародышей и процесс формирования кри-

таллической структуры тонкой пленки не могут контролироваться удовлетворительно. Так изготовленные обычным вакуумным испарением пленки содержат большое количество дефектов типа вакансий и дислокации. Дефекты решетки в свою очередь способствуют диффузионным процессам, приводящим к деградации ЭЛ пленок.

Немалое значение имеют однородность пленок по электрическим свойствам и толщине по всей рабочей площади. На практике, однако, получение однородных пленок имеет определенные трудности.

В связи с этим представляет большой интерес разработанная финскими исследователями методика нанесения тонких пленок [1], применение которой обещает заметно повысить яркость свечения ЭЛ индикаторов и увеличить срок их службы. Одной из целей новой методики является устранение или уменьшение описанных выше недостатков известных методов нанесения тонких пленок соединений. Процедура, используемая в методе, называется "послойная атомная эпитаксия". Этот способ изготовления тонких пленок химических соединений запатентован в Финляндии [1], США [2] и Великобритании [3].

Ниже дается обзор литературы по этой методике и приводятся результаты изготовления тонких пленок различных соединений и ЭЛ панелей на основе сульфида цинка.

Послойная атомная эпитаксия

Существенным отличием разработанного финскими исследователями метода [1-3] от других методов напыления является то, что химические элементы, составляющие соединение, наносятся на подложку чередующимися слоями один на другой. При этом каждый из чередующихся слоев имеет толщину в один атом, что обеспечивается процедурой, называемой послойной атомной эпитаксией (ПАЭ). Эта процедура предусматривает такую последовательность напыления составных элементов химического соединения, что после напыления слоя первого элемента напыляется слой второго элемента, атомы которого имеют более сильную химическую связь с атомами первого элемента, чем между собой. Условия напыления (давление паров элементов, температура подложки, длительность химического взаимодействия) выбраны такими, что за исключением тех атомов второго элемента, которые вступили в химическую связь с ато-

мами первого элемента предыдущего слоя, все атомы второго элемента остаются в газовой фазе или возвращаются в нее за

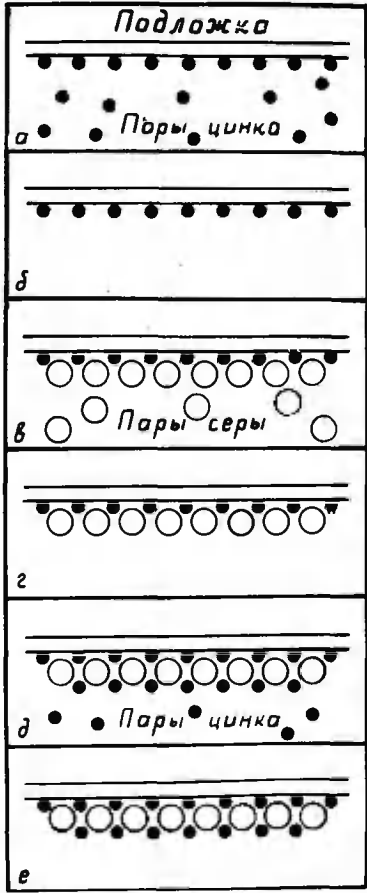


Рис. 1. Осаждение сульфида цинка на стеклянную подложку, покрытую слоем окиси алюминия. а - пары цинка реагируют с атомами кислорода поверхностного слоя; б - избыток паров цинка удален; в - пары серы реагируют с атомами цинка; г - избыток паров серы удален; д - пары цинка реагируют с атомами серы; е - избыток паров цинка удален.

Fig. 1. Deposition of zinc sulphide on a glass substrate covered with alumina layer. а - the reaction of zinc vapour with the oxygen atoms of the surface layer; б - the removal of the excess zinc vapour; в - the reaction of sulphur vapour with zinc atoms; г - the removal of the excess sulphur vapour; д - the reaction of zinc vapour with sulphur atoms; е - the removal of the excess zinc vapour.

счет реиспарения с подложки. При этом в любой момент времени газовая фаза содержит атомы только одного составного элемента химического соединения, вводимые в откачанную напылительную камеру. Процесс нанесения пленки химического соединения получается "саморегулируемым" в том случае, если температура поверхности растущей пленки поддерживается достаточно высокой для предотвращения любого процесса осаждения за исключением ПАЭ.

Рассмотрим пример, в котором на стеклянную подложку наносится пленка двухэлементного соединения АВ, где А и В являются химическими элементами. Процессу ПАЭ подчиняются соединения, у которых энергия связи соединения больше энергий связи реагирующих одинаковых атомов составных элементов соединения между собой. Такими соединениями являются $A^{I}B^{VII}$, $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ или окислы. Условие для начала ступенчатого процесса наращивания пленки соединения АВ заключается в том, что один из составных элементов химического соединения имеет достаточно сильную химическую связь с атомами кислорода, имеющимися на поверхности стекла. Это условие автоматически выполняется для большинства соединений $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$, а на практике это условие может быть удовлетворено для всех соединений, подходящих для процесса ПАЭ.

Далее рассмотрим случай, когда атомы элемента А образуют соединение с кислородом со связями достаточно сильными для предотвращения разложения при температуре роста. Тогда сначала проводится взаимодействие подложки с газовой фазой элемента А. Находящийся в газовой фазе элемент А реагирует с кислородом на поверхности подложки, образуя сильные химические связи А-О. Как только эти связи сформировались, все остальные атомы А, ударяющиеся о поверхность растущей пленки, немедленно возвращаются в газовую фазу, так как температура подложки и давление пара элемента А выбраны таким образом, что связь А-А была недостаточно сильна для предотвращения реиспарения с подложки непрореагировавших атомов элемента А. При таком взаимодействии с газовой фазой элемента А формирующаяся пленка может за время этого взаимодействия вырасти только на один атомный слой даже в том случае, если число ударяющихся о поверхность атомов элемента А значительно превосходит число атомов в одном атомном слое. Подложка будет покрыта моноатомным слоем элемента А со связями А-О.

После нанесения одноатомного слоя элемента А проводят взаимодействие растущей пленки с газовой фазой элемента В. Атомы А поверхностного слоя реагируют с ударяющимися о поверхность атомами элемента В. Атомы А поверхностного слоя реагируют с ударяющимися о поверхность атомами элемента В. Образуются сильные химические связи В-А. При этом температура подложки и давление пара элемента В выбраны такими, что сравнительно несильные связи В-В не могли предотвратить возвращение непрореагировавших атомов В в газовую фазу. Получается моноатомная поверхность элемента В.

После циклического повторения ступеней реакции подложка оказывается покрытой слоем, имеющим структуру $O-A-B-A-B-A-B\dots$, где первый атом O означает поверхностный моноатомный слой кислорода чистой подложки, а последующие слои $A-B$ представляют собой кристаллически высокоориентированную пленку химического соединения AB . Эти чередующиеся ступени реакции повторяются до тех пор, пока не достигается требуемая толщина пленки соединения AB .

Для обеспечения эффективного реиспарения атомов элементов, не вступивших в связи соединения AB , что обязательно для саморегулирующегося процесса ПАЭ, температура подложки T_0 должна быть выше температуры источников паров элементов А и В на достаточную величину, так что пары А и В не конденсируются на подложке с образованием связей А-А и В-В. В принципе верхний предел T_0 определяется давлением пара химического соединения, т.е. при температуре T пленка химического соединения не должна испаряться. Однако на практике при использовании стеклянной подложки верхний предел T_0 часто определяется температурой размягчения этой подложки.

При использовании нескольких источников с различными химическими элементами $A_1, A_2, \dots, A_n, B_1, B_2, \dots, B_k$, могут быть выращены структуры, состоящие из комбинации химических соединений, такие, например, как сверхрешетки, гетеропереходы и т.д., а также проведено легирование пленок.

При осуществлении процесса ПАЭ взаимодействие подложки с парами составных элементов химического соединения может быть заменено взаимодействием подложки с газообразными соединениями соответствующих элементов, разлагающихся на поверхности подложки. Процедура ПАЭ в этом случае аналогична описанной процедуре с химическими элементами.

Выше описан случай, когда поверхность формируемой пленки химического соединения покрывается каждый раз полностью моноатомным слоем химического элемента. Оказывается, что методика ПАЭ может быть использована и в случае частичного покрытия поверхности одним составным элементом химического соединения. Частичное покрытие одним составным элементом особенно важно при выращивании пленок соединений с низким давлением паров элементов или при выращивании пленки соединения, которое содержит различные количества составных элементов.

Примером первого случая может являться выращивание соединений $A^{III}B^IVU$ на подложке, которая не может быть нагрета до такой температуры T_0 , которая гарантировала бы эффективное реиспарение с подложки непрореагировавших атомов элементов III группы периодической системы. В этом случае ограничиваются частичным покрытием поверхности подложки атомами элементов III группы. Затем газовая фаза элемента U группы реагирует с частично покрытой атомами III группы поверхностью, осуществляя процесс ПАЭ с полным покрытием.

Другим важным случаем, в котором используется частичное покрытие на одной из ступеней реакции, является случай выращивания пленок диоксидов элементов, имеющих относительно стабильные монооксиды. Для того, чтобы получить пленку диоксида элемента вместо его монооксида, взаимодействие пара элемента с поверхностными атомами кислорода ограничивают так, чтобы атомы этого элемента покрывали только несколько процентов поверхности. Взаимодействие этой поверхности с кислородом, реализуемое зажиганием кислородной плазмы, обеспечивает присоединение максимального числа атомов кислорода к атомам данного элемента. В результате этого растет пленка двуокиси элемента.

