

En. Naamen

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893.a Vihik 315 Выпуск ОСНОВАНЫ В 1893.г.

ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED
TÖÖD
III
ТРУДЫ
ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ



ТАРТУ 1973

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

ALUSTATUD 1893.a

Vihik 315 Выпуск

ОСНОВАНЫ В 1893.g.

ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED
TÖÖD

III

ТРУДЫ
ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Tartu 1973

Редакционная коллегия: П. Кард (председатель),
Б. Лембра, У. Нымм, Я. Рейнет, В. Рийвес.

ТРУДЫ ПО ЭЛЕКТРОЛИМИНЕСЦЕНЦИИ

II

На русском и английском языках
Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Пилкосоли, 18
Ответственный редактор И. Тигане
Редактор В. Логинова

Сдано в печать 3/Х 1973 г. Бумага печатная № 2, 30x45.1/4.
Печ. листов 10,0. Учетн.-издат. листов 7,70. Тираж 500 экз.
МВ 08869. Зак. № 935.

Ротапринт ТГУ. ЭССР, г. Тарту, ул. Пилкосоли, 14
Цена 52 коп.

2-3

Анн.

2622 2601

ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОК

Н.А. Власенко

Рассматриваются особенности получения фотолюминесцентных пленок и результаты исследования электролюминесценции при возбуждении пленочных структур в переменном и постоянном электрических полях. Описываются возможности применения пленочных электролюминесцентных источников.

В в е д е н и е

Люминесцирующие (ЛМ) пленки были получены впервые Клементом [I-3] на основе галоидных соединений элементов I и II групп и названы им, в силу способа получения, сублима-т-фосфорами. Впоследствии класс соединений, используемых для этих целей, был существенно расширен [4-II] и в настоящее время фото- и электролюминесценция (ФЛ и ЭЛ) получены в пленках многих соединений, например, $A^{IV}B^{VI}$ [4-9], $A^{III}B^V$ [10], Al_2O_3 [II], SiC [12] и др. Наряду с вакуумным испарением теперь для получения ЛМ пленок используются способы, основанные на реакции в газовой фазе [4], химическом осаждении [13] и катодном распылении [14] .

Широкое распространение ЛМ пленок обусловлено как научным интересом к этому объекту, так и их большим прикладным значением. С научной точки зрения пленки представляют интерес по следующим соображениям:

1) исследование свойств пленок в процессе их роста позволяет глубже понять процессы, сопровождающие образование кристаллофосфоров и выяснить роль различных факторов в

них, например, диффузии той или иной примеси, газовой среды и т.п. [1-3] ;

2) возможность получения тонких, однородных по оптическим и электрическим свойствам пленок, имеющих хорошую адгезию к подложке без дополнительных связующих составов, позволяет провести комплексное исследование оптических, электрических и люминесцентных свойств, что важно для установления механизма ЭЛ;

3) ввиду развитой поверхности в пленках сильно выражены эффекты адсорбции газов, поэтому пленки являются удобным объектом для исследования влияния адсорбции на люминесценцию (ЛМ);

4) в пленках удается создать напряженность электрического поля существенно большую, чем в массивных образцах, что дает возможность исследовать новые эффекты, связанные с высоким уровнем возбуждения и экстремально сильным электрическим полем [15] ;

5) на основе пленок можно изготовить пассивные и активные резонаторы Фабри-Перо; это позволяет исследовать особенности спонтанного и вынужденного излучения при наличии интерференции в условиях, когда толщина резонатора сравнима с длиной волны [15, 16] .

Практическая ценность люминесцирующих пленок обусловлена:

- 1) высокой разрешающей способностью пленочных экранов;
- 2) возможностью создания многослойных многоцветных структур;
- 3) электролюминесцирующие (ЭЛ) пленки представляют интерес как источники света для задач оптоэлектроники благодаря низкому рабочему напряжению, большой крутизне вольт-яркостной характеристики, возможности согласовать их по электрическим параметрам с высокочувствительными пленочными фоторезисторами на основе соединений $A^IV B^VI$ и получать большие светящиеся площади любой конфигурации, а также благодаря низкой стоимости и сравнительно простой технологии их получения;
- 4) недавно показана возможность получения стимулированного излучения в пленках при возбуждении электрическим полем [15], это существенно расширяет

круг задач, при решении которых могут быть использованы пленочные источники света.

Препятствием для применения пленок до недавнего времени был их малый срок службы. Однако сейчас срок службы нескольких типов пленочных излучателей доведен до 500 - 2000 час [17-21], что позволяет ставить вопрос об их использовании в различных оптоэлектронных приборах.

Наиболее изучены в настоящее время ЛМ пленки соединений $A^IV B^VI$ - самых эффективных из широкозонных кристаллофосфоров. Поэтому в данной обзорной работе они будут основным объектом рассмотрения.

Часть I. ФОТОЛУМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОК

I. Особенности способов получения ЛМ пленок

Для того, чтобы пленки обладали способностью люминесцировать при любом виде возбуждения, необходимы те же условия, что и в случае кристаллов и порошковых фосфоров: в пленке должны быть в достаточном количестве центры свечения (либо собственные дефекты, либо примесные центры), которым свойственны излучательные переходы; в то же время концентрация центров безизлучательной рекомбинации должна быть малой. Центрами безизлучательной рекомбинации могут быть либо примеси - "тушители" (Fe , Ni , Co и др.), либо дефекты решетки. В пленках основную роль играют дефекты, связанные с несовершенством кристаллической структуры, так как концентрация примесей - тушителей, задаваемая в общем случае чистотой испаряемого вещества, может быть в пленке даже меньше, ввиду различной летучести основного вещества и примесей (тушащие примеси в большинстве своем имеют высокие температуры испарения).

Для улучшения кристаллической структуры пленки наносят на подогретую до определенной температуры подложку [17, 18, 21] или после нанесения подвергают ее термической обработке [5, 6]. В соответствии с этим все известные способы нанесения ЛМ пленок можно подразделить на одноступенчатые и двухступенчатые [22]. В первом случае, как правило, достаточно совершенная кристаллическая структура

пленок получается при более низких температурах, чем во втором, и пленки отличаются большим размером кристаллитов.

Температура подложки в процессе нанесения или температура последующей термообработки, необходимые для придания хорошей кристаллической структуры, зависят от природы вещества и тем ниже, чем ниже температура плавления вещества и выше летучесть хотя бы одной из его компонентов [3,23]. Например, в случае галогидных соединений элементов I и II групп периодической системы пленки с совершенной кристаллической структурой удается получить при $T = 20 - 200^{\circ}\text{C}$, в то время, как в случае соединений типа $A^N B^M$ соответствующие температуры достигают $250-600^{\circ}\text{C}$.

Требования к степени совершенства кристаллической решетки ЛМ пленок зависят от природы активатора и механизма ЛМ. Несовершенства кристаллической решетки и другие дефекты, вызывающие безызлучательные переходы, особенно сильно понижают эффективность ЛМ в случае рекомбинационного механизма и миграции энергии возбуждения по кристаллу путем переноса свободных носителей или экситонного механизма, но мало сказываются в случае, когда возбуждение и излучательный переход происходит в пределах одного центра свечения (внутрицентровая ЛМ). Как иллюстрацию этого можно привести такой факт: ЛМ пленки ZnS можно получить в случае Mn и редкоземельных элементов (РЗЭ) как активаторов даже при размере кристаллитов порядка нескольких сотен ангстрем, в то время как в случае таких активаторов, как Cu , Ag и Cd способность люминесцировать появляется лишь при размере кристаллитов $\approx 0,5 \mu\text{m}$, причем в первом случае интенсивность люминесценции намного больше, если возбуждение осуществляется в электрическом поле путем непосредственного ударного возбуждения примесных ионов ускоренными носителями, а не излучением из области собственной полосы поглощения ZnS с последующей миграцией энергии по решетке и переносом ее к активатору. Выбор способа получения пленок диктуется природой активатора и назначением ЛМ пленок. Для получения ЛМ пленок в настоящее время наиболее распространено вакуумное испарение, поэтому в данной работе будут рассмотрены только результаты исследования таких пленок.

Как отмечалось выше, вакуумные способы нанесения пленок можно подразделить на одно- и двухступенчатые. Односту-

пенчатные способы нанесения пленок заключаются в напылении пленок на подложку, нагретую до определенной температуры (обычно это 250–350°С) [17, 18, 21]. Легирование при этом осуществляется в процессе напыления либо путем применения для испарения заранее легированного вещества [18, 21], либо одновременным испарением основного вещества и активатора из отдельных испарителей [17], либо проведением напыления в атмосфере, содержащей активирующие примеси [22]. Первый из указанных способов легирования чреват тем, что в силу различной летучести компонентов испаряемого вещества состав конденсата изменяется в процессе напыления, т.е. пленки получаются неоднородно легированными по толщине (например, при испарении шихты $ZnS \cdot Mn$, Cu , Cl в первых порциях испаряемого вещества содержится повышенная концентрация Cu , Cl , а в последних – марганца [18]). Поэтому для получения однородных пленок требуется последующая термическая обработка их при температурах выше 500°С. Особенностью одноступенчатых способов является то, что напыление следует проводить в так называемом квазизамкнутом объеме [17, 22], т.е. помещая подложку и испарители в камеру, стенки которой нагреты до более высокой температуры, чем сама подложка. Это уменьшает расход вещества, улучшает стехиометрический состав и кристаллическую структуру пленок.

Двухступенчатые способы отличаются тем, что пленку напыляют на подогреваемую подложку, а затем подвергают ее термической обработке, назначение которой двоякое – улучшение кристаллической структуры пленки и диффузия активирующей примеси [6]. Известны четыре метода легирования пленок при этом:

1) нанесение активатора в виде металлической прослойки, из которой примесь диффундирует в основное вещество в процессе термообработки, которая проводится в вакууме или нейтральном газе [6, 24];

2) одновременное испарение основного вещества и активатора [24];

3) отжиг пленок в шихте определенного состава [25, 26];

4) диффузия активатора из газовой фазы в процессе термообработки [27].

Первый из упомянутых методов пригоден в случае таких активаторов, которые не требуют введения других компенсирующих примесей (соактиваторов), например Mn [6], или в случае, если компенсирующую примесь **тоже** можно ввести в виде металла, например Eg и Cu в ZnS [28]. Последние два способа наиболее пригодны в случае легирования легколетучими примесями, например галоидами [26, 27].

2. О природе центров свечения и типе электронных переходов в пленках

Эти вопросы являются центральными **вопросами** физики кристаллофосфоров. Несмотря на то, что их решению посвящено большое количество работ, на сегодняшний день они остаются дискуссионными даже для самых распространенных и наиболее изученных люминофоров, таких как $ZnS-Cu, Cl$; CdS и др. Поэтому неудивительно, что выяснению природы центров свечения, установлению энергетической схемы уровней и типа электронных переходов, ответственных за ЛМ, уделяется значительное внимание и в работах, посвященных исследованию ЛМ пленок.