Методика ПАЭ имеет целый ряд преимуществ перед обычными методиками вакуумного нанесения тонких пленок. Эти преимущества вытекают из самой методики или установлены экспериментально. Из них можно отметить следующие:

1) Пленки, нанесенные при помощи метода ПАЭ, не нуждаются в дополнительной термической обработке. Они имеют хороший стехиометрический состав и очень высокую степень ориентации в направлении роста пленки.

2) ПАЭ обеспечивает сохранение важных свойств эпитаксии даже при использовании аморфной подложки. На аморфной

подложке пленка химического соединения формируется без образования зародышей.

3) В конце каждого цикла нанесения моноатомного слоя на поверхности растущей пленки наблюдается термодинамическое равновесие.

4) Полученные методом ПАЭ пленки физически исключи-тельно тверды и химически очень инертны.

5) Рост пленки контролируется с точностью до атомарного слоя. Толщина нанесенной пленки определяется числом циклов нанесения моноатомных слоев и постоянной кристаллической решетки.

6) При помощи ПАЭ получают однородные по толщине пленки, поскольку пленки растут в течение каждого цикла только на моноатомный слой. Это особенно важно при изготовлении однородных по толщине пленок большого размера. Однородность по толщине и малое количество дефектов делают такие пленки более устойчивыми по отношению к электрическому пробою.

7) Давление паров составных элементов химического соединения и температура подложки не так критичны, как, например, в случае молекулярно-лучевой эпитаксии.

8) В пленках, выращенных при помощи ПАЭ, меньше напряжений и дислокаций. Толщина их роста не ограничена.

Практическое применение послойной атомной эпитаксии

Разработанная финскими исследователями технология нанесения тонких пленок использована в основном для изготовления тонких пленок для ЭЛ структур [1-8]. Выращены пленки ZnS [1-3, 8], $ZnS:Mn$ [4-7], SnO_2 [2,3,7], Al_2O_3 [5-7], Ta_2O_5 [6-8]. ПАЭ использована также для выращивания тонких пленок GaP [2,3] и $ZnTe$ [8,9].

Рассмотрим пример метода ПАЭ, в котором на стеклянную подложку, покрытую изолирующим слоем окиси алюминия, наносится пленка сульфида цинка [4,5]. При контакте подложки с парами цинка (см. рис. 1) возникает соединение цинка с кислородом (а). Температура подложки поддерживается достаточно высокой для того, чтобы обеспечивать конденсацию только моноатомного слоя цинка. Удаляется избыток паров цинка (б). Затем на подложку воздействуют парами серы. Возникает соединение серы с цинком (в). В этом случае подлож-

ка также имеет достаточно высокую температуру для того, чтобы образовался только один слой атомов серы. Удаляется избыток паров серы (Γ). Потом на подложку опять воздействуют парами цинка (∂). Избыток паров цинка удаляют (e) и т.д. Этапы процесса повторяют до тех пор, пока не образуется слой сульфида цинка необходимой толщины.

В другом варианте слой сульфида цинка может быть получен из паров соединений. Процесс осаждения в этом случае является аналогичным вышеописанному [4, 8]. Слой ZnS можно получить попеременным осаждением из газовой фазы, например, хлорида цинка и сероводорода. На подложку воздействуют хлоридом цинка. На поверхности подложки образуется мономолекулярный слой хлорида цинка. Затем после удаления избытка газа в камеру впускают сероводород, который реагирует с хлоридом цинка.

Реакция происходит по формуле:



На поверхности образуется слой сульфида цинка. Избыток газа и соляная кислота удаляются. Эти процессы продолжают до тех пор, пока не образуется слой сульфида цинка необходимой толщины.

Процесс ПАЭ может быть реализован на известных типах оборудования эпитаксиального выращивания [2, 3]. Существенными условиями процесса являются правильный выбор температур источников паров элементов и подложки, а также ступенчатое взаимодействие паров элементов с подложкой. В работе [9] для процесса ПАЭ использована камера выращивания тонких пленок, используемая в молекулярно-лучевой эпитаксии.

Далее приводим некоторые характеристики полученных тонких пленок и ЭЛ панелей.

Толщины выращенных пленок следующие: ZnS - от 10 нм до 800 нм; SnO_2 - от 10 нм до 600 нм; GaP - 250 нм Al_2O_3 и Ta_2O_5 - от 10 нм до 500 нм, $ZnTe$ - от нескольких атомных слоев до 1500 нм. В ЭЛ пленках толщина SnO_2 - от 10 нм до 500 нм, $ZnS: Mn, Al_2O_3, Ta_2O_5$ - от 10 нм до 500 нм ($ZnS: Mn$ в большинстве случаев 300 нм) [5 - 7].

Селективное травление пленок сульфида цинка, нанесенных ПАЭ, проводилось травлением, состоящим из 60 частей

(весовых) ортофосфорной кислоты, 5 частей азотной кислоты и одной части плавиковой кислоты при комнатной температуре. Скорость травления в направлении плоскости пленки составляла 10–150 мкм/с для пленок толщиной от 100 до 700 нм. Однако в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, травления вообще не наблюдалось [2, 3]. Проводить травление пленок SnO_2 , выращенных ПАЭ, оказалось возможным только электрохимическими методами.

Структурные свойства тонких пленок, выращенных методом ПАЭ, исследовались в основном методом рентгеновской дифракции [6–9]. Установлено, что пленки сульфида цинка, выращенные непосредственно на стекле, либо на пленках Al_2O_3 или Ta_2O_5 имеют поликристаллическую структуру. Пленки, выращенные ниже 350°C имеют кубическую решетку, а пленки, выращенные при 500°C – гексагональную [5–7]. Эти пленки имеют преимущественную ориентацию: половина нормалей к плоскостям (001) (гексагональная решетка) и (111) (кубическая решетка) расположены соответственно под углом 7° и 25° к нормали к подложке. Размеры кристаллитов в полученных пленках ZnS 30–160 нм, а среднее относительное напряжение, соответствующее этим размерам, – 10^{-3} .

Пленки $\text{ZnS}:\text{Mn}$, которые выращены при температурах ниже 350°C , имеют малую яркость электролюминесценции, а пленки, выращенные при 500°C , имеют максимальную яркость [7]. Это объясняется тем, что степень преимущественной ориентации, тип решетки, параметры микроструктуры (размер кристаллитов, микронапряжения) оказывают существенное влияние на электролюминесцентные свойства пленок.

Пленки диэлектриков Al_2O_3 и Ta_2O_5 получены в аморфном состоянии [6,7]. Проводящие пленки на основе SnO_2 были также в основном аморфными [7]. Пленки диэлектриков и проводящие пленки имеют атомарно гладкую поверхность.

Критическая напряженность поля у пленок $\text{ZnS}:\text{Mn}$ ($1,7 + 1,9 \cdot 10^6$ В/см, пробивное напряжение у пленок Al_2O_3 ($4, + 5 \cdot 10^6$ В/см [5]).

ЭЛ панели, изготовленные на основе $\text{ZnS}:\text{Mn}$ (0,5 ат% Mn) излучают желтый свет с внешней эффективностью до 10 лм/Вт и яркостью свечения до 9000 к/м² [6,7]. Продолжительность жизни таких панелей в несколько десятков тысяч часов [10].

Используя ПАЭ, можно изготовить все структурные элементы ЭЛ панели (люминесцирующий слой, проводящие и диэлектрические слои) в одной и той же камере выращивания. Это

значительно повышает качество ЭЛ панелей.

В итоге можно сказать, что имеющиеся в литературе данные о ПАЭ позволяют считать этот метод очень перспективным и обнадеживающим. Следует отметить, что этим методом заинтересовались многие фирмы. По данным работы [8], уже 26 фирм заключили договор для покупки лицензии на изготовление тонких пленок методом ПАЭ у финской фирмы Oy Lohja. Первым клиентом фирмы Oy Lohja является по данным статьи [10], фирма Sintra (Франция). Согласно Sintra, наложение слоев 40 см x 40 см может быть подчинено ПАЭ.

Литература

1. Патент Финляндии № 52359.
2. Патент США № 4058430.
3. Патент Великобритании № I495987.
4. Аллен Р. - Электроника, 1980, 53, 12, 7.
5. Suntola T., Antson J., Pakkala A., Lindfors S. - Sähkö, 1980, 53, 12, 368.
6. Tanninen V.-P., Tuomi T., Typpi M.C., Törnqvist R.O., Suntola T., Antson J., Pakkala A., Lindfors S. Proc. 8th Int. Vac. Congr. Trienn. Meet. Int. Union Vac. Sci., Techn. and Appl., Cannes, 22-26 Sept., 1980, Vol.1. Paris, 1980, 401.
7. Tanninen V.-P., Oikonen M., Tuomi T.O. - Phye. Stat. Sol., 1981, A 67, 2, 573.
8. Nishizawa J. - Electron. Parts. and Mater., 1981, 20, 12, 119.
9. Ahonen M., Pessa M., Suntola T. Thin Solid Films, 1980, 65, 3, 301.
10. Della Mussia J.P. - Electron. actual., 1982, 17, 676, 16.

ABOUT A NEW METHOD FOR PRODUCING
ELECTROLUMINESCENT THIN FILM STRUCTURES

A. Aidla, A. A. Tammik.

S u m m a r y

A new method for producing electroluminescent (EL) thin film structures, Atomic Layer Epitaxy (ALE), invented in Finland is described. The results of experimental work and investigation in the field of production of thin films for EL panels by ALE are reviewed.

К ВЫБОРУ ПАРАМЕТРОВ КОАКСИАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА В МЕТОДЕ ЭПИТАКСИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ

Ю. Я. Лембра

Изучается коаксиальный источник, состоящий из дискового и кольцевого источников. Исходя из выполнения косинусоидального закона приводятся соображения для выбора внутреннего и внешнего радиусов источника.

В [1] используется метод эпитаксии молекулярных пучков для изготовления пленок типа $A_x A'_{1-x} B$, где A и B обозначают соответственно элементы III и V группы. Ввиду большей летучести элемента B рост пленки определяется поступлением атомов элементов A и A' . Для этих элементов в [1] предложен коаксиальный источник в целях получения однородных пленок. Вопрос о выборе параметров коаксиального источника рассматривается в [1] на основе формулы источника с малой поверхностью [2, с.78], что позволяет оценить лишь отношение площадей источников отдельных элементов.

Целью настоящей работы является более подробное рассмотрение вопроса о выборе параметров коаксиального источника. В качестве основы выберем модель, изображенную на рис. 1. Здесь предполагается, что коаксиальный источник состоит из дискового источника (радиус r_1) и кольцевого источника (внутренний и внешний радиусы r_1 и r_2). Температуры обоих источников предполагаются равными. Предполагается, что общая ось OO' этих источников перпендикулярна к плоскости подложки. Расстояние источников от подложки обозначено через h . Расстояние произвольной точки подложки R от точки O' (назовем ее центром подложки) обозначено через ρ .

Допустим, что источники подчиняются косинусоидальному закону [2, с. 46]. Тогда дисковый источник создает на расстоянии ρ от центра подложки плотность потока J_1 атомов элемента A , которую можно вычислить по формуле [2, с. 38, 81]:

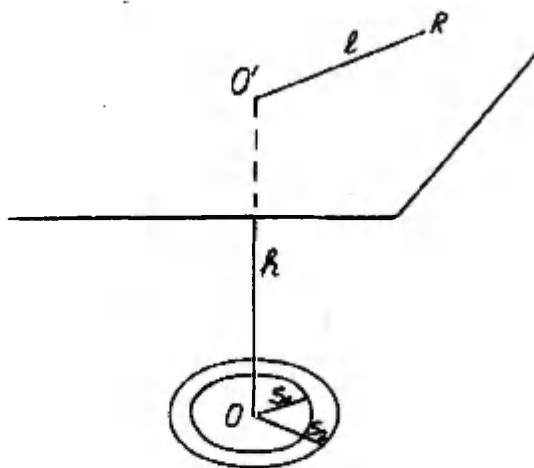


Рис. 1. Модель коаксиального источника состоящего из дискового (радиус Δ_1) и кольцевого (внутренний и внешний радиусы Δ_1 и Δ_2) источников. Общая ось OO' источников перпендикулярна к плоскости подложки. h - расстояние источников от подложки, l - расстояние произвольной точки подложки Q от ее центра O'

Fig. 1. The coaxial source model consisting of disc- (radius Δ_1) and ring-shaped (inner and outer radii Δ_1 and Δ_2) sources. The common axis of sources OO' is perpendicular to the substrate plane. h - the distance between substrate and sources, l - the distance of the arbitrary point of substrate Q from its centre O'

$$J_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2\pi k T m_1} \right)^{\frac{1}{2}} \nu_1^* (T) Q(\delta_1, \lambda). \quad (1)$$

Здесь k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, m_1 - масса атома элемента A , ν_1^* - равновесное давление на поверхности элемента A . Функция $Q(\delta, \lambda)$ определяется по формуле [2, с. 81]:

$$Q(\delta, \lambda) = 1 - \frac{1 + \lambda^2 - \delta^2}{\sqrt{(1 - \lambda^2 + \delta^2)^2 + 4\lambda^2}}, \quad (2)$$

а величины δ_1 и λ по формулам

$$\delta_1 = \frac{\delta_1}{h}, \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{l}{h}. \quad (4)$$

Аналогично кольцевой источник создает на расстоянии l от центра подложки плотность потока J_2 атомов элемента A' , которая подчиняется формуле

$$J_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2\pi k T m_2} \right)^{\frac{1}{2}} \nu_2^* (T) [Q(\delta_2, \lambda) - Q(\delta_1, \lambda)], \quad (5)$$

где индекс 2 у m и ν^* соответствует элементу A' , а

$$\delta_2 = \frac{\delta_2}{h}. \quad (6)$$

Из формул (1) и (5) вытекает, что на подложке распределение плотности потока атомов от каждого из источников является центрально-симметричным. Однако эти плотности потоков зависят различным образом от расстояния. Найдем их

отношение при одинаковом расстоянии ℓ от центра подложки:

$$\frac{J_2}{J_1} = \frac{\nu_2^*(T)}{\nu_1^*(T)} \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{Q(\delta_2, \lambda)}{Q(\delta_1, \lambda)} - 1 \right]. \quad (7)$$

Разложим отношение J_2/J_1 вблизи центра подложки в ряд:

$$\frac{J_2}{J_1} = \frac{\nu_2^*(T)}{\nu_1^*(T)} \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\delta_2^2 - \delta_1^2}{\delta_1^2 (1 + \delta_2^2)} (1 + \eta \lambda^2), \quad (8)$$

где

$$\eta = \frac{2 \delta_2^2 (2 + \delta_1^2 + \delta_2^2)}{(1 + \delta_1^2)(1 + \delta_2^2)^2}. \quad (9)$$

Зададим теперь, что в центре подложки стехиометрическое условие выполняется точно, т.е. $J_2/J_1 = (1-x)/x$. Это приводит к следующему соотношению между величинами δ_1 и δ_2 :

$$\frac{\delta_2^2 - \delta_1^2}{\delta_1^2 (1 + \delta_2^2)} = C, \quad (10)$$

где величина C подчиняется формуле

$$C = \frac{(1-x) \nu_1^*(T)}{x \cdot \nu_2^*(T)} \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (11)$$

Отметим, что величина C определяется составом пленки $A_x A_{1-x} B$ и температурой источников T .

Целесообразно ввести отношение внешнего и внутреннего радиусов коаксиального источника

$$\nu = \frac{\delta_a}{\delta_1} \quad (I2)$$

Из формул (I0) и (I2) получим

$$\nu = \sqrt{\frac{C+1}{1-C\delta_1^2}} \quad (I3)$$

Так как $\nu > 1$, то из (I3) вытекает, что при выборе внутреннего радиуса надо учесть условие

$$\delta_1 < \frac{1}{\sqrt{C}} \quad (I4)$$

С учетом формул (I2) и (I3) получим из формулы (9) теперь для η следующее выражение

$$\eta = \frac{2(C+1)\delta_1^2(2-C\delta_1^2)}{(1+\delta_1^2)^2} \quad (I5)$$

Чтобы изучить возможное отклонение от стехиометрического состава пленки вне центра подложки, надо на основе формулы (8) изучить свойства параметра η . Если считать состав пленки и температуру источника заданными, то согласно формуле (I5), надо изучить зависимость η от величины δ_1 . Используя стандартную методику (вычисление первой и второй производной), можно убедиться, что начиная со значения $\delta_1=0$ происходит монотонное увеличение η до значения аргумента $\delta_1 = 1/\sqrt{C+1}$, когда η принимает максимальное значение $\eta_{max} = 2(C+1)/(C+2) > 1$.

После этого происходит монотонное уменьшение η с увеличением δ_1 , причем при $\delta_1 = \sqrt{2/C}$ величина η превращается в нуль. Однако это нас уже не интересует, так как по формуле (I4) нас интересуют лишь значения $\delta_1 < 1/\sqrt{C}$.

Отклонение от стехиометрического состава является малым, если величина ν является малой. Из учета вышеизложенной зависимости η от δ_1 вытекает, что это

условие выполняется, если

$$\delta_1 \ll \frac{1}{\sqrt{C+1}}. \quad (16)$$

Поэтому удобно ввести малый параметр β так, что

$$\delta_1 = \frac{\beta}{\sqrt{C+1}}. \quad (17)$$

С учетом членов с точностью до β^2 (включительно) получим из формул (12), (13) и (15) :

$$\delta_2 = \beta, \quad (18)$$

$$\eta = 4\beta^2. \quad (19)$$

Примечательно, что в данном приближении величина η не зависит от величины C .

Из формул (8) и (19) вытекает, что стехиометрический состав выполняется с относительной точностью \mathcal{E} до относительного расстояния $\lambda = \ell_0/\ell$ от центра, которое удовлетворяет условию

$$\lambda_2 = \frac{\sqrt{\mathcal{E}}}{2\beta}. \quad (20)$$

С практической точки зрения более интересной является постановка проблемы в форме, в которой заданы \mathcal{E} и λ_0 , а после этого находится параметр β . При этом надо учесть, что наш метод "работает" только в том случае, если величина β , полученная из формулы (20), является малой. Если это условие выполнено, то из формул (17) и (18) можно найти относительные внутренний и внешний радиусы коаксиального источника.

В заключение подчеркиваем, что приведенная здесь методика определения параметров коаксиального источника опирается на формулу (8), которая имеет однако приближенный характер. Поэтому для проверки справедливости полученных параметров надо в конкретных приложениях провести численный расчет по формуле (7).

Литература

1. Cheng K.Y., Cho A.Y., Wagner W.R. - J. Appl. Phys., 1981, 52, 2, 1015.
2. Технология тонких пленок. Под ред. Л. Майсселя и Р. Гленга. I, М., 1977.

ON THE CHOICE OF COAXIAL SOURCE PARAMETERS IN THE MOLECULAR BEAM EPITAXY

J. Lembra

S u m m a r y

A coaxial source in the molecular beam epitaxy consisting of disc- and ring-shaped sources (see Fig.1) is studied following the cosine law. The fulfilling of stoichiometry in the centre of the substrate is required and its possible violation on small distances is investigated. On the basis of this treatment formulae for calculating small coaxial source's inner and outer radii are derived on the assumption that the composition of the layer and temperature of the source are known.