Следует отметить, что в пленках наблюдается, как правило, те же полосы люминесценции, что и в порошковых люминофорах или кристаллах соответствующего состава. Поэтому результаты, полученные на пленочных образцах, следует рассматривать как дополнительный источник информации, способствующий решению рассматриваемых вопросов. Исследования ЛМ пленочных образцов могут дать существенные сведения о природе центров свечения и их энергетике благодаря возможности, во-первых, контролируемо управлять введением примесей, и во-вторых, изменять стехиометрический состав путем отжига в подходящей атмосфере. Малая толщина, большие скорости диффузии и самодиффузии обуславливают эффективность различных термообработок как способа создания собственных дефектов решетки и введения заданных примесей в нее. Благодаря этому в пленках значительно проще, чем в порошках и монокристаллах, добиться преобладания одного типа центров свечения, что существенно упрощает **интерпретацию** результатов. Ниже приводятся основные результаты исследования

природы центров свечения и механизма ЛМ в пленках ZnS , CdS , $Zn_xCd_{1-x}S \cdot Cu$, Cd , ZnO и Cu .

а) Пленки нелегированного CdS и ZnS

В работах [29, 30] рассмотрен вопрос о природе центров зеленого краевого излучения в пленках чистого CdS . Имеется три точки зрения на природу этих центров в CdS : 1) вакансии серы V_S [31], 2) междуузельные атомы серы S_M^0 [32], 3) вакансии кадмия V_{Cd} [33]. Первые два предположения основываются на результатах одного и того же опыта - влияния на зеленую ЛМ бомбардировки монокристаллов CdS электронным пучком с энергией, достаточной для смещения иона серы из узла решетки. Коллинз выбрал из двух возможных типов дефектов, образующихся при такой бомбардировке - V_S и S_M , первый потому, что термообработка кристаллов CdS в парах серы приводила к исчезновению зеленого свечения [31]. Однако в работе [29] показано, что еще сильнее гасит это свечение термообработка в парах кадмия или в вакууме. Поэтому было высказано предположение, что центры зеленого свечения - неустойчивые дефекты, легко разрушающиеся при любой термообработке при $T \approx 300^\circ C$, трудно образующиеся в сформировавшейся кристаллической решетке и возникающие в процессе роста кристаллов. Если так, то термообработка пленок с сильно разупорядоченной решеткой, в которых при отжиге происходит рекристаллизация, должна привести к созданию центров зеленого свечения при правильно выбранной атмосфере прокалики. И действительно, опыт показал, что обработка в H_2S или парах S пленок CdS , полученных термическим испарением на неподогретую подложку, приводит к появлению интенсивной зеленой ЛМ [29, 30]. Этот опыт опроверг точку зрения Коллинза [31]. Однако в отличие от предположения Кальпа [32] в работе [29] был сделан вывод, что центром зеленого свечения является не междуузельный атом серы, а однозарядный ион серы в междуузельи. Этот вывод основывался на результатах исследования влияния различных одно- и трехвалентных примесей (Cu , Ag , In , Al , Ga) на интенсивность краевой ЛМ, основная суть которых заключается в том, что введение донорных примесей

очень усиливает интенсивность зеленой краевой ЛМ, а акцепторные примеси гасят ее. Эти результаты находят объяснение с точки зрения принципа компенсации заряда [34], если предположить, что центры зеленого свечения не нейтральные атомы серы в междузлии, а однозарядные ионы S_M^- .

К подобному же выводу относительно природы центров краевой ЛМ пленок ZnS пришли авторы работ [35-37], исследовавшие влияние отжига в различных атмосферах на ЛМ.

Глубина залегания акцепторного уровня, ответственного за зеленую ЛМ в CdS , равна, исходя из данных по температурному гашению ЛМ в пленках [29, 30] и монокристаллах [38], 0,12-0,17 эв от потолка валентной зоны. Что касается типа соответствующих электронных переходов, то большинство исследователей считает, что вначале происходит захват дырки акцепторным дефектом (с этим выводом согласуется зарядовое состояние центра S_M^-), и излучение происходит при рекомбинации либо свободного электрона с этой дыркой (коротковолновая серия), либо электрона, локализованного на мелком ($\sim 0,03$ эв) доноре (длинноволновая серия, преобладающая при $T < 40^\circ K$). Несколько эквидистантных компонент в каждой серии объясняют фононными повторениями чисто электронного перехода. Следует отметить, что в случае пленок структура полос краевого излучения значительно хуже выражена, чем в случае кристаллов (рис. I а), причем соотношение между интенсивностями бесфононной компоненты и ее первого фононного повторения в спектрах пленок такое, как в спектрах кристаллов с большой концентрацией собственных дефектов [29] или донорных примесей [38] (вторая компонента равна или даже превосходит первую). Объяснение этому возможно двоякое: во-первых, возмущения, вносимые взаимодействием центра свечения с другими дефектами, могут увеличить вероятность испускания фонона в акте ЛМ [29], во-вторых, пленки CdS обычно значительно низкоомнее, чем кристаллы, поэтому вполне вероятно, что концентрация собственных донорных дефектов в них больше, что может привести к появлению длинноволновой донор-акцепторной серии в излучении даже при $T \approx 78^\circ K$, т.е. наблюдаемая форма спектра связана с перекрытием двух серий, смещенных относительно друг друга примерно на 0,17 эв.

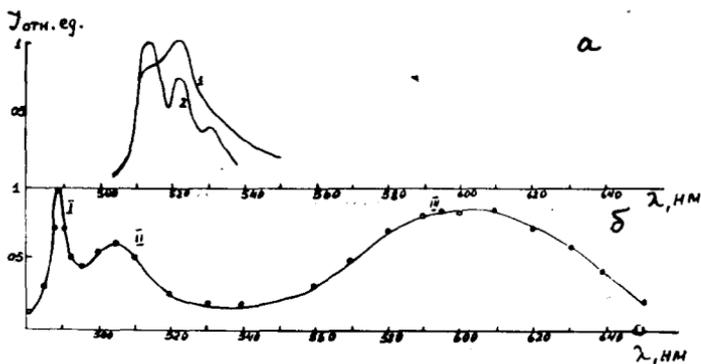


Рис. 1. Спектр ЛМ CdS при $78^{\circ}K$: а) чистый CdS (1 - пленки, 2 - монокристаллы), б) $CdS \cdot Cd, Jn$.

б) Пленки CdS , сильно легированные донорами

Новые полосы вблизи собственного края поглощения были обнаружены Леemanом [39] в спектре ЛМ пленок CdS и ZnO подвергнутых отжигу в восстановительной атмосфере. Подобные полосы в спектре излучения пленок CdS , наблюдались также в работах [40, 41]. Подробное исследование нового краевого излучения проведено в работах [42, 43], в которых показано, что отжиг в парах Cd нелегированных или легированных пленок CdS , напыленных на нагретую подложку, совершенно изменяет спектр излучения: вместо интенсивной полосы зеленой краевой люминесценции, имевшей место до отжига, возникает 3 новые полосы (рис. 1 б), две из них в более коротковолновой области, чем зеленая полоса, а третья с λ макс. = 600 нм соответствует оранжевой полосе, часто наблюдаемой в CdS [29]. Удельное сопротивление пленок понижается в результате обработки в парах Cd на 2-3 порядка величины, принимая значения $10-10^2$ ом. см. в пленках CdS и $1-10^{-2}$ ом. см. - в пленках $CdS \cdot Jn$ с большим содержанием Jn ($\approx 10^{19}$ см $^{-3}$).

Типичные температурные зависимости темновой проводимости и фотопроводимости пленок CdS , подвергнутых обработке в парах Cd , приведены на рис. 2. С понижением температуры в интервале $300^{\circ}K-80^{\circ}K$ темновая проводимость уменьшается как $\exp(-E/kT)$ со значением $E = (50-60)$ мэв, а при более низких температурах - выходит на насыщение. Такой ход проводимости можно объяснить проводимостью по примесной зоне при $T \approx 20^{\circ}K$ и термической ионизацией доноров с глубиной залегания $E_D \sim 50-60$ мэв при $T > 80^{\circ}K$. Это значение энергии активации совпадает с энергией, приводимой в литературе для случая доноров, связанных с междузельным кадмием [44].

Фотопроводимость мало изменяется в области температур ниже $120^{\circ}K$ и гасится в области $150-300^{\circ}K$ с энергией активации $\sim 0,24$ эв. В этой же области температур и примерно с такой же энергией активации гасится оранжевая полоса люминесценции [29], т.е. центры, ответственные за эти явления, идентичны.

В температурной зависимости полос I и II люминесценции образцов, отожженных в парах Cd (рис. 2), можно выделить два участка: участок со слабой зависимостью от температуры и участок температурного гашения. Гашение I-ой полосы ($\lambda_{\text{макс}} = 486,9$ нм) начинается при $T > 50^{\circ}K$ и энергия активации гашения для разных образцов колеблется в интервале 10-15 мэв. II-ая полоса ($\lambda_{\text{макс}} = 505$ нм) гасится в области температур $50-100^{\circ}K$ с энергией активации $\sim 40-50$ мэв. Положение II полосы почти не изменяется с ростом температуры, в то время как I-ая полоса смещается в длинноволновую сторону примерно так же, как экситонные полосы люминесценции [45]. Исследование формы полос при разных температурах показало, что полуширина II-ой полосы подчиняется зависимости:

$$\Delta H(T) = \Delta H(0) \cdot \left[\text{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \right]^{1/2}, \quad (I)$$

которая в области высоких температур переходит в зависимость $\Delta H \sim T^{0,5}$; здесь $\Delta H(0)$ - полуширина при низких температурах, k - постоянная Больцмана, $\hbar = 5-6$ мэв.

Полуширина I-й полосы возрастает, как T^n ($n = 0,5 - 0,6$) при $T > 50^\circ\text{K}$. Установлено, что положение I-й и II-й полос заметно не изменяется при увеличении интенсивности возбуждения в 100-200 раз, а затухание обеих полос происходит с постоянной времени, меньшей 10^{-6} сек.

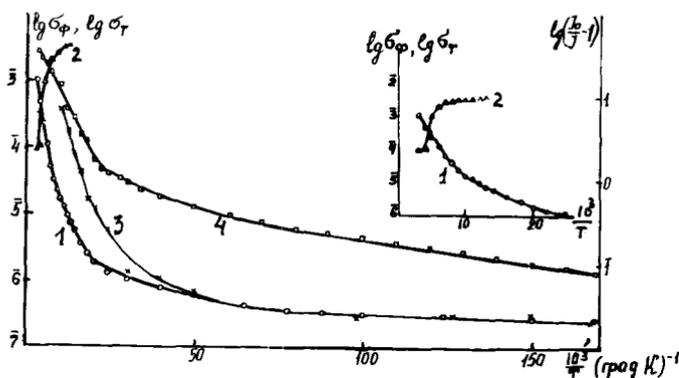


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости (I), ОП (2) и интенсивности I-й и II-й (3) полос ЛМ пленок $\text{CdS} \cdot \text{Cd}, \text{Zn}$.