К ТЕОРИИ ВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНОК НА ПОДЛОЖКУ ИЗ ДВУХ НАКЛОННЫХ ДИСКОВЫХ ИСТОЧНИКОВ

Ю. Я. Лембра, Х. В. Сиймон

Исходя из выполнения косинусоидального закона выводятся формулы, позволяющие вычислить толщину пленки при вакуумном нанесении из двух одинаковых дисковых источников, расположенных наклонно относительно подложки. Приведены численные примеры в случае вращающейся подложки.

В связи с развитием метода эпитаксии молекулярных пучков станет актуальным изучение нанесения пленки при наклонном положении источников. Предполагая выполнение косинусоидального закона, [1, с. 46] мы излагали в статье [2] основы теории вакуумного нанесения пленок из двух наклонно расположенных источников. Там же был приведен пример изучения двух одинаковых кольцевых источников. В данной статье рассматривается случай двух одинаковых дисковых источников.

Наш анализ опирается на общетеоретические результаты статьи [2]. В связи с этим мы используем все обозначения из этой статьи, а формулы оттуда обозначим с помощью буквы В.

Допустим, что имеются два одинаковых дисковых источника с радиусом ρ_0 и скоростью испарения Γ . Пусть их центры находятся на одинаковом расстоянии h от плоской подложки; пусть угол между осью каждого из источников и нормалью к плоскости подложки равен ε . Пусть l_0 — расстояние между центром подложки и точкой пересечения оси каждого из источников с плоскостью подложки (см. рис. I в [2]).

Толщину пленки d в точке (l, γ) , где l — расстояние от центра подложки и γ — азимут (см. рис. I в [2]), можно найти из общей формулы (В 7). В случае двух одинаковых дисковых источников получим из этой формулы с помощью формул (В 6) и (В 12) для d следующее выражение

$$d = \frac{\Gamma \tau}{\pi \rho} \int_0^{\rho_0} [\Phi_+(s, l, \gamma) + \Phi_-(s, l, \gamma)] s ds, \quad (I)$$

где τ - время испарения, ρ - плотность пленки, а функции Φ_{\pm} определяются формулами (В 13).

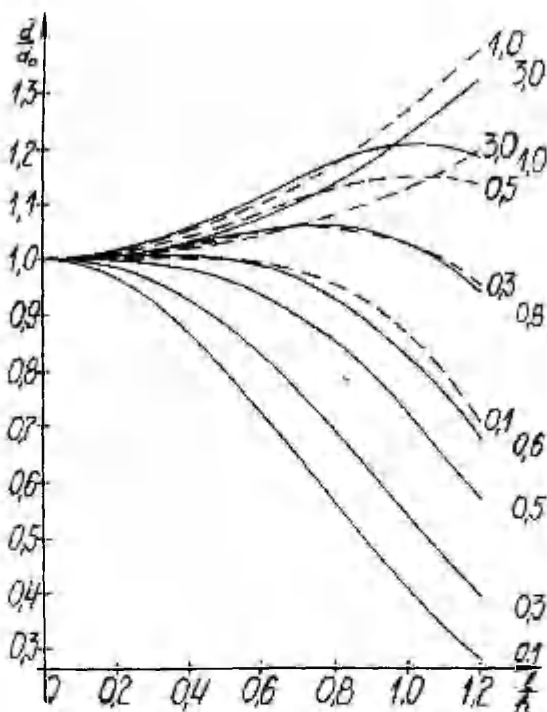


Рис. 1. Распределение пленки по толщине на вращающейся подложке в случае дискового источника с $\delta_0/h = 0,4$ (или двух одинаковых дисковых источников). Параметрами кривых являются значения v_0/h . Непрерывные и пунктирные кривые соответствуют углам наклона $\varepsilon = 20^\circ$ и 45° .

Fig. 1. The distribution of layer thickness on rotating substrate in the case of disc-shaped source with $\delta_0/h = 0.4$ (or for two identical disc-shaped sources). The parameters at the curves are the values of the ratio v_0/h . The full and dashed curves corresponding to the inclination angles $\varepsilon = 20^\circ$ and 45° .

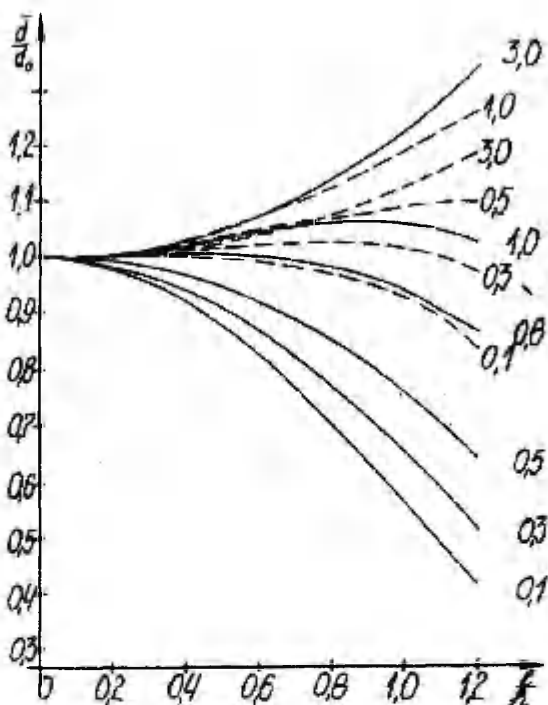


Рис. 2. Распределение пленки по толщине на вращающейся подложке в случае дискового источника с $v_0/w = 0,8$ (или двух одинаковых дисковых источников). Параметрами кривых являются значения v_0/w . Непрерывные и пунктирные кривые соответствуют углам наклона $\xi = 20^\circ$ и 45° .

Fig. 2. The distribution of layer thickness on rotating substrate in the case of disc-shaped source with $v_0/w = 0.8$ (or for two identical disc-shaped sources). The parameters at the curves are the values of the ratio v_0/w . The full and dashed curves correspond to the inclination angles $\xi = 20^\circ$ and 45° .

Величину $\Gamma\tau$ можно связать с массой M_e , испущенной из одного источника

$$M_e = \pi \lambda_0^2 \Gamma\tau. \quad (2)$$

Таким образом получим из формулы (1):

$$d = \frac{M_e}{\pi^2 \rho \lambda_0^2} \int_0^{\lambda_0} [\Phi_+(s, \ell, r) + \Phi_-(s, \ell, r)] s ds. \quad (3)$$

Для сравнения найдем также толщину пленки d_0 в центре подложки, где $\ell = 0$. В этой точке величина r является неопределенной. Однако, как видно из (В 10) и (В 13), функции Φ_+ и Φ_- при $\ell = 0$ совпадают и вообще от r не зависят. Поэтому при вычислении d_0 можно в формуле (3) без ограничения общности положить $r = 0$. С учетом этих замечаний получим

$$d_0 = \frac{2M_e}{\pi^2 \rho \lambda_0^2} \int_0^{\lambda_0} \Phi_+(s, 0, 0) ds. \quad (4)$$

Формула (3) показывает, что толщина пленки зависит от азимута γ , т.е. распределение испаренного вещества на подложке не является центрально-симметричным. Чтобы получить однородную пленку, следует вращать подложку вокруг оси, которая проходит через центр подложки перпендикулярно к плоскости подложки (см., напр., [3]). Если время испарения намного больше периода вращения подложки, то этому вращению соответствует усреднение формулы (3) по азимуту γ (см. 4). Так получим для усредненной толщины \bar{d} следующее выражение:

$$\bar{d} = \frac{M_e}{2\pi^3 \rho \lambda_0^2} \int_0^{\lambda_0} \int_0^{2\pi} [\Phi_+(s, \ell, r) + \Phi_-(s, \ell, r)] s ds d\gamma \quad (5)$$

Согласно формуле (В 19) интегралы от функций Φ_+ и Φ_- по γ равны друг другу. Для каждого из них введено обозначение $I(s, \ell)$ (см. (В 20)). Поэтому получим из формулы (5) для усредненной толщины

$$\bar{d} = \frac{M_e}{\pi^3 \rho s_0^2} \int_0^{s_0} I(s, \ell) s ds. \quad (6)$$

Аналогично [2] можно провести сравнение случаев одного и двух дисковых источников при одинаковых значениях s_0 и M_e для каждого из источников. Такой анализ показывает, что различие в распределении толщины проявляется на неподвижной подложке. На вращающейся подложке такого различия нет.

Как и в [2], введем для описания качества пленки величину \bar{d}/d_0 . На основе формул (В 10), (В 13), (4) и (5) величины d и d_0 можно рассматривать как однородные функции нулевой степени относительно аргументов ℓ, s_0, ℓ_0 и h . Это позволяет построить кривые, характеризующие зависимость величины \bar{d}/d_0 от относительного расстояния на подложке ℓ/h . Параметрами этих кривых являются относительный радиус источника s_0/h , относительное расстояние между центром подложки и точкой пересечения оси источника с подложкой ℓ_0/h , а также угол наклона источника ε .

Перейдем к иллюстрации результатов машинного расчета величины \bar{d}/d_0 . Как указано выше, значение \bar{d}/d_0 является одинаковым как при наличии двух одинаковых, так и при наличии одного кольцевого источника. Вычисления проведены для трех значений относительного радиуса дискового источника $s_0/h = 0,05; 0,4$ и $0,8$.

Отметим, что для источника с малым радиусом ($s_0/h=0,05$) результаты вычисления \bar{d}/d_0 отличаются не более, чем на 0,5% от соответствующих результатов с кольцевым источником (см. рис. 2 из [2]). В связи с этим в данной работе приведены рисунки только для случаев $s_0/h = 0,4$ (рис. 1) и $0,8$ (рис. 2). Вычисления проведены для двух значений угла наклона источника $\varepsilon = 20^\circ$ (непрерывные линии) и 45° (пунктирные линии). Параметрами кривых являются значения ℓ_0/h .