Спектральное положение I-й полосы ($E_g - h\nu$) макс = 37 мэв. при $T = 4,2^\circ\text{K}$) позволяет остановиться на двух наиболее вероятных моделях для ее интерпретации: 1) излучательная аннигиляция экситона, связанного на нейтральном доноре; 2) рекомбинация электрона, локализованного на донорном дефекте, со свободной дыркой. Последняя модель неприемлема, так как энергия активации температурного гашения этой полосы существенно меньше глубины залегания даже самого мелкого донорного центра в CdS (~ 30 мэв), а в пленках преобладают доноры с энергией ионизации 50 - 60 мэв. С точки зрения первой из названных моделей удается непротиворечиво объяснить все наблюдавшиеся факты. Спектральное положение I-й полосы и ее уширение с температурой аналогичны наблюдавшимся ранее для экситонных полос в монокристаллах [45]. Энергия активации тем-

пературного гашения удовлетворительно совпадает с энергией связи экситона на нейтральном доноре (~ 12 мэв). Сравнительно большую полуширину полосы I (несколько kT при $4,2^{\circ}K$) можно объяснить, с одной стороны, уширением донорного уровня вследствие большой концентрации центров ($N_D > 10^{18} \text{ см}^{-3}$), а с другой стороны — наличием доноров с различной глубиной залегания. Образование связанных экситонов при таких концентрациях доноров происходит, по-видимому, не путем связывания свободных экситонов, а путем последовательного захвата носителей, так как существование свободных экситонов в условиях сильного экранирования носителями заряда маловероятно. Термическая диссоциация связанных экситонов, по-видимому, происходит через свободные экситоны, время жизни которых при большой концентрации примесей может быть чрезвычайно малым.

Из анализа результатов работ [42, 43] вытекают следующие две модели для объяснения природы II-й полосы: 1) переход в донор-акцепторной (Д-А) паре и 2) внутрицентровый переход. В обеих моделях соответствующий центр свечения следует связать с дефектами, обусловленными избыточным кадмием, так как полоса возникает после обработки в парах Cd . Значения энергий активации температурной зависимости проводимости и температурного гашения этой полосы позволяют сделать выбор из двух возможных дефектов такого типа (Cd_M и V_S) в пользу междуузельных дефектов. В модели Д-А пар энергия излучаемого фотона ($2,44$ эв) должна удовлетворять соотношению:

$$h\nu = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{\epsilon z} - f(z), \quad (2)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, E_A , E_D — энергия ионизации акцептора и донора, e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая постоянная, z — расстояние между компонентами Д-А пары, $f(z)$ — поправка к кулоновскому взаимодействию между донором и акцептором, существенная при малых z .

Если предположить, что $E_D \sim 50-60$ мэв, E_A такая же, как и в случае обычной зеленой краевой люминесценции

CdS (0,14–0,17 эв), и пренебечь $f(z)$, то для z получается из (2) значение $\sim 10 \text{ \AA}$

Однако в CdS , сильно легированном донорами, акцепторами в большей степени скомпенсированы, чем в высокоомном CdS , и могут находиться поэтому в другом зарядовом состоянии, которому соответствует более глубокий акцепторный уровень, например, вместо V_{Cd}^{2+} или S_M^- ($\sim 0,14$ – $0,17$ эв) могут возникнуть V_{Cd}^+ , с глубиной залегания ~ 1 эв. В этом случае оценка z в пренебрежении $f(z)$ дает значение меньше постоянной решетки. Обе оценки позволяют предположить, что центрами, ответственными за II полосу ЛМ, являются ассоциированные Д–А комплексы, например френкелевские пары дефектов $\{Cd_M^0 + [V_{Cd}^+]^-\}$ (в этом случае учет поправок к кулоновскому потенциалу в формуле (2) обязателен).

Против хаотического распределения Д–А пар свидетельствует также ряд экспериментальных фактов, таких как независимость положения II полосы от интенсивности возбуждающего света, слабая зависимость его от температуры, отсутствие медленной компоненты в затухании свечения, отсутствие спектре при низких температурах линейчатой структуры.

Вполне вероятно, что при сильном легировании, Д–А пары распределены не хаотически, а попарно потому, что при среднем расстоянии между ними, меньшем 10^2 \AA , энергия кулоновского взаимодействия их сравнима с тепловой энергией при условии, что температура отжига $\leq 500^\circ\text{C}$.

При интерпретации II-й полосы с точки зрения внутрицентрового перехода в междуузельном атоме (или ионе) кадмия возникают следующие трудности. Для испускания фотона с энергией 2,44 эв основной и возбужденный уровень должны быть расположены вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости соответственно. Нейтральному атому Cd_M^0 в междуузлии соответствует основной уровень, отстоящий от зоны проводимости на 50–60 мэв. Следовательно, надо предположить, что центром свечения являются одно- или двузарядные междуузельные ионы Cd_M^+ или Cd_M^{2+} . Тогда при возбуждении светом из фундаментальной полосы такие центры должны иметь малое сечение захвата для дырки. Кроме того, II-я полоса наблюдается толь-

ко при низких температурах, при которых, судя по зависимости $\zeta(T)$ донорные центры Cd_M^0 еще практически немониторированы. Обе трудности в интерпретации снимаются, если предположить, что излучательный переход происходит внутри комплекса $\{Cd_M^0 + [V_{Cd}^+]^-\}^-$.

Центры свечения, ответственные за оранжевую полосу ЛМ, наблюдаемую в спектре пленок CdS , подвергнутых отжигу в парах Cd , также связаны с междоузельными кадмиевыми дефектами, что согласуется с ранее опубликованными результатами исследования влияния электронной бомбардировки на ЛМ кристаллов CdS [32]. Интенсивность оранжевой полосы усиливается в той области температур, в которой гаснет II-я полоса и происходит существенная термическая ионизация донорных центров. Гашение оранжевой полосы происходит при $T > 140^\circ K$ с энергией активации, намного превышающей таковую в случае II-й полосы и отличающуюся существенно от разности $E_g - h\nu_{op}$ (0,23–0,26 эВ и $\sim 0,4$ эВ соответственно [29]). Эти факты позволяют предположить, что центры свечения, ответственные за оранжевую полосу также Д-А-комплексы, в которых донором является не нейтральный атом Cd_M^0 , как в случае II-й полосы, а междоузельный ион Cd_M^+ . Известно, [29], что оранжевая полоса изменяет свое положение в зависимости от условий получения и легирующих акцепторных примесей. По-видимому, акцепторной компонентой комплекса, ответственного за эту полосу, могут быть как собственные дефекты, так и акцепторные примеси (Hg, D, P), что и обуславливает вариации энергетики центра оранжевого свечения CdS .

в) Пленки ZnO

В ИП АН УССР автором и А.А. Школой проведено исследование люминесценции пленок ZnO , полученных окислением металлического цинка и его соединений ($ZnS, ZnSe$). Целью исследований было получение дополнительных сведений о природе центров зеленого свечения ZnO . Этому вопросу ранее было посвящено довольно большое количество работ и имелось

3 точки зрения на природу упомянутых центров: 1) Zn_M [46], 2) V_O [47] и 3) Cu^{2+} [48]. Наши исследования показали, что зеленая ЛМ наблюдается в низкоомных образцах ($\rho \lesssim 10^3 \text{ ом.см}$) и усиливается в результате отжига в парах Zn . Легирование медью ослабляет зеленое свечение и приводит к появлению при низкой температуре новой полосы в оранжево-красной области. Эти факты позволили полностью отвергнуть предположение Дингла [48] о том, что центром зеленого свечения является примесь меди в виде Cu^{2+} , и подтвердили связь этого центра с сверхстехиометрическим избытком Zn . Из температурной зависимости проводимости установлено наличие двух типов донорных центров с энергией ионизации 0,06–0,09 эв и 0,24–0,28 эв. Энергия активации температурного гашения зеленой ЛМ близка к энергии ионизации более глубокого донора ($\sim 0,33$ эв) и существенно отличается от $E_g - h\nu_{зел} = 0,82$ эв. Поэтому следует предположить, что зеленая ЛМ в ZnO возникает в результате перехода между двумя уровнями, происхождение которых может быть двойное: то ли это переход между ассоциированной Д-А парой, то ли это переход с возбужденного уровня на основной уровень иона Zn_M^+ (или Zn_M^{2+}), образующего в комплексе с акцепторным дефектом отрицательно заряженный или нейтральный дефект, который имеет достаточно большое сечение захвата дырки, возникающей при возбуждении в фундаментальной полосе. В настоящее время недостаточно фактов для того, чтобы дать предпочтение одной из рассмотренных интерпретаций.

г) Пленки Cu

Интерес к исследованию пленок Cu обусловлен тем, что, будучи широкозонным ($E_g \sim 3,1$ эв) полупроводником p-типа, Cu подходит для создания светящихся гетеропереходов на основе люминофоров группы $A^IV B^VI$ с n-типом проводимости [23,49]. ЛМ оксида меди изучена недостаточно и в опубликованных работах рассмотрена, главным образом, ЛМ у края фундаментальной полосы [50-53].

Поэтому в работе [23] было проведено детальное исследование ЛМ пленок Cu , полученных вакуумным испарением хл-

нической чистого порошка CuJ на стеклянные подложки, температуру которых варьировали от 30 до 400°C. При температуре подложки $T_{\text{подл.}} < 100^\circ\text{C}$ пленки поликристалличны, при дальнейшем повышении $T_{\text{подл.}}$ возникает резко выраженная текстура, а при $T_{\text{подл.}} \geq 200^\circ\text{C}$ пленки состоят из мозаичных монокристаллов.

Люминесцентные и электрические свойства пленок CuJ зависят как от условий напыления ($T_{\text{подл.}}$, скорости испарения), так и от длительности пребывания их на воздухе и от последующей термообработки.

Пленки CuJ имеют р-тип проводимости и $\sigma \sim (2 \cdot 10^{-1}) \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. В температурной зависимости $\lg \sigma$ от $1/T$ проявляются два линейных участка, которым соответствует энергии активации $0,12 \pm 0,02$ эв и $0,38 \pm 0,04$ эв. Адсорбция кислорода приводит к повышению электропроводности более чем на порядок величин и к уменьшению наклона ее температурной зависимости вплоть до практической независимости σ от T .

При 300°K в спектре излучения пленок CuJ наблюдались следующие полосы излучения: полоса I с $\lambda_{\text{макс}} = 410$ нм, II - в области 417-425 нм, III - в красной области спектра $\lambda_{\text{макс}} = 740 - 750$ нм.

Полоса I (рис. 3) очень узкая (полуширина 20 мэв при 100°K), с ростом температуры смещается в длинноволновую сторону примерно с тем же температурным коэффициентом, что и край собственного поглощения, уширяется и гасится с энергией активации 60-80 мэв. Для некоторых образцов максимум этой полосы при азотной температуре $\lambda_{\text{макс}} = 4068 \text{ \AA}$ совпадает в пределах ошибки измерения с максимумом в спектре поглощения пленок CuJ , который приписывается свободному A-экситону [51, 52]. Однако во многих образцах полоса I излучения смещена на 10-15 Å в длинноволновую область по сравнению с полосой поглощения свободного экситона и, очевидно, обусловлена излучательным распадом экситона на акцепторных центрах. Усиление этой полосы с ростом $T_{\text{подл.}}$ по-видимому, связано с улучшением кристаллической структуры пленок.

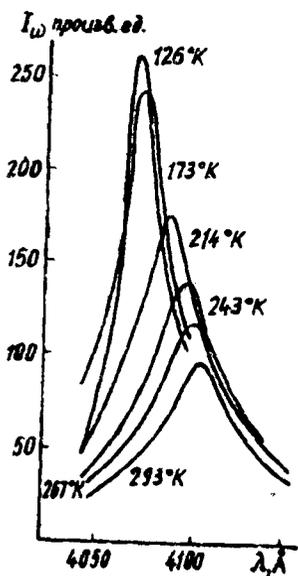
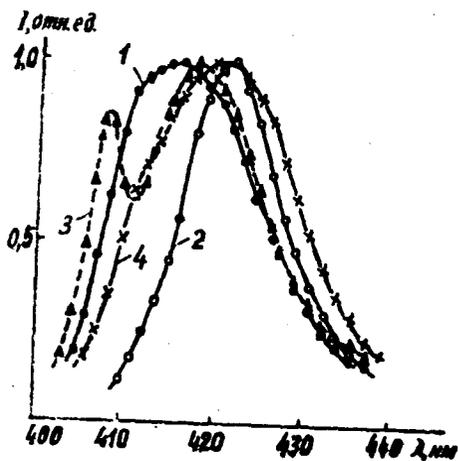


Рис. 3. Экситонная полоса ЛМ пленок CuJ .

Рис. 4. "Краяевая" ЛМ пленок CuJ :
 1, 2 - свеженанесенный образец ($T_{\text{подл}} \leq 100^\circ\text{C}$) при 300 и 100°K соответственно, 3 - свеженанесенный образец, $T_{\text{подл}} = 300^\circ\text{C}$, при 100°K ; 4 - после адсорбции кислорода, $T = 300^\circ\text{K}$.



Полоса II (рис. 4) с максимумом $\lambda_{\text{макс}} = 422$ нм при 100°K смещается с ростом температуры в коротковолновую область спектра (кривая I, $\lambda_{\text{макс}} = 416$ нм при 300°K). В температурном расширении этой полосы, полученном из температурной зависимости интенсивности в максимуме полосы, наблюдается два наклона (рис. 5), которые соответствуют энергии активации 0,05 эв в области температур $100 - 230^{\circ}\text{K}$ и $0,15 \pm 0,02$ эв при $T > 230^{\circ}\text{K}$, причем в области первого наклона максимум полосы смещается с 422 нм до 416 нм, а в области второго наклона положение полосы остается неизменным ($\lambda_{\text{макс}} = 416$ нм). Такой характер температурного изменения свидетельствует о том, что полоса II - сложная и состоит, по крайней мере, из двух компонент с преобладанием длинноволновой компоненты при низких температурах. Описанные выше свойства полосы II позволяют предположить, что длинноволновая компонента ее связана с рекомбинацией в Д-А парах, а коротковолновая - с рекомбинацией свободного и связанного носителей противоположных знаков. Такая интерпретация согласуется с изменением в форме и интенсивности полосы II в зависимости от $T_{\text{подл}}$. Интенсивность полосы II уменьшается с увеличением $T_{\text{подл}}$ одновременно с уменьшением проводимости пленок, что, очевидно, связано с уменьшением концентрации собственных акцепторных дефектов из-за улетучивания иода в процессе испарения. При этом исчезает длинноволновая компонента (рис. 4, кривая 3), что согласуется с уменьшением вероятности рекомбинации в Д-А парах при уменьшении концентрации собственных акцепторов.

Полоса III (рис. 6) тоже имеет по меньшей мере две компоненты. При 100°K преобладает компонента с $\lambda_{\text{макс}} = 670$ нм (кривая I), которая гасится при $T > 200^{\circ}\text{K}$. Ее гашение сопровождается усилением длинноволновой компоненты с $\lambda_{\text{макс}} = 740$ нм, которая доминирует при комнатной температуре и гашение которой наблюдается при $T > 350^{\circ}\text{K}$ (кривая 3). Положение обеих компонент слабо зависит от температуры.

С целью выяснения природы дефектов, ответственных за наблюдаемые полосы люминесценции, изучалось влияние на спектр излучения и электропроводность отклонения от стехиометрии. Стехиометрия образцов изменялась путем обработки их в парах иода либо подпылением тонкого слоя (около 100 \AA) металлической меди на подложку перед испарением CuI . Обработка в парах иода приводит к увеличению электропроводности, усилению полосы

II и полному гашению полосы III. Влияние избыточного мода на первую полосу проследить не удается из-за того, что она не разрешается на фоне сильно возросшей полосы II. Подпыление меди имело обратное действие: сопротивление возрастало на 1-2 порядка величины, самой интенсивной в спектре таких образцов становилась полоса III, интенсивность полосы II резко уменьшалась, и на ней при низких температурах наблюдалась структура, обусловленная фоновыми повторениями.

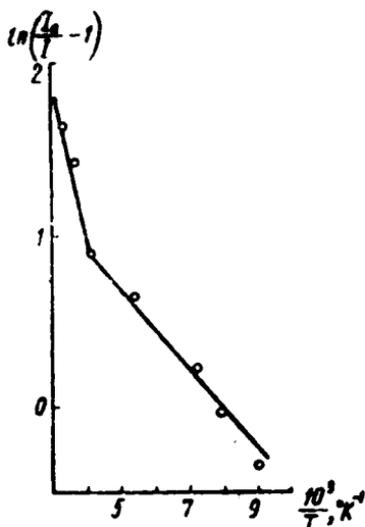
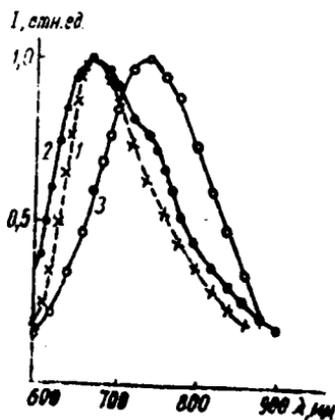


Рис. 5. Температурное гашение II-й полосы ЛМ пленок CuI .

Рис. 6. Спектр II-й полосы ЛМ пленок CuI при разных температурах: 1 - $90^{\circ}K$, 2 - $200^{\circ}K$, 3 - $300^{\circ}K$.



Из этих фактов следует, что акцепторные центры в CuJ обусловлены избытком йода (в виде вакансий Cu или междуузельных атомов J_M) и они ответственны за полосу II люминесценции, в то время как полоса III связана с донорными центрами типа вакансий J или междуузельных атомов Cu_M . Появление фоновой структуры в полосе II связано, очевидно, с уменьшением концентрации акцепторных центров, приводящей, во-первых, к сужению полосы и, во-вторых - к ослаблению ее Д-А - компоненты.

Адсорбция кислорода вызывает сильное изменение не только электропроводности, но и спектра люминесценции. При этом полоса II значительно усиливается (в 6-7 раз) в процессе адсорбции кислорода и изменяется как по форме, так и по спектральному положению. Это иллюстрируется рис. 4 (кривая 4). Адсорбция кислорода приводит к усилению при комнатной температуре длинноволновой компоненты полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 420,4$ нм (ср. кривые 2 и 4). Указанные изменения находят объяснение, если учесть, что адсорбированный кислород создает в большой концентрации новые более мелкие акцепторы; это приводит к образованию новых Д-А пар и увеличению вероятности излучательной рекомбинации на них. Интенсивность полосы III сильно уменьшается в результате адсорбции кислорода, что можно объяснить уменьшением концентрации собственных глубоких донорных дефектов, происходящим в результате связывания избыточных ионов меди адсорбированным кислородом.

Интересно отметить, что адсорбция кислорода приводит к появлению при низких температурах в И-К-области $\lambda_{\text{макс}} = 1,2$ мкм) новой полосы излучения. Возможно, что эта полоса обусловлена внутрицентровым переходом в ионах Cu^{2+} , возникающим при адсорбции кислорода.

Природа центров люминесценции в CuJ в настоящее время до конца неясна и для ее установления необходимы дополнительные исследования.

д) Пленки $Zn_x Cd_{1-x} S \cdot Cu, Cl$

Исследование энергетической схемы уровней, ответственных за "зеленую" ("З") и "синюю" ("С") ЛМ твердых

растворов $Zn_x Cd_{1-x} S$, легированных Cu и Cd , проведено в работах [54, 55] ¹⁾ Ни одна из многих предложенных моделей медных центров, ответственных за "З" и "С" ЛМ этого соединения [56] (рис. 7), не объясняет всю совокупность экспериментальных фактов. В частности, большие затруднения возникают при интерпретации спектров инфракрасного (ИК) гашения "С" и "З" ЛМ меди $Zn_x Cd_{1-x} S \cdot Cu, Cd$ фосфоров. Однотипные форма и положение обоих спектров ИК-гашения при комнатной температуре, наблюдавшиеся в ряде работ [57, 58], на первый взгляд не согласуется с моделями, в которых положение уровней центров "С" и "З" свечения относительно валентной зоны различно, поскольку общепринятый механизм ИК-гашения ЛМ заключается в переводе дырки в валентную зону под действием кванта света с нужной энергией.

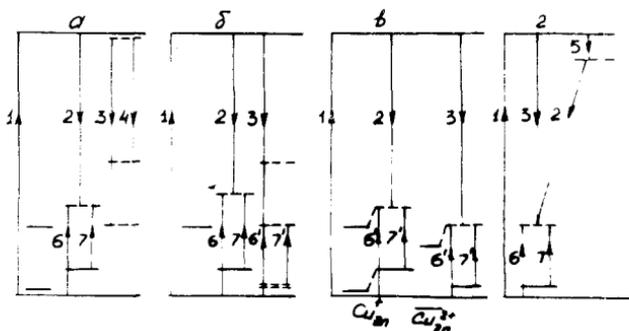


Рис. 7. Различные модели и энергетические схемы для "З" и "С" ЛМ $Zn_x Cd_{1-x} S-Cu, Cd$: а - Брозера [64], б - Брауна [65], в - Бьюба [66], г - Кюри [63]; 1 - возбуждение, 2, 3, 4 - излучательные переходы, соответствующие "З", "С" и красной ЛМ Cu , 5 - захват электрона на Д-центр, 6, 7 - ИК гашение.