Вдобавок к рис. 1 и 2 в таблице I перечисляются также лучшие результаты, полученные при других значениях параметра ℓ_0/h .

Что касается сравнения тех данных, которые мы имеем в этой статье для дисковых источников, с данными по кольцевым источникам из [2], то при одинаковых значениях параметров кривые кольцевых источников имеют, как правило, более плавный ход. Это указывает на тенденцию большей однородности

пленок.

Таблица I

Качество однородности пленок на вращающейся подложке

Источник	$\frac{l_0}{h}$	Относительное расстояние l/h , до которого $ \bar{d}-d_0 /d_0$ меньше, чем		
		0,01	0,05	0,1
$\varepsilon = 20^\circ$ $s_0/h=0,4$	0,6	0,5	0,7	0,8
	0,7	0,2	0,9	1,0
	0,8	0,2	0,4	1,2
$\varepsilon = 20^\circ$ $s_0/h=0,8$	0,7	0,4	0,7	0,9
	0,8	0,7	0,9	1,1
	0,9	0,3	1,1	1,2
$\varepsilon = 45^\circ$ $s_0/h=0,4$	0	0,1	0,5	0,7
	0,1	0,6	0,8	0,9
	0,2	0,2	1,0	1,0
$\varepsilon = 45^\circ$ $s_0/h=0,8$	0,1	0,6	0,9	1,0
	0,2	0,8	1,0	1,2
	0,3	0,3	1,2	1,2

В заключение сделаем еще одно замечание в связи с зависимостью величины \bar{d}/d_0 от параметра l_0/h . Напомним из [2], что значение $l_0=0$ соответствует случаю, когда ось источника направлена в центр подложки. На вращающейся подложке можно при $l_0 \neq 0$ получить более однородные пленки, чем при $l_0=0$ (ср., напр., 7-ю и 8-ю строки в таблице I). Это говорит о том, что в случае вращающейся подложки не обязательно направлять ось источника в центр подложки. Однако увеличение параметра l_0/h не может быть самоцелью, поскольку при этом увеличивались бы размеры всей вакуумной установки.

Литература

1. Технология тонких пленок. Под ред. Л. Майссела и Р. Гленга. I, М., 1977.

2. Лембра Ю.Я., Сиймон Х.В. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 632. Тарту, 1982, II2.
3. Cho A.Y., Cheng K.Y. - Appl. Phys. Letters, 1981, 38, 5, 360.
4. Лембра Ю.Я., Сиймон Х.В. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 592. Тарту, 1982, 35.

ON THE THEORY OF VACUUM DEPOSITION OF LAYERS
FROM TWO DISC-SHAPED SOURCES INCLINED TO THE
SUBSTRATE

J. Lembra, H. Siimon

S u m m a r y

The formula for calculation of the effective thickness of thin layer obtained by vacuum deposition is derived in the case of deposition from two similar disc-shaped sources inclined to the planar substrate. It is assumed that the sources and the normal to the substrate surface lie in the same plane, these axes intersect behind the substrate. The case of rotating substrate is studied in detail. On the base of numerical calculations the curves which show the dependence of the effective thickness of the layer on the relative distance from the centre of the substrate are constructed. Relative radius of the source, inclination angle of the source and relative distance between the centre of the substrate and the point where the axis of the source intersects the substrate surface are taken as parameters.

УСТРОЙСТВО ЗАЩИТЫ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ
В ПРОЦЕССЕ ФОРМОВКИ

М. А. Войханский, А. К. Каск

Описано электронное устройство, защищающее тонкопленочные электролюминесцентные конденсаторы (ТПЭЛК) от выгорания вследствие пробоя. Устройство позволяет подавать на ТПЭЛК возбуждающее напряжение до 300 В, и снимает возбуждающее напряжение в момент пробоя, не давая развиться лавине пробоев, и снова плавно включает напряжение. Остаточное напряжение при этом не превышает 10 В. Время выключения не более 10 мкс. Время включения 2 с, длительность паузы 1 с.

Как известно, тонкопленочные электролюминесцентные конденсаторы (ТПЭЛК) на основе $ZnS:Mn$ для стабильной работы требуют так называемой формовки, в ходе которой изменяются многие свойства ТПЭЛК, стабилизируются их вольт-яркостные характеристики.

Наиболее интенсивно процессы формовки идут в режимах, близких к критическим. Однако, при этом повышается вероятность пробоя ТПЭЛК. Эти пробой обусловлены дефектами структуры, связанными с несовершенством технологии изготовления пленок. При достаточной мощности источника возбуждающего напряжения локальный пробой может перерасти в полное выгорание ТПЭЛК.

Нами было разработано устройство, которое снимает возбуждающее напряжение с ТПЭЛК в момент пробоя и после паузы плавно его включает. Таким образом, устройство предохраняет ТПЭЛК от выгорания.

Основные параметры устройства следующие:

Максимально допустимое возбуждающее напряжение — 300 В.
Остаточное напряжение на нагрузке не выше — 10 В.
Максимально допустимый ток нагрузки не менее — 100 мА.
Время выключения не более — 10 мкс.
Длительность паузы — 1 с. Время включения — 2 с.

Принципиальная схема прибора показана на рис. 1. В его основу положено устройство, описанное в работе [1].

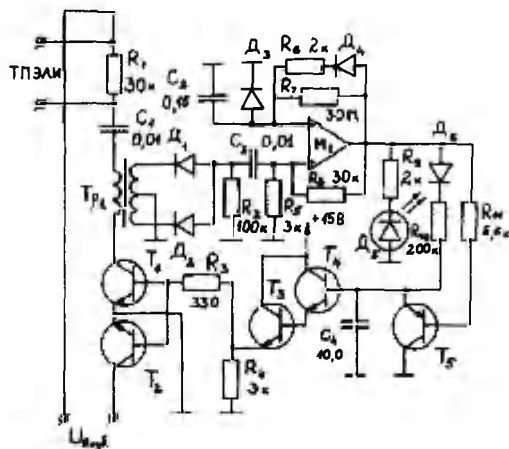


Рис. 1. Принципиальная схема устройства защиты тонкопленочных электролюминесцентных конденсаторов от выгорания. M_1 - К574УД1А ;
 D_1 - D_4 , D_6 - КД503Б; D_5 - АЛ307АМ;
 T_1 , T_2 -КТ809А; T_3 , T_4 -КТ605Б ;
 T_5 - ГТ402А.

Fig. 1. The principal scheme of the device for preventing the breakdown of thin film electroluminescent capacitors during the forming process.

Возбуждающее напряжение подается на ТПЭЛК через электронный ключ на транзисторах T_1 и T_2 и первичную обмотку импульсного (дифференцирующего) трансформатора Tr_1 . При пробое в ТПЭЛК возникает короткий (менее 1 мкс) импульс пробоя, который выделяется импульсным трансформатором. Импульсы со вторичной обмотке трансформатора запускают жду-

щий мультивибратор на операционном усилителе M_1 , который выдает импульс отрицательной полярности длительностью I с. Этот импульс подается на схему управления ключом, собранную на транзисторах T_3, T_4, T_5 , конденсаторе C_4 и диоде D_6 . Схема управления ключом мгновенно выключает ключ и плавно его включает.

В исходном состоянии (до пробоя) на выходе ждущего мультивибратора имеется положительное напряжение, и конденсатор C_4 заряжен через сопротивление R_{10} и диод D_6 . Конденсатор C_4 подключен ко входу эмиттерного повторителя на составном транзисторе T_3, T_4 , поэтому на выходе схемы управления ключом будет почти все напряжение питания, и ключ открыт. При пробое срабатывает ждущий мультивибратор, на его выходе появляется отрицательное напряжение, транзистор T_5 открывается, разряжая через себя конденсатор C_4 , запираются транзисторы T_4, T_3 , и, следовательно, ключ тоже. Через I с ждущий мультивибратор возвращается в исходное состояние, и конденсатор C начинает заряжаться через цепочку D_6, R_{10} , и ключ плавно включается.

Транзисторы ключа T_1 и T_2 должны иметь идентичные характеристики. В противном случае на ТПЭЛК появляется постоянная составляющая во время роста возбуждающего напряжения при плавном отпирании ключа, которая может вызывать дополнительные пробой ТПЭЛК. Для устранения постоянной составляющей возбуждающее напряжение на ТПЭЛК подается через RC фильтр (R_1, C_1). Светодиод D_5 индицирует наличие пробоя.

Описанное устройство позволяет подавать сразу на ТПЭЛК номинальное напряжение, при этом оно постепенно выжигает слабые точки. Тем самым удается сформировать ТПЭЛК за 2-3 часа вместо обычных 20-25 часов.

Литература

1. Васильченко В.П. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 553. Тарту, 1980, 63.

A DEVICE FOR PREVENTING THE BREAKDOWN OF
THIN FILM ELECTROLUMINESCENT CAPACITORS
DURING THE FORMING PROCESS

M. Voiyhanski, A. Kask

S u m m a r y

A device for preventing total breakdown of thin film electroluminescent capacitors (ELC) during the forming process under nearly critical operating conditions has been designed. The parameters of the device are:

maximum operating voltage	300V
surplus voltage on ELC	not higher than 10V
maximum current	100 mA
time of switching out	not more than 10 μ s
duration of the pause	1s
time of continual switching in	2s

The principal scheme of the device can be found on Fig.1. ELC is connected in series with an electron switch (T_1T_2). The current pulse occurring at the breakdown is selected by the differential pulse transformer (Tr_1). The selected current pulse starts an univibrator (on the operational amplifier M_1) that determines the duration of the pause. A negative voltage pulse lasting 1s is transferred from the univibrator to the control circuit ($T_3 - T_5 ; C_4 \Delta_6$) of the electron switch that switches the electron switch out automatically and, after a pause, switches it continually in again.