¹⁾ Под "З" и "С" полосами ЛМ твердых растворов $Zn_x Cd_{1-x} S \cdot Cu, Cd$ здесь и далее понимаются аналоги зеленой (З) и синей (С) полос ЛМ $ZnS \cdot Cu, Cd$.

Чтобы устранить это противоречие И. Раммо и Х. Воолайд [58] предположили, что механизм ИК-гашения "С" ЛМ ZnS при комнатной температуре косвенный и заключается в том, что освобождение дырок с центров "З" свечения под действием ИК света и последующая рекомбинация их с электронами на безызлучательных центрах приводят к уменьшению числа электронов, рекомбинирующих с дырками на центрах "С" свечения. Косвенный механизм гашения возможен, если происходит заметная температурная ионизация дырок с "С" центров. Поэтому естественно ожидать, что при низких температурах должно проявиться различие в спектрах ИК-гашения "С" и "З" полюс ЛМ. Действительно, авторы работы [58] обнаружили, что при $105^{\circ}K$ длинноволновый край спектра ИК-гашения в случае С-полосы смещен примерно на 0,4 эв в сторону меньших энергий по сравнению с положением его в случае З-полосы. И. Раммо и Х. Воолайд пришли к выводу, что спектр ИК-гашения "С" ЛМ при низких температурах состоит только из одной полосы, по длинноволновому краю которой они и оценивают глубину залегания С-центра (0,7 эв). Однако этот вывод противоречит результатам работы [57], в которой в спектре ИК-гашения при $77^{\circ}K$ четко наблюдается вторая длинноволновая полоса с максимумом, расположенным вблизи 0,89 эв, и сдвинутым относительно максимума аналогичной полосы в спектре гашения при комнатной температуре на $\sim 0,03$ эв. По данным авторов этой работы положение длинноволновых границ коротковолновых полос в спектрах ИК-гашения "С" и "З" ЛМ $ZnS \cdot Cu, Cl$ различно, но отличие составляет не 0,4 эв как в [58], а $\sim 0,23$ эв.

В связи с такой противоречивостью данных о спектрах ИК-гашения ЛМ $ZnS \cdot Cu$ фосфора в работах [54, 55] эти исследования были повторены и распространены на твердые растворы $Zn_x Cd_{1-x} S \cdot Cu, Cl$, поскольку известно из исследований спектров излучения этих твердых растворов [59, 60] что положения уровней центров "З" и "С" свечения относительно валентной зоны практически не изменяются при переходе от ZnS к CdS . Кроме того, с целью получения дополнительных данных о глубине залегания уровней центров свечения в работах [54, 55] определена термическая энергия ионизации дырки с центров свечения в валентную зону по температурному гашению люминесценции.

Исследования проведены на пленках $Zn_x Cd_{1-x} S \cdot Cu$, Cl ($1 \geq x \geq 0$), полученных методом "варьивного" испарения порошков соответствующего состава на подложку, нагретую до 200 - 300°C. Легирование пленок Cu и Cl производилось либо последующей термообработкой в смеси заданного состава, либо предварительным введением примесей в испаряемое вещество. Способ легирования существенно не влиял на свойства пленок. Для измерений отбирались образцы, в спектре которых преобладала одна из исследуемых полос ЛМ. При нахождении энергии активации температурного гашения учитывалась температурная зависимость числа свободных электронов, определявшаяся по зависимости фототока от температуры [61].

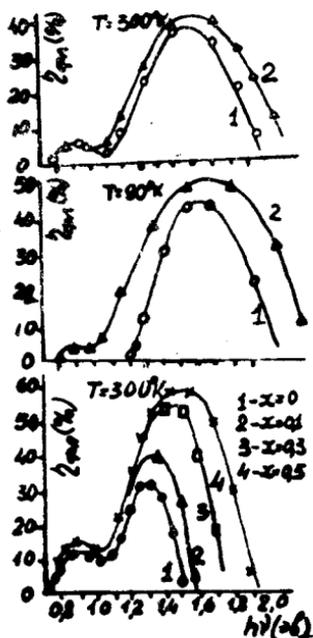


Рис. 8. Типичные спектры ИК гашения "3" (1) и "C" (2) полос $Zn_{0.7}Cd_{0.3}S \cdot Cu, Cl$ при 300°К (а) 90°К (б), а также спектр гашения ФЛ для разных составов при 300°К (в).

На рис. 8 приведены типичные спектры ИК-гашения "3" (кривая 1) и "C" (кривая 2) полос ФЛ $Zn_{0.7}Cd_{0.3}S \cdot Cu, Cl$ при 300°К (а) и 90°К (б), а также спектр гашения фотопрое-

дмости (ФП) для разных составов при 300°К. При комнатной температуре спектр гашения "С" и "З" полос ФЛ одинаков в пределах погрешности измерений, не зависит от состава, за исключением некоторого смещения коротковолнового края, и совпадает со спектром ИК-гашения ФП. Он состоит в соответствии с литературными данными [57, 58] из двух полос: I-й с длинноволновым краем 1,04 - 1,08 эв и II-й с максимумом при 0,93 эв. Различие в положении коротковолнового края спектра связана, по-видимому, с тем, что ИК подсветка оказывает не только гасящее, но и возбуждающее действие, причем последнее проявляется при тем большей энергии фотона, чем глубже залегает уровень относительно зоны проводимости. При низкой температуре в спектрах ИК-гашения "З" полосы и ФП, остается только I-я полоса с длинноволновой границей при 1,22 эв, что наблюдалось и в работе [58]. В случае "С" полосы спектр ИК-гашения при 90°К состоит из двух полос, причем длинноволновая граница I-й расположена при ~ 0,97 эв, а максимум второй - при 0,89 - 0,9 эв. Таким образом, разница в значениях длинноволновых границ I-й полосы для "С" и "З" ФЛ составляет 0,25 эв, а различие в положениях максимумов II-й полосы в спектрах ИК-гашения ФЛ в "С" полосе при 90°К и в "З" - полосе при 300°К - 0,04 эв. Эти значения согласуются с данными [57], но не подтверждают результатов [58].

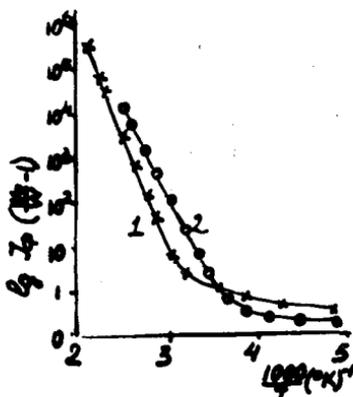


Рис. 9. Температурное гашение ФЛ $Zn_xCd_{1-x}S-Cu, Cl$
 1 - "З" полоса, 2 - "С" полоса.

Типичные результаты исследования температурного гашения ФЛ приведены на рис. 9. Значения энергии активации, полученные из этих измерений, практически не зависят от состава при $0,6 \leq X \leq 1$ и равны: $(1,00 \pm 0,05)$ эв и $(0,75 \pm 0,05)$ эв для "З" и "С" полос соответственно, т.е. существенно отличаются от энергии термического освобождения дырки с медных акцепторных уровней, приведенной в [62] ($\sim 0,4$ эв).

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1) Положения уровней центров "С" и "З" свечения, а также очувствляющих центров относительно валентной зоны практически не зависят от состава, следовательно, ближайшим окружением упомянутых центров являются ионы S.

2) Совпадение спектров ИК-гашения ФЛ и "З" полосы ФЛ свидетельствует в пользу идентичности соответствующих центров.

3) Центрам "С" и "З" свечения соответствует по два уровня в возбужденном состоянии, на которых может локализоваться дырка; термическая энергия ионизации дырки с верхнего из этих уровней равна $(0,75 \pm 0,05)$ эв и $(1,00 \pm 0,05)$ эв, а оптическая — $(0,97 \pm 0,01)$ эв и $(1,22 \pm 0,01)$ эв соответственно для центров "С" и "З" свечения. Промежуток между уровнями, найденный из положения длинноволнового максимума в спектре ИК-гашения, равен для "З" — центров $(0,93 \pm 0,01)$ эв, а для "С" — центров — $(0,89 \pm 0,01)$ эв.

4) Совпадение спектров ИК-гашения "С" и "З" ФЛ при 300°K обусловлено, по-видимому, косвенным механизмом гашения "С" полосы [58].

5) Наличие в спектре ИК-гашения при низких температурах II-ой полосы в случае "С" ФЛ и отсутствие ее в случае ФЛ связано с тем, что в силу малой глубины залегания $(0,08)$ эв нижнего уровня "С" — центра вероятность термического заброса электрона на этот уровень остается большой и при 90°K , в то время как для "З" — центра термическая ионизация дырки с аналогичного уровня ($\sim 0,3$ эв) при этой температуре маловероятна.

Рассмотрим, как изложенные выше данные согласуются с различными моделями, предлагавшимися ранее для описания "С" и "З" полос ЛМ [56].

Модель Д. Кюри [63] (рис. 7, г), основанная на предположении, что "З" и "С" полосы ЛМ являются результатом перехода электрона, находящегося на донорном уровне и в зоне проводимости соответственно, на один и тот же акцепторный уровень, противоречит различию в спектрах ИК-гашения этих двух полос люминесценции, которое проявляется при низких температурах.

Наличие длинноволнового максимума в спектрах ИК-гашения "С" полосы ЛМ, наблюдавшееся также и в работе [57] при низких температурах, не находит объяснения в рамках модели Брозера [64] (рис. 7, а), в основе которой лежит предположение, что два зарядовых состояния одного и того же центра ответственны за синюю, зеленую и красную полосы в спектре ЛМ ZnS/Cu

В предложенной Брауном [65] модели (рис. 7, б), основные предпосылки которой такие же, как и в модели Брозера, автор вводит в случае С-центра, соответствующего заполнению дырками обоих уровней двухзарядного центра, дополнительный дублетный уровень вблизи валентной зоны для объяснения экспериментальных данных по ИК-излучению и возбуждению. Этот же уровень может быть ответственным и за длинноволновую полосу в спектре ИК-гашения "С" ЛМ (переход $7'$, $h\nu = 0,89$ эв). Однако природа дублетного уровня в модели Брауна неясна.

В модели, предложенной в [66] для объяснения "синей" и "зеленой" полос люминесценции в спектрах $ZnSe \cdot Cu$ и других соединений $A^{IV}B^V$, легированных Cu , авторы учитывают особенности электронной конфигурации ионов меди, замещающих катион в узле решетки. Наличие двух уровней в каждом зарядовом состоянии объясняется при этом расщеплением электронных уровней $3d^9$ иона Cu^{2+} на t и e уровни в тетраэдрическом поле кристаллической решетки [67] (рис. 7, в). Согласно этой модели величины расщепления уровня в случаях центров с одной и двумя дырками (центры длинноволнового и коротковолнового свечения соответственно) одинаковы. Это противоречит экспериментальным данным рассматриваемой работы и работы [57], из которых следует, что энергетический зазор между уровнями отличается на $\sim 0,04$ эв для "С" и "З" -центров.

Следует отметить, что все модели, включающие двухзарядные медные центры, не согласуются со следующими фактами:

1) по данным исследований магнитной восприимчивости, проведенных Бауэрсом и Меламедом [68], центры "З" и "С"

свечения диамагнитны в невозбужденном состоянии, в то время как с точки зрения рассматриваемых моделей одно из зарядовых состояний имеет парамагнитные свойства;

2) исследования низкотемпературного превращения "З" центров в "С" центры [69, 70] свидетельствуют о том, что при этом происходит не перезарядка одного и того же центра, а химическое превращение центров одного типа в другой.

На основании анализа приведенных выше результатов и литературных данных в работах [54, 55] предложена для объяснения процессов, связанных с люминесценцией Cu в $Zn_xCd_{1-x}S$,

следующая схема энергетических уровней (рис. 10). Поскольку для возникновения "З" ЛМ необходимо вводить в $Zn_xCd_{1-x}S$ медь и коактиватор примерно в равных концентрациях [56], предполагается, что центром "З" свечения является однозарядный ион меди $[Cu_K^+]^-$,

замещающий двухвалентный катион решетки; компенсация заряда происходит за счет донорных дефектов типа $[Cl_S^-]^+$ (уровни II рис. 10, а).

В невозбужденном состоянии такой центр диамагнитен и характеризуется на энергетической схеме ионизированным акцепторным уровнем I. Возбуждение центра происходит в результате либо переходов I, Ia, либо перехода Ib. Не исключено, что при возбуждении центра в зону проводимости может непосредственно переходить электрон из d-оболочки иона меди. Имеющиеся в литературе данные, касающиеся спектров возбуждения

"З" ЛМ $ZnS \cdot CuCl$ [71], не противоречат такому предположению о механизме возбуждения. Дырка при этом может локализоваться либо на ближайших к иону Cu_K^+ анионах (т.е. на уровне I), либо на d-оболочке самого иона меди с

образованием иона Cu_K^{2+} с электронной конфигурацией $3d^9$, которому соответствуют, в силу расщепления в поле кристаллической решетки, два уровня (t и e, рис. 10, Б, В.).

Возможными переходами, которые могут привести к "З" ЛМ в этой схеме, являются переходы типа 2, 3 и 4, 6 (рис. 10, А, Б). Однако с экспериментальными данными лучше согласуются переходы 4, 6, соответствующие локализации дырки непосредственно на $3d$ -оболочке иона Cu_K^+ . Например, в случае локализации дырки на уровне I не удается объяснить наличие двух полос в спектре ИК-гашения люминесценции, а в схеме,

приведенной на рис. 10 Б, они объясняются переходами типа 7 и 8. Таким образом, возбужденное состояние с локализацией дырки на уровне I следует, очевидно, рассматривать как некоторое промежуточное состояние со временем жизни порядка времени релаксации решетки (10^{-12} - 10^{-13} сек).

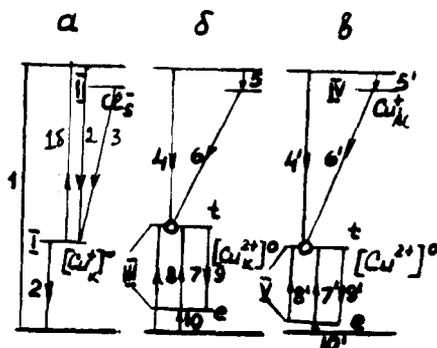


Рис. 10. Предложенная в [54, 55] энергетическая схема для "B" (б) и "C" (в) ЛМ $Zn_x Cd_{1-x} S:Cu, Cl$;

I, Ia, Ib - переходы, приводящие к возбуждению Cu -центра; 4, 6 (или 2, 3) и 4', 6' - излучательные переходы, соответствующие "B" и "C" полосам ЛМ, 5, 5' - захват электрона на D-центры, 7, 8 и 7', 8' - ИК гашение "B" и "C" полос соответственно, 9, 9' - ИК ЛМ, 10, 10' - термическое освобождение дырки с e-уровня.

При построении модели для описания "C" ЛМ Cu в $Zn_x Cd_{1-x} S$ учитывалось, что "C" центры формируются при условии $N_{Cu} \gg N_{Cl}$ и поэтому компенсация заряда, возникающего при замене основного двухзарядного катиона ионом $[Cu_K^+]^-$, осуществляется не только $[Cl_S^-]^+$, но и междузельными ионами $[Cu_M^+]^+$, представляющими собой мелкие ионизированные донорные центры (IV). Наличие междузельных ионов меди в составе центра "C" свечения, под-

тверждающиеся опытами по низкотемпературному превращению "З" центров в "С" -центры [69, 70], приводит к изменению симметрии кристаллического поля в окрестности иона Cu и должно вызвать изменение энергетического положения уровней как в основном, так и в возбужденном состоянии центра. Таким образом, для "С" ЛМ предлагается модель энергетических уровней, аналогичная рассмотренной выше для "З" ЛМ и отличающаяся от нее лишь энергетическим положением t и e уровней (рис. 10 В).

Следует отметить, что рассмотренные энергетические схемы не противоречат также экспериментальным данным по ИК - ЛМ и спектрам ее возбуждения [56, 71] в $Zn(Cd)S \cdot Cu$. Так, возбуждение ИК люминесценции возможно путем переходов 7 и 8, а сама ИК люминесценция может быть связана с переходом 9 между t и e уровнями иона Cu_{K}^{2+} . Учет расщепления уровней t , e в результате спин-орбитального взаимодействия позволяет объяснить структуру ИК полос ЛМ, а наличие двух типов центров с различной энергетикой, обусловленной различием в симметрии кристаллического поля в ближайшем окружении иона меди, объясняет две серии полос в ИК ЛМ кристаллов $Zn_x Cd_{1-x} S$, наблюдавшихся в [60].

Однако не исключено, что кроме рассмотренных "медных" центров свечения в $Zn(Cd)S \cdot Cu$ имеются еще и другие медные центры, ответственные за "красную" и ИК ЛМ, в которых ион меди входит как Cu^{2+} даже в невозбужденном состоянии (например, комплексы $[Cu_K^{2+} + V_K^-]^-$).

Часть II. ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОК

I. Типы ЭЛ пленочных структур и особенности их получения

ЭЛ пленочные структуры подразделяются на "сэндвичевые" и "щелевые". В первых ЭЛ пленка заключена между электродами, один из которых полностью или частично прозрачен для излучения. На рис II дано схематическое изображение нескольких разновидностей таких структур, описанных в литературе. В качестве подложки в большинстве случаев используется стеклянная пластинка. К материалу подложки предъявляются следующие требования: термостойкость в диапазоне температур, необходимых в процессе нанесения ЭЛ пленки, близость коэффициента температурного расширения к такому же у люминофора и прозрачность для излучения, если оно выходит через подложку. Electroдами в сэндвичевых структурах служат непрозрачная пленка металла (чаще всего Al) и прозрачный слой полупроводника (например, SnO_2 , In_2O_3) или частично прозрачная пленка металла. Использование двух металлических высокоотражающих электродов позволяет получать ЭЛ пленочные структуры с резонатором Фабри-Перо [16].

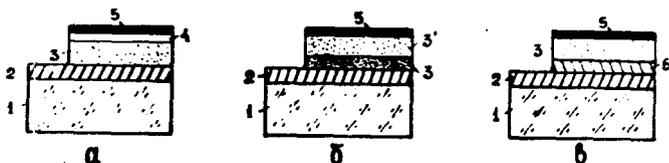


Рис. II. Схематическое изображение пленочных ЭЛ структур; 1 - подложка, 2 - прозрачный электрод, 3, 3' - слой люминофора с разной степенью легирования, 4 - пленка изолятора, 5 - непрозрачный электрод, 6 - слой вещества, образующего с люминофором p-n или n'-n гетеропереход.

В простейших вариантах сэндвичевых структур между электродами располагается однородная пленка ЭЛ вещества с тонким слоем изолятора (например, SiO_2) или без него (рис. II а). Изолирующая прослойка служит, главным образом, для уменьшения вероятности закорачивания верхнего и нижнего электродов и для повышения электрической прочности, однако наличие ее влияет, конечно, и на токопрохождение, и на распределение потенциала в пленочной структуре. В более сложных структурах используются либо неоднородно легированные ЭЛ пленки, содержащие, например, p^+-n или $n-i$ переходы [18, 47] (рис. II б), либо гетеро- $p-n$ - переходы на границе ЭЛ с пленкой полупроводника с r -типом проводимости, например, Cu_xS [21, 72-75] или Cu_j [18, 76] (рис. II в).

В пленочных структурах целевого типа электроды наносят на одну или разные стороны ЭЛ пленки так, что между ними остается зазор. Такие структуры применяют, главным образом, для установления области локализации свечения и выяснения роли различных электродов в процессе ЭЛ [77].

Не все способы получения ЛМ пленок пригодны для изготовления ЭЛ пленочных структур. При возбуждении пленок электрическим полем необходимо учитывать следующие их особенности:

1) во избежание закорачивания электродов пленки должны состоять из плотно упакованных кристаллов, не должны иметь сквозных макро- и микропор, а также проводящих шунтирующих вкраплений;

2) в случае ударного механизма возбуждения ЭЛ пленки должны выдерживать большие напряженности поля, что достигается либо большой однородностью пленки по электрическим свойствам и толщине на всей рабочей площади, либо включением в пленочную структуру слоя, играющего роль балластного сопротивления (емкостного или омического типа);

3) в случае инжекционного механизма ЭЛ необходимо обеспечить условия инжекции неосновных носителей либо из контакта, либо из гетеро-перехода.

ЭЛ пленки можно разбить на две группы в зависимости от того возбуждается ли в них свечение переменным или постоянным напряжением. Пленочные ячейки I-й группы в большинстве

своем имеет структуру, изображенную на рис. II а, и реализованы на основе $ZnS \cdot Mn$ [24]; $ZnS \cdot Mn, Cu, Cl$ [19, 78]; $ZnS \cdot Mn, Cl$; $ZnSe \cdot Mn$ [9, 79]; $ZnS \cdot Cu, Cl$ [25-27, 80, 81]; $ZnS \cdot P39$ [28, 82] (P39 - редкоземельные элементы), Al_2O_3 [II] и др. Пленки, ЭЛ в которых возбуждаются постоянным напряжением, получены на основе структур, приведенных на рис. II б, в [17, 18, 21, 72-77].