The device makes it possible to apply the nominal excitation voltage to ELC immediately and exclude the possibility of the breakdown developing into an avalanche. Thus an ELC can be formed in 2-3 hours instead of the usual 20-25 hours.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ВАКУУМНОГО НАПЫЛЕНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ХРОМ-МЕДЬ-НИКЕЛЬ

И. А. Медведев

В работе определены оптимальные режимы напыления тонкопленочных структур хром-медь-никель с целью увеличения межслойной адгезии и улучшения воспроизводимости низкоомных хромовых резисторов методом математического планирования эксперимента с обработкой результатов опыта методом случайного баланса.

Настоящее исследование было вызвано необходимостью выяснения влияния режимов вакуумного напыления тонкопленочных структур Cr-Cu-Ni на адгезию между слоями РС-Cr и Cr-Cu и разброс номиналов хромовых резисторов с удельным сопротивлением $\rho_0 = 100 \text{ Ом/к}$. Конечная цель работы повышение выхода годных пассивных плат с двумя группами резисторов. Никель используется в качестве защитного слоя и рассмотрение его в данной работе интереса не представляет.

Напыление структур Cr-Cu-Ni производилось последовательно в едином вакуумном цикле с резистивных испарителей. Предварительно на подложки методом взрывного испарения напылялся резистивный сплав РС-3710 с удельным сопротивлением $\rho_0 = 500 \text{ Ом/к}$. Для определения степени влияния технологических режимов на межслойную адгезию и разброс удельного сопротивления пленок хрома от подложки к подложке, напыленных в одной партии, был применен метод математического планирования эксперимента. Для выделения и оценки степени влияния выбранных технологических факторов на выходной параметр, а также определения направления их оптимизации был проведен эксперимент, содержащий 16 опытов (полный факторный эксперимент типа 2^4).

Автором, исходя из опыта работы, были выбраны следующие факторы:

- X_1 - температура подложки;
- X_2 - время между напылением Cr и Cu;

X_3 - время напыления C_r (скорость);

X_4 - вакуум при напылении C_r .

Каждый фактор принимает два значения: +I - верхнее и
-I - нижнее.

Таблица I.

Факторы Уровень	X_1 °C	X_2 с	X_3 с	X_4 мм рт.ст.
+I	300	120	60	$5 \cdot 10^{-5}$
-I	250	60	120	$1 \cdot 10^{-5}$

Выходные параметры, требующие оптимизации:

- адгезия между слоями - Y_1 ;
- разброс удельного сопротивления пленок хрома при допуске на резисторы $\pm 10\%$ - Y_2 ;
- выход годных пассивных плат (интегральная оценка - Y_3 ..

Адгезия контролировалась по луженым контактным площадкам размером 0,3 x 0,4 мм. Платы с адгезией менее 50 г браковались. По матрице планирования и результатам эксперимента составлена таблица 2.

Таблица 2

№	Факторы $X_1 X_2 X_3 X_4$	Адгезия		Разброс			Вых. годных			Сум- марн. вес	Мес- то	
		Y_1	ранг	вес	Y_2	ранг	вес	Y_3	ранг			вес
I	++++	70	5	10	7	8,5	8,5	65	5,5	16,5	39,5	7
2	+++ -	65	7	14	15	16	16	50	8	24	54	8
3	+ + - +	70	5	10	8	10,5	10,5	60	7	21	38,5	6
4	+ + - -	40	12	24	8	10,5	10,5	30	15,5	46,5	81	16
5	+ - + +	100	1	2	10	12	12	80	2	6	20	2
6	+ - + -	70	5	10	11	13	13	70	3,5	11,5	38	5
7	+ - - +	75	3	6	12	14	14	65	5,5	16,5	30,5	4
8	+ - - -	55	9	18	14	15	15	45	9	27	58,5	9
9	- + + +	90	2	4	3	1,5	1,5	85	1	3	16	1
10	- + + -	40	12	24	5	4,5	4,5	30	15,5	46,5	75	15
11	- + - +	40	12	24	4	3	3	40	11	33	60	10
12	- + - -	40	12	24	6	6,5	6,5	35	14	42	72,5	12
13	- - + +	60	8	16	3	1,5	1,5	70	3,5	11,5	20,5	3
14	- - + -	40	12	24	6	6,5	6,5	40	11	33	63,5	11
15	- - - +	35	15	30	5	4,5	4,5	38	13	39	73,5	13,5
16	- - - -	30	16	32	7	8,5	8,5	40	11	33	73,5	13,5

Здесь показателям Y_1, Y_2, Y_3 даны веса в зависимости от степени их важности: $Y_1 - 2, Y_2 - 1, Y_3 - 3$. Определив вес каждого показателя и суммарный вес всех показателей в каждом опыте, выбираем опыт с минимальным весом. Отсюда следует, что для того, чтобы показатели поддерживались на высоком уровне, возмущающие факторы должны быть:

- X_1 - температура подложки 250°C ;
- X_2 - время между напылением C_r и C_o не более минуты;
- X_3 - время напыления C_r около минуты;
- X_4 - вакуум порядка $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст.

По таблице 2 также видно, что если отсутствуют технические средства для подгонки резисторов и нет высоких требований к адгезии, то можно выбрать уровни факторов опыта 13. При повышенных требованиях к межслойной адгезии уровни опытов 5 или 9.

Выделение и оценка основных факторов (X_1, X_2, X_3, X_4) и связанных взаимодействий $X_1 X_2, X_1 X_3$ и т.д. производилась методом случайного баланса. Матрица планирования эксперимента составлена по общепринятой методике для ПФЭ типа 2^4 . За выходной параметр "у" принимается выход годных пассивных плат (см. табл. 2).

Диаграмма рассеяния для основных факторов приведена на рис. 1.

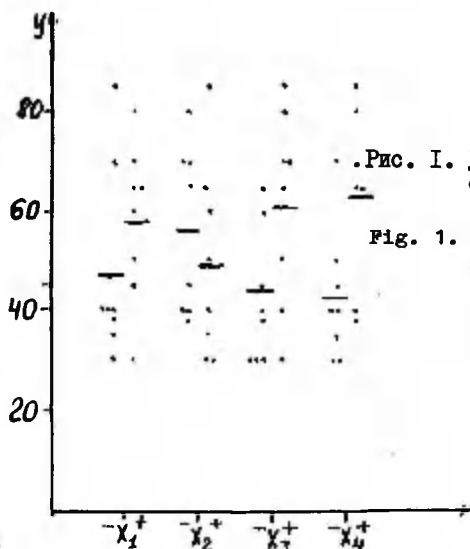


Рис. 1. Диаграмма рассеяния для основных факторов.

Fig. 1. The scattering diagram for principal factors.

При сравнении медиан для верхнего и нижнего уровней факторов хорошо видна степень воздействия на выходной параметр при переходе факторов (X_4, X_3, X_1 и X_2) с нижнего уровня на верхний. Численные значения изменений, вносимые выделенными факторами, в выходном параметре определяются по формуле:

$$\Delta Y(X_i) = \frac{\sum_{j=1}^N Y_j(X_{i,j}^+) - \sum_{j=1}^N Y_j(X_{i,j}^-)}{N},$$

где $i = \overline{1,4}$ и $j = \overline{1,16}$

Тогда: $\Delta Y(X_1) = 4,8$; $\Delta Y(X_2) = -4,0$;
 $\Delta Y(X_3) = 8,0$; $\Delta Y(X_4) = 9,6$.

Выходной параметр освобождается от действия факторов X_1, X_2, X_3, X_4 по формуле:

$$Y_j^i = Y_j - \sum_{i=1}^4 \Delta Y(X_i^+).$$

По полученным результатам строится диаграмма рассеяния, выделяются и оцениваются парные взаимодействия $X_1 X_2, X_1 X_3$ и т.д. Произведя последовательно эти операции для всех взаимодействий, строят диаграммы рассеяния (рис. 2) влияния корректировок на распределение выходного параметра.

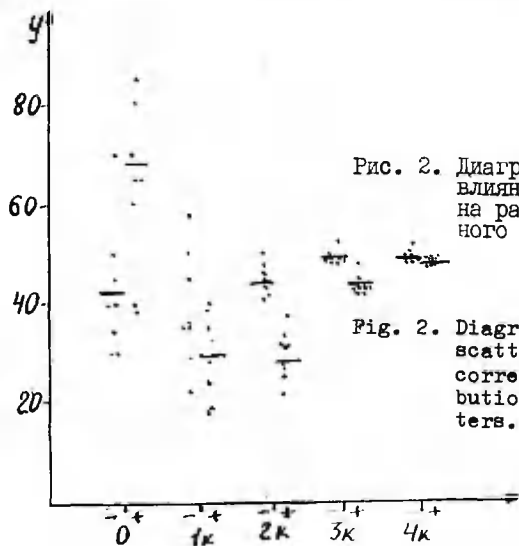


Рис. 2. Диаграммы рассеяния влияния корректировок на распределение выходного параметра.

Fig. 2. Diagram representing the scattering influence of correction on the distribution of output parameters.

Сравнивая распределения исходного выходного параметра "У" с каждым последующим, прошедшим корректировку, легко увидеть, что факторы выделены и оценены правильно. Это подтверждает последняя корректировка, после которой разброс значений "У" сравним с ошибкой эксперимента.

По диаграммам рассеяния и рассчитанным вкладам были вычислены коэффициенты регрессии с исключением из состава уравнения регрессии факторов, коэффициенты которых оказались незначимыми. Получим следующее уравнение:

$$\hat{Y} = \bar{Y} + 4,3 X_1 - 4,0 X_2 + 8,0 X_3 + 9,6 X_4 - 4,6 X_1 X_2 + 3,4 X_3 X_4 - 7,8 X_1 X_3 X_4,$$

где

$$\bar{Y} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N Y_j.$$

Из уравнения регрессии видно, что для получения наибольшего значения \hat{Y} необходимо X_2, X_3 и X_4 поддерживать на верхнем уровне, а X_1 - на нижнем. Оптимальным, с точки зрения максимального выхода годных плат, является следующий технологический режим:

- температура подложки 250°C;
- время между напылением C_r и C_u не более 2-х минут;
- время напыления C_r около минут;
- вакуум при напылении C_r порядка $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст.

При анализе коэффициентов уравнения регрессии выделяются факторы с максимальными коэффициентами. Наибольшие коэффициенты при X_3, X_4 . Эти факторы требуют стабилизации их на этом уровне во время процесса, т.к. они в большей степени влияют на выходной параметр. Самым значимым взаимодействием оказалось $X_1 X_3 X_4$. Таким образом, их одновременное отклонение от заданных уровней может привести к уменьшению выходного параметра.

В результате проверки адекватности полученного уравнения по критерию Фишера для 5%-ного уровня значимости было сделано заключение о соответствии математической модели процесса результатам эксперимента.

На основе данных, полученных в настоящей работе, можно сделать следующие выводы:

1. В зависимости от того, какой выходной параметр принимается решающим, с помощью метода ранговой корреляции можно выбрать оптимальный технологический режим.

2. Методы математического планирования эксперимента и

случайного баланса позволили составить уравнение регрессии, выделить и оценить основные факторы, требующие стабилизации во время процесса.

Литература

1. Гимпельсон В.Д., Радионов Ю.А. Тонкопленочные микросхемы для приборостроения. - М.: Машиностроение, 1976.
2. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов. Под ред. Э.К. Лепкова. - М., Мир, 1977 .

OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF VACUUM DEPOSITION OF CHROMIUM-COPPER-NICKEL THIN-FILM STRUCTURES

I. Medvedyev

S u m m a r y

The optimum technological conditions for vacuum deposition of a chromium-copper-nickel thin-film structure are determined by designing the experiment mathematically. This enables to enhance the interlayer adhesion and to diminish the scattering of the nominals of chromium resistors. The yield of conditioned passive plates is increased.

Содержание

Ботоев А.Н., Фок М.В. Электрон-фононное взаимодействие в гексагональном сульфиде цинка	3
Botoyev A., Fok M. Electron-Phonon Interaction in Hexagonal Zinc Sulphide. Summary	II
Косяченко Л.А. Электролюминесценция полупроводникового диода при обратном смещении	12
Kosyachenko L. Electroluminescence of Reverse-Biased Semiconductor Diode. Summary	33
Митягин А.Ю., Уустаре Т.О. Влияние отжига на структуру адсорбированных слоев кислорода на (100) - поверхностях соединений $A^{III}B^V$	36
Mityagin A., Uustare T. 'The Effect of Thermal Annealing on the Structure of Adsorbed Oxygen Layers on (100) Surfaces of $A^{III} B^V$ Compounds. Summary	42
Хаав А.А. Рентгенографическое определение зависимости линейного коэффициента расширения GaSb от температуры	43
Haav A. Determining by X-Ray Diffraction the Temperature Dependence of the Thermal Expansion Coefficient of GaSb. Summary	47
Васильченко В.П., Матисен Л.Л., Тигане И.Ф. Микроструктура свечения тонкопленочных электролюминесцентных конденсаторов переменного тока.....	48
Vasilchenko, V., Matisen L., Tigane I. Microstructure of Light Emission of A.C. Thin Film Electroluminescent Devices. Summary	56
Кыласов В.А. Моделирование тонкопленочной электролюминесцентной структуры	58
Kylasov V. Modeling of Thin Film Electroluminescent Structure. Summary	75
Ребане К.-С.К. Люминесценция и кинетика стационарного свечения ионно-легированных кристаллов сульфида цинка	77

Rebane K.-S. The Luminescence and Kinetics of Stationary Emission of the Ion Implanted Crystals of ZnS. Summary	85
Кильмоя Т.Х., Тальвисте Э.К. О двух режимах возбуждения электролюминесценции	86
Kilmoja T., Talviste E. On Two Excitation Rates of Electroluminescence. Summary	91
Матизен Л.Д., Пузенко Т.В., Тальвисте Э.К. Особенности свечения поликристаллических слоев ZnS:Cu - электролюминофоров	92
Matisen L., Puzenko T., Talviste E. The Peculiarities of Emission of Polycrystalline ZnS-Cu Electroluminophors. Summary	100
Верещагин И.К., Кокин С.М. Влияние влаги на старение электролюминофоров.....	101
Vereschagin I., Kokin S. The Influence of Humidity on the Aging of Electroluminophors. Summary.....	109
Ковалев Б.А. Влияние напряжения и температуры на старение цинксульфидных электролюминофоров	110
Kovalev B. Voltage and Temperature Effects on the Aging of Zinc Sulphide Electroluminophors. Summary.....	119
Айдла А.К., Таммик А.-А.А. О новом методе изготовления тонкопленочных электролюминесцентных структур	120
Aidla A., Tamnik A.-A. About a New Method for Producing Electroluminescent Thin Film Structures. Summary	130
Лембра Ю.Я. К выбору параметров коаксиального источника в методе эпитаксии молекулярных пучков	131
Lembra J. On the Choice of Coaxial Source Parameters in the Molecular Beam Epitaxy. Summary	137

Лембра Ю.Я., Сиймон Х.В. К теории вакуумного нанесения пленок на подложку из двух наклонных дисковых источников.....	I38
Lembra J., Siimon H. On the Theory of Vacuum Deposition of Layers From Two Disc-Shaped Sources Inclined to the Substrate. Summary.....	I44
Войханский М.А., Каск А.К. Устройство защиты тонкопленочных электролюминесцентных конденсаторов в процессе формовки.....	I45
Voyihanski M., Kask A. A Device for Preventing the Breakdown of Thin Film Electroluminescent Capacitors During the Forming Process. Summary	I48
Медведев И.И. Оптимизация процесса вакуумного нанесения пленочных структур хром-медь-никель	I49
Medvedyev I. Optimization of the Process of Vacuum Deposition of Chromium-Copper-Nickel Thin-Film Structures. Summary.....	I54

УДК 535.373

ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ГЕКСАГОНАЛЬНОМ СУЛЬФИДЕ ЦИНКА. А. Н. Ботоев, М. В. Фок. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 655, Тарту, 1983, с. 3-10.

Вычислена зависимость длины свободного пробега ℓ от его энергии W в гексагональных кристаллах типа вюрцита с учетом непараболичности и анизотропии закона дисперсии, а также ограниченности волновых векторов фононов и электронов. Показано, что во второй половине зоны Бриллюэна ℓ сначала растет пропорционально W^2 , а при приближении к краю зоны - еще более резко.

Илл. - 1. Библ. - 6 назв.

УДК 537.311.33

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ДИОДА ПРИ ОБРАТНОМ СМЕЩЕНИИ. Л. А. Косяченко. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 655, Тарту, 1983, с. 12 - 33.

Экспериментально установлено, что электролюминесценция обратносмещенных $p-n$ -переходов и поверхностно-барьерных диодов на основе соединений A_3B_5 , A_2B_6 , карбида кремния и других полупроводников включает в себя широкополосное бесструктурное излучение как в области энергии квантов меньше ширины запрещенной зоны (вплоть до 0,5-0,6 эВ), так и в области фундаментального поглощения. Это излучение малочувствительно к температуре, составу легирующих примесей, обладает высоким быстродействием. Показано, что в обратносмещенном диоде динамика ускорения носителя полем и потеря энергии качественно изменяются в зависимости от ширины перехода. Найдено время пребывания носителя с данной энергией в обратносмещенном диоде. Получены выражения для времени внутризонного излучательного перехода высокоэнергетического носителя. Рассчитаны спектры внутризонного излучения обратносмещенного диода.

Илл. - 7. Библ. - 22 назв.

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ АДсорбционных СЛОЕв
Кислорода на (100) Поверхностях соединений
 $A^{III}B^V$. А. Ю. Митягин, Т. О. Ууотаре. Учен.
зап. Тартуск. ун-та, вып. 655, Тарту, 1983,
с. 35 - 42.

При помощи методов дифракции электронов низких энергий и электронной Оже-спектроскопии установлено явление упорядочения адсорбированных слоев кислорода на (100) поверхностях соединений GnP и GoP с образованием структур (2x1) и (1x2) соответственно. На других соединениях $A^{III}B^V$ адсорбированные слои кислорода остаются неупорядоченными. Механизм упорядочения заключается в образовании мостиковой связи атома кислорода с двумя соседними атомами III группы на поверхности.

Илл. - 3. Библ. - 8 назв.

УДК 548.73:536.413

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ
ЛИНЕЙНОГО КОЭФФИЦИЕНТА РАСШИРЕНИЯ $GaSe$ ОТ
ТЕМПЕРАТУРЫ. А.-А. Хаав. Учен. зап. Тартуск.
ун-та, вып. 655, Тарту, 1983, с. 43 - 46.

Температурная зависимость линейного коэффициента расширения $GaSe$ определялась по температурной зависимости его постоянной решетки. Постоянная решетки при разных температурах в интервале от 20°C до 555°C определялась по рефлексу (642). Исследование проводилось на дифрактометре ДРОН-2 с использованием высокотемпературной камеры ГИВТ-1200 и $Co K_{\alpha}$ -излучения. Показано, что α не зависит от температуры и имеет среднее значение $(6,6 \pm 0,17) \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Илл. - 1. Библ. - 5 назв.