2. Результаты исследования ЭЛ пленок при возбуждении переменным напряжением

Имеется целый ряд ЭЛ пленок, свечение в которых можно возбудить переменным напряжением любой формы. При приложении к ним постоянного напряжения свечения либо не наблюдается, либо имеет интенсивность, меньшую на несколько порядков величины, чем при приложении переменного напряжения той же амплитуды. Это обусловлено наличием сильной поляризации. Возможны три причины возникновения поляризации: 1) накопление свободных носителей на границе ЭЛ пленки со слоем изолятора, 2) захват носителей на уровне прилипания в объеме пленки в области слабого поля, 3) захват носителей на поверхностные уровни прилипания. Исследования, проведенные в ИП АН УССР, показали, что относительный вклад каждой из перечисленных причин в поляризацию ЭЛ пленок зависит от типа и состава пленок. При наличии толстой изолирующей прослойки "конденсаторный" эффект всегда имеет место и обуславливает поляризацию, характеризующуюся малой постоянной времени (порядка $RC \approx 10^{-6}$ сек). В пленках, легированных помимо основного активатора донорами (например $ZnS \cdot Cu, Cl$ или $ZnS \cdot Mn, Cl$), существенную роль играет вторая из упомянутых причин, причем роль уровней прилипания играют ионизированные доноры. Постоянная времени процесса формирования и рассасывания поляризационного заряда в этом случае порядка 10^{-4} - 10^{-3} сек. В мелкозернистых высокоомных пленках $ZnS \cdot Mn$ имеет место поляризация, сохраняющаяся при комнатной температуре длительное время (десятки часов). Как показали исследования в этом случае накопление заряда

происходит на поверхностных уровнях акценторного типа, расположенных в нижней половине запрещенной зоны, а освобождение носителей происходит либо под действием внешнего света с $h\nu \approx 1,6$ эв, либо под действием сильного поля в момент переключения полярности возбуждающего напряжения. Роль поляризации в процессе ЭЛ пленок будет рассмотрена ниже.

Спектр излучения ЭЛ пленок определяется, как и в случае порошковых электролюминофоров, с одной стороны, составом люминофора, а с другой стороны - условиями возбуждения (например, частотой возбуждающего напряжения). Однако в пленочных структурах с двумя высокоотражающими электродами возможно также изменение спектра излучения за счет интерференции излучения. В работах [16, 83] показано, что в этом случае интенсивность излучения удовлетворяет следующему соотношению:

$$I_{\text{лим}} = I_0(\lambda) \cdot f(\lambda, d, \varphi), \quad (3)$$

где $I_0(\lambda)$ - функция, характеризующая естественную полосу излучения данного люминофора, а $f(\lambda, d, \varphi)$ - интерференционный член, зависящий от длины волны λ , толщины d слоя люминофора, угла наблюдения φ и фактически совпадающий с выражением Эйри для случая обычной многолучевой интерференции [84]; этот множитель имеет максимумы при определенных λ, d, φ , удовлетворяющих условию:

$$dn = m\lambda \left[1 - \frac{(\varphi_1 + \varphi_2)}{2\pi m} \right]. \quad (4)$$

Здесь n - показатель преломления люминофора, m - некоторое целое число (порядок интерференции), φ_1, φ_2 - скачки фазы при отражении света на границах электрод - люминофор. В случае тонких пленок, когда в пределах естественной полосы излучения попадает всего один максимум интерференционного множителя, удается существенно изменить спектр излучения путем вариации d и φ . На рис. 12 приведены спектры излучения тонких пленок $ZnS \cdot Mn$, заключенных между алюминиевым и золотым электродами (коэффициенты отражения 90 и 65 % соответственно), при разной толщине пленки (а) и угле наблюдения (б). Из рисунка видно, что за счет интерференции мож-

но изменять цвет свечения этих пленок с обычного для $ZnS \cdot Mn$ желто-оранжевого на зеленый (λ макс = 560 нм) или красный (λ макс = 630 нм).

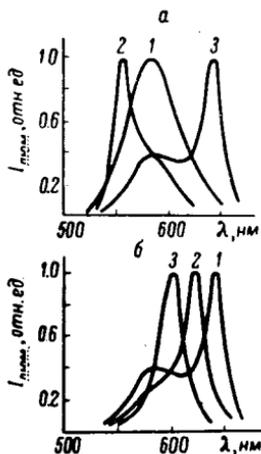


Рис. 12. Изменение спектра ЭЛ пленок $ZnS \cdot Mn$ за счет интерференции излучения: а) различная толщина пленок (2 - 425 нм, 3 - 485 нм, 1 - спектр в отсутствие интерференции); б) различный угол наблюдения (1, 2, 3 - 0, 30, 60° соответственно).

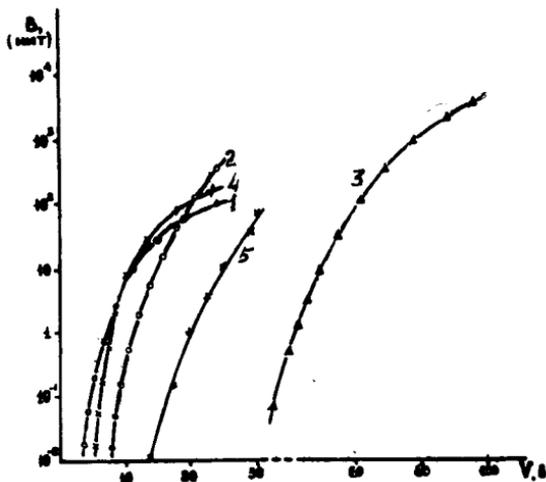


Рис. 13. Типичные вольт-яркостные зависимости пленок: 1 - $ZnS \cdot Cu, Cl$, 2 - $ZnS \cdot Mn$, 3 - $ZnS \cdot Mn, Cl$, 4 - $ZnS \cdot Mn, Zn, Cu, Cl$, 5 - р CuJ - n $ZnS \cdot Mn, Cu, Cl$.

Типичные вольт-яркостные характеристики различных ЭЛ пленок рассматриваемого типа при возбуждении синусоидальным напряжением приведены на рис. 13. Для большинства пленок характерно низкое рабочее напряжение. Яркость в 20 нит достигается при 10-20 в. Максимальный уровень яркости ЭЛ составляет 10^4 нит в пленках $ZnS \cdot Mn, Cl$ и $ZnS \cdot Mn, Cu, Cl$, 10^3 нит - в пленках $ZnS \cdot Mn$; $\leq 10^2$ нит - в пленках $ZnS \cdot Cu, Cl$; $ZnSe \cdot Mn$ и ZnS . РЭЭ. Крутизна вольт-яркостной характеристики в случае ЭЛ пленок значительно больше, чем в случае порошковых электролюминофоров. Коэффициент нелинейности этой характеристики колеблется в зависимости от уровня возбуждения для пленок ZnS легированных Mn и РЭЭ, от 16 до 8, а для пленок, легированных Cu и Cl - от 10 до 5. Для большинства пленок вольт-яркостная зависимость хорошо аппроксимируется в широкой области экспериментами типа $exp(-b/\sqrt{V})$, $exp(-b/V)$ или $exp(-b/V^2)$ [9, 26, 28, 85, 86, 87].

Типичные частотные зависимости яркости ЭЛ для различных пленок приведены на рис. 14. Яркость растет с увеличением частоты почти линейно или сублинейно до 10-12 кгц, а при дальнейшем росте частоты начинает уменьшаться, что связано с перераспределением приложенного напряжения между прозрачным электродом и слоем люминофора. Уменьшение сопротивления этого электрода приводит к сдвигу максимума яркости в сторону больших частот.

В результате исследования электрических свойств показано, что:

1) эквивалентная схема ЭЛ пленочных структур в общем случае довольно сложна [88, 89] и включает по меньшей мере пять R -, C - элементов, два из которых (активные сопротивления пленок люминофора и изолятора) существенно нелинейны; однако в некотором интервале изменения напряжения вблизи рабочего режима можно пользоваться упрощенной эквивалентной схемой, представляющей параллельное соединение емкости и активного сопротивления;

2) величина измеренной емкости ЭЛ пленочных ячеек хорошо совпадает в случае тонких пленок (< 1 мкм) со значением, вычисленным по формуле плоского конденсатора, но превышает его в случае толстых пленок, что связано с образованием области обеднения в барьерах [9, 85];

- 3) эффективная емкость слабо зависит от величины и частоты приложенного напряжения в рабочей области возбуждений;
- 4) активный ток растет с ростом приложенного напряжения нелинейно (например, как $\exp(\alpha \sqrt{V})$ в области $T \approx 200^\circ\text{K}$, причем $\alpha \sim \frac{1}{\sqrt{f}}$ [90] или как V^n [26]).

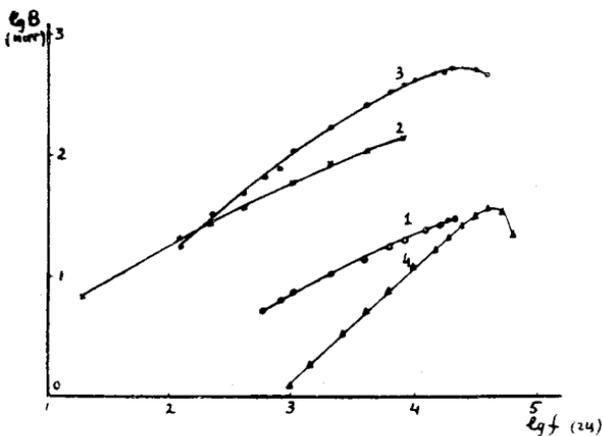


Рис. 14. Частотная зависимость яркости ЭЛ пленок: 1 - $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}, \text{Cl}$, 2 - $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}, \text{Cl}$, 3 - $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}, \text{Cl}$, 4 - $\text{ZnS} \cdot \text{Fe}, \text{Cu}$.

Температурная зависимость яркости ЭЛ пленок зависит от состава люминофора. В высокоомных пленках $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$ яркость слабо изменяется с ростом температуры в области $T < 200^\circ\text{K}$, а затем монотонно растет в соответствии с ростом активной составляющей тока [80]. В пленках $\text{ZnSe} \cdot \text{Mn}$ яркость ЭЛ слабо изменяется при низких температурах, а при $T > 200^\circ\text{K}$ уменьшается несмотря на рост тока носителей, что, по-видимому, связано с температурным гашением ЛМ [90].

В температурной зависимости яркости пленок $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}, \text{Cl}$ наблюдается максимум в той области, где расположен максимум ТСП.

Светоотдача ЭЛ пленок лежит в пределах 0,2 - 2 лм/вт, что выше светоотдачи серийных отечественных светодиодов и несколько меньше светоотдачи порошковых электролюминофоров.

Вид волны яркости (ВЯ) ЭЛ пленок зависит от природы активатора, способа и условий возбуждения. В ВЯ наблюдается в случае таких активаторов, как Mn^{2+} , Ez^{3+} один пик в каждый полупериод приложенного синусоидального напряжения, находящийся в фазе с напряжением при низких частотах [9, 28, 92], а в случае легирования Cu , Cd - по два пика в полупериод, смещенных по отношению к максимумам приложенного напряжения [26, 93]. Существенное различие в ВЯ этих пленок проявляется также при возбуждении прямоугольными импульсами (рис. 15) [93]. Установлено, что эти различия связаны с отличиями в механизме ЭЛ внутрицентральной ЛМ в случае Cu , Ez^{3+} и рекомбинационной ЛМ в случае Cu , Cd , а также с различными поляризационными свойствами [28, 85, 93].

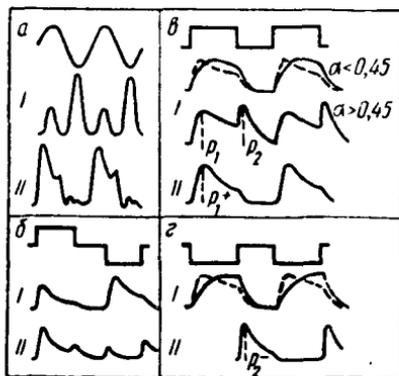


Рис. 15. ВЯ пленок $ZnS \cdot Mn$ (I) и $ZnS \cdot Cu, Cd$ (II) при разных условиях возбуждения.

Для данного активатора вид ВА, в частности, их асимметрия, зависит от величины и частоты приложенного напряжения, от условий получения образца, от размера кристаллов слоя нижнего электрода и, наконец, от окружающей атмосферы [92, 94]. Асимметрия ВА и влияние на нее перечисленных выше факторов связано, с одной стороны, с различием в условиях токопрохождения и накопления носителей на обеих границах пленки, а с другой стороны - с различным рельефом поверхности нижнего и верхнего электродов [95].

Длительность нарастания свечения в пленках при приложении знакопеременных прямоугольных импульсов напряжения определяется постоянной времени установления электрического поля в образцах, которая зависит от RC - пленок и от скорости формирования (рассасывания) поляризационного заряда. Длительность спада свечения после выключения возбуждающего напряжения обусловлена в случаях таких активаторов, как Mn и Ez временем жизни в возбужденном состоянии, а в случае Cu , Cl - процессами запаздывающей рекомбинации и рассасывания поляризационного заряда.

Остановимся на механизме ЭЛ в рассматриваемых пленках. Анализ результатов исследования электрических и электролюминесцентных свойств пленок $ZnS \cdot Mn$ [24, 85, 86], $ZnSe \cdot Mn$ [9, 90], $ZnS \cdot Mn, Cl$; $ZnS \cdot Cu, Cl$ [85, 93], $ZnS \cdot Ez, Cu$ [28] позволяет сделать вывод, что в пленочных структурах типа, изображенного на рис. II а, имеет место ударный механизм возбуждения ЭЛ. Об этом свидетельствуют: 1) наличие сильного электрического поля ($\geq 5 \cdot 10^5$ в/см) [9, 24, 85], 2) резкое уменьшение вероятности возбуждения ЭЛ при фиксированной напряженности поля E и уменьшении толщины пленки ниже некоторого критического значения $d_{кр}$, тем большего, чем меньше E [86], 3) вид зависимости $B_{1/акт}$ от B (B - яркость ЭЛ, $I_{акт}$ - активная компонента тока): $B_{1/акт} \sim \exp(-b_1/E)$ при $E < 8 \cdot 10^5$ в/см и $\sim \exp(-b_2/E^2)$ при $E > 10^6$ в/см. [9, 28, 85]. Для ударного механизма ионизации существуют две модели. I-я, предложенная Зейтцем [96] и Шокли [97], основана на том, что ударную ионизацию вызывает лишь небольшая часть электронов, имеющих длину свободного пробега, намного превышающую среднюю длину

пробега l , и приобретающих на этой длине энергию ε_i , достаточную для ионизации центра. Согласно этой модели вероятность ионизации $\sim \exp(-\varepsilon_i/eE\bar{l})$, а критическая толщина образца должна удовлетворять соотношению:

$$d_{кр} = \frac{\varepsilon_i}{eE} \quad (5)$$

По II-ой модели [98, 99] ударную ионизацию вызывает все электроны, получившие способность ускоряться, т.е. электроны, которые приобретают на длине свободного пробега энергию, превышающую релаксационные потери ε_{ϕ} . Согласно II-й модели вероятность ионизации $\sim \exp(-b/E^2)$ [88], $d_{кр}$ может быть оценена по формуле:

$$d_{кр} = \frac{\varepsilon_i l}{eE\bar{l} - \varepsilon_{\phi}} \quad (6)$$

Сравнение экспериментального значения $d_{кр}$ со значением, найденным из соотношения (5) в предположении, что $\varepsilon_i \sim 1,5 E_g$ показывает, что I-я модель не согласуется с экспериментом при $E \geq 10^6$ в/см [86]; этот вывод подтверждается также видом зависимости от V величины $B_{1акт}$, пропорциональной вероятности ударной ионизации. Подставляя экспериментальное значение $d_{кр}$ в (6) и предполагая, что электрон в ZnS взаимодействует в основном с оптическими фононами, можно получить значение длины свободного пробега. Оно оказывается близким к значению l , полученному путем сопоставления экспериментального и теоретического (согласно II-й модели [100]) наклона зависимости $l_g B_{1акт}$ от $1/E^2$ ($1,4 \cdot 10^{-7}$ см и $2 \cdot 10^{-7}$ см соответственно) [85, 86].

Из сказанного выше можно сделать вывод, что при $E < 8 \cdot 10^5$ в/см ударный механизм возбуждения ЭД в пленках согласуется с I-й моделью, а при $E > 10^6$ в/см - со II-й моделью.

Возможны несколько вариантов ударного возбуждения ЭД в зависимости от того, вызывает ли ускоренные электроны непосредственное возбуждение (ионизацию) центров свечения или ионизацию (возбуждение) других центров (ионов основной решетки).

ки либо центров - сенсibilизаторов) с последующей передачей энергии активатору. В случае пленок, легированных Mn, вероятность непосредственного ударного возбуждения иона Mn^{2+} сравнима или даже превосходит вероятность ударной ионизации основных ионов, так как концентрация активатора велика ($\geq 10^{20}$ см⁻³), а энергия, необходимая для перевода иона в первое возбужденное состояние намного меньше E_g (2, 4 и 3, 65 эв соответственно). Поэтому в пленках $ZnS \cdot Mn$ и $ZnSe \cdot Mn$ при ЭД происходит скорее всего непосредственное ударное возбуждение иона Mn^{2+} , что подтверждается видом ВА. Следует, однако, отметить, что возможен и иной ударный механизм в случае активаторов с внутрицентровыми переходами, который заключается в ударном возбуждении (ионизации) центров - сенсibilизаторов с последующей резонансной передачей энергии активаторным центрам. Роль сенсibilизатора могут играть дефекты решетки или примесь. Так, в случае Mn как активатора такими центрами могут быть ионы серы, непосредственно окружающие ион Mn^{2+} , а в случае Ez^{3+} - ионы меди, которые вводятся в ZnS для компенсации заряда. Подтверждением такого механизма в пленках $ZnS \cdot Ez, Cu$ является появление при введении меди на зависимости $I_{g}^{3/1_{акт}}$ от I/V линейного участка с иным наклоном, который становится единственным при больших концентрациях ее [28].

В пленках $ZnS \cdot Cu, Cl$ активаторных центров значительно меньше, чем основных ионов, поэтому возбуждение первых происходит, очевидно, путем захвата дырок, возникающих в результате ударной ионизации ионов основной решетки. Излучательная рекомбинация захваченных дырок со свободными электронами может происходить как в момент действия возбуждающего напряжения, так и после выключения его (запаздывающая рекомбинация) за счет электронов, возвращающихся под действием поляризационного поля в область, где остались непрорекомбинировавшие центры свечения. В отличие от порошковых электролюминофоров с диэлектрическим биндером, в пленках преобладает рекомбинация в момент возбуждения [85, 93], что, по-видимому, связано с наличием тока носителей на протяжении всего акта возбуждения.

Источником свободных носителей, ускоренных полем, являются в ЭЛ пленках рассматриваемого типа либо электроды, либо глубокие донорные центры самого легинофора, либо уровни прилипания, на которых накапливается поляризационный заряд. Первый из перечисленных источников является основным в пленочных структурах с высокоомными ЭЛ пленками без толстой изолирующей прослойки, а при наличии ее решающую роль играет 2-й или 3-й источники в зависимости от того, легирован легинофор донорами или нет. Так, в $ZnS \cdot Cu, Cl$, по-видимому, источником электронов являются донорные центры Cl_S^- , что подтверждается соответствием максимума в температурной зависимости яркости пику ТСП. В пленках, легированных Mn , при низких температурах очевидно имеет место туннельный механизм поступления носителей из электродов, т.к. ток носителей при $T < 200^{\circ}K$ почти не зависит от температуры [91]. При $T > 200^{\circ}K$ носители инжектируются либо термоэмиссионным [101], либо туннельноэмиссионным путем (просачивание сквозь верхушку барьера "нагретых" электронов [102]), поскольку $J_{\text{акт}} \sim \exp(-\beta/kT)$, где $\beta \sim VV$.

Исследование ЭЛ различных пленочных структур показало, что для возникновения устойчивой интенсивности ЭЛ в случае ударного механизма необходимо, чтобы сильное поле либо было локализовано в части образца, либо действовало на протяжении коротких промежутков времени, чередующихся с паузами, в течение которых поля нет или оно сильно ослаблено. В противном случае развивается электронная лавина и происходит пробой до того, как будет достигнута достаточная интенсивность излучения. Пространственную локализацию поля в ЭЛ пленках можно получить, как и в других полупроводниках, за счет потенциальных барьеров разного типа (например, в пленках $ZnS \cdot Cu, Cl$ и $ZnS \cdot Mn, Cl$ за счет барьера обеднения типа Мотта-Шоттки [85] или неоднородного легирования ЭЛ пленки, например, в пленках $ZnS \cdot Mn, Cu, Cl$, полученных одноступенчатым способом [18]). Временная неоднородность электрического поля реализуется в ЭЛ пленках либо при импульсном возбуждении, либо благодаря наличию зарядовой поляризации (например, в пленках $ZnS \cdot Mn, ZnSe \cdot Mn$, [103, 9]). Зарядовая поляризация оказывает полезное

действие при возбуждении знакопеременным напряжением, так как позволяет получать кратковременно при переключении полярности большие напряженности поля без пробы образца.

3. Результаты исследования ЭЛ в пленках при возбуждении постоянным напряжением

Исследованию ЭЛ пленок ZnS при приложении постоянного напряжения посвящено уже более двух десятков работ (см. литературу в [18]). Такой интерес обусловлен большой потребностью в дешевых малогабаритных источниках света, управляемых постоянным током. Как отмечалось выше, возникновению стабильной ЭЛ в пленках при возбуждении постоянным напряжением препятствует зарядовая поляризация, обусловленная в значительной степени поверхностными уровнями прилипания. Поэтому для получения ЭЛ в постоянном поле необходимо либо существенно уменьшить