МИКРОСТРУКТУРА СВЕЧЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА. В. П. Васильченко, Л. Л. Матизен, И. Ф. Тигане. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 655, Тарту, 1983, с. 48 - 56.

В работе рассматривается микроструктура свечения электролюминесцентного тонкопленочного конденсатора на основе $ZnS:Mn$, заключенного между двумя диэлектрическими слоями Y_2O_3 . Приводятся изменения микроструктуры свечения в процессе формовки. Установлена возможность проведения формовки отжигом при температуре 150-400°C. С помощью электронно-микроскопических исследований установлено, что причиной происходящих изменений является перестройка кристаллической структуры пленки ZnS с образованием крупных блоков. Обсуждаются причины происходящих при этом изменений электрических и электролюминесцентных свойств конденсаторов, таких как вольт-яркостная характеристика (ВЯХ), температурная зависимость яркости, ширина петли гистерезиса. Формулируются условия необходимые для получения гистерезиса ВЯХ.

Илл. - 9. Библ. - 4 назв.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СТРУКТУРЫ. В. А. Кыласов. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 655, Тарту, 1983, с. 58-75.

Разработана методика отдельного определения приращений активной и реактивной составляющих нелинейного тока через типичную тонкопленочную электролюминесцентную структуру (ТПЭЛС) $Y_2O_3-ZnS:Mn-Y_2O_3$. Приращение нелинейной емкости структуры при ее переключении в светящееся состояние является сравнительно малым ($\Delta C/C \ll 0,1$). Это показывает, что барьерный слой в пленке лимнофора ограничен развитием в ней поляризационного заряда, наведенного в процессе возбуждения электролюминесценции. Толщина барьерного слоя составляет 2-5% (200-500Å) от толщины пленки лимнофора, плотность поляризационного заряда $10^{-8} + 10^{-9}$ Кл/см², напряженность поля в барьере $10^7 - 10^8$ В/м.

Илл. - 7. Библ. - 23 назв.

УДК 535.37.377

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И КИНЕТИКА СТАЦИОНАРНОГО СВЕЧЕНИЯ ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА. К.-С. К. Ребане. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 655, Тарту, 1983, с. 77 - 85.

Показано, что при легировании монокристаллов $ZnS-Cd$ ионами цинка элементарная полоса излучения при 2,72 эВ и с полушириной 0,22 эВ практически не изменяется. На ней не действует и отжиг при 623 К. После отжига при 723 К наблюдается уширение ее до 0,38 эВ в области температурного тушения. Кривые температурного тушения чувствительны к легированию и отжигу. Энергия активации температурного тушения изменяется в пределах 0,24-0,42 эВ. Наблюдаемые закономерности объясняются предположением об образовании и разрушении центров безызлучательной рекомбинации, связанной с ионами цинка.

Илл. - 2. Библ. - II назв.

УДК 535.376

О ДВУХ РЕЖИМАХ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ. Т. Х. Кюльмоя, Э. К. Тальвисте. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 655, Тарту, 1983, с. 86 - 91.

Интенсивность фотоэлектрolumинесценции (ФЭЛ) монокристалла $ZnS:Cu$, в котором под действием УФ-излучения и электрического поля возбуждаются различные полосы свечения (зеленая и голубая), проходит через минимум при определенной напряженности поля. У порошковых $ZnS:Cu$ -электролюминофоров также наблюдается некоторое критическое поле, выше которого квантовый выход ЭЛ является постоянным. Предполагается, что режим возбуждения ЭЛ напряжением выше критического является общим для различных ЭЛ-систем (монокристаллы, порошки, пленки) и характеризуется эмиссией носителей в кристалл.

Илл. - 2. Библ. - II назв.

УДК 535.376

ОСОБЕННОСТИ СВЕЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ
ZnS - Cu ЭЛЕКТРОЛМИНОФОРОВ. Л. Д. Матизен ,
Т. В. Пузенко, Э. К. Тальвисте. Учен. зап. Тартуск.
ун-та, вып. 655, Тарту, 1983, с. 92 -
99.

Предварительное прессование порошкового электролюминофора ZnS-Cu, Al, NaCl до давлений 250 МПа приводит к расширению полосы его свечения в сторону коротких волн. Коэффициент η в формуле вольт-яркостной характеристики ($\eta = \frac{E_0}{E_{00}} \exp(-\eta/\sqrt{U})$) при этом уменьшается. Последующее травление люминофора возвращает эти характеристики на исходный уровень, хотя общая яркость при этом уменьшается. Качественно аналогичным изменениям приводит улучшение условий контактирования зерен в ЭЛ-слое. Делается вывод, что решающими являются условия протекания межкристаллитного тока в ЭЛ-слое.

Илл. - 4. Библ. - 23 назв.

УДК 535.376

ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА СТАРЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛМИНОФОРОВ.
И. К. Верещагин, С. М. Кокин. Уч. зап. Тартуск.
ун-та, вып. 655, Тарту, 1983, с. 101 - 108.

Приведены данные о влиянии влаги на свойства электролюминесцентных конденсаторов, содержащих цинксulfидные люминофоры с желтым свечением. Показано, что быстрое старение электролюминофоров в присутствии влаги связано с увеличением напряжения на зернах люминофора и ускорением электродиффузионных процессов. Почернение люминофора для исследованных образцов играет второстепенную роль.

Илл. - 4. Библ. - 15 назв.

УДК 621.3.032.35

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТАРЕНИЕ
ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛМИНОФОРОВ. Б. А. Ковалев.
Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 655, Тарту, 1983,
с. 110 - 118.

Исследовано влияние величины напряжения и температуры на процессы, происходящие при старении электролюминофоров переменного тока. Установлено, что степень влияния величины возбуждающего напряжения на процессы старения значительно ослабляется с ростом температуры окружающей среды. Описаны эффекты, снижающие влияние напряжения на скорость спада яркости свечения. Показан профиль распределения меди в свежих и состаренных образцах, приведены условия опыта и определены значения энергии активации процесса старения для электролюминофоров голубого и зеленого цветов свечения. Экспериментальные результаты объясняются дрейфом ионов междоузельной меди под действием напряжения, приложенного к барьеру и объему зерна.

Илл. - 3. Библ. - 14 назв.

УДК 621.3.085.34:539.234:535:376

О НОВОМ МЕТОДЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ
ЭЛЕКТРОЛМИНЕСЦЕНТНЫХ СТРУКТУР. А. К. Айдла,
А.-А. А. Таммик. Учен. зап. Тартуск. ун-та,
вып. 655, Тарту, 1983, с. 120 - 129.

Описан изобретенный в Финляндии новый метод изготовления тонкопленочных электролюминоцентных (ЭЛ) структур, названный послынной атомной эпитаксией (ПАЭ). Дан обзор литературных данных об изготовлении при помощи ПАЭ тонких пленок и ЭЛ панелей, а также об их исследовании.

Илл.-1. Библ. - 10 назв.

УДК 531.788

К ВЫБОРУ ПАРАМЕТРОВ КОАКСИАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА - В МЕТОДЕ ЭПИТАКСИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ. Ю.Я.Лембра. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 655, Тарту, 1983, с. 131 - 137.

Изучается коаксиальный источник, состоящий из дискового и кольцевого источников, подчиняющихся косинусоидальному закону. Вводится требование выполнения стехиометрии в центре подложки и изучается возможное отклонение от нее на малых расстояниях. На основе такого подхода получены формулы для вычисления внутреннего и внешнего радиусов малого коаксиального источника, исходя из заданного состава пленки и температуры источника.

Илл. - 1. Библ. - 2 назв.

УДК 531.788

К ТЕОРИИ ВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНОК НА ПОДЛОЖКУ ИЗ ДВУХ НАКЛОННЫХ ДИСКОВЫХ ИСТОЧНИКОВ. Ю. Я. Лембра, Х. В. Сиймон. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 655, Тарту, 1983, с. 138 - 144.

Предполагая выполнение косинусоидального закона выводятся формулы, позволяющие вычислить эффективную толщину пленки при вакуумном нанесении из двух одинаковых дисковых источников, наклонно расположенных относительно плоской подложки. Предполагается, что оси источников и нормаль к подложке находятся в одной плоскости. Оси источников пересекаются за плоскостью подложки. Численные примеры приведены для вращающейся подложки. Построены кривые, показывающие зависимость толщины пленки от относительного расстояния до центра подложки. Параметрами кривых являются относительный радиус источника, угол наклона источника и относительное расстояние между центром подложки и точкой пересечения оси источника с подложкой.

Илл. - 2. Библ. - 4 назв.

УДК 621.316.92

УСТРОЙСТВО ЗАЩИТЫ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИ-
НЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМОВКИ.
М. А. Войханский, А. К. Каск. Учен. зап.Тар-
туск. ун-та, вып. 655 , Тарту, 1983, с. 145—
147.

Приводится описание несложного электронного устройст-
ва, которое защищает тонкопленочные электролюминесцентные
конденсаторы (ТПЭЛК) от выгорания вследствие пробоев. При
пробое устройство отключает от ТПЭЛК возбуждающее напря-
жение, и через I с плавно его включает. Применение устрой-
ства позволяет сократить время формовки ТПЭЛК с нескольких
десятков часов до 2-3 часов.

Илл. - 1. Библ. - 1 назв.

УДК 621.3.049.77.022

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ВАКУУМНОГО НАПЫЛЕНИЯ
ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ХРОМ-МЕДЬ-НИКЕЛЬ. И. А.
Медведев. Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 655,
Тарту, 1983, с. 149 - 154.

Методами математического планирования эксперимента
определен оптимальный технологический режим напыления тон-
копленочных структур хром-медь-никель, который позволил
увеличить межслойную адгезию, уменьшить разброс номиналов
хромовых резисторов и тем самым увеличить выход годных пас-
сивных плат.

Илл. - 2. Библ. - 2 назв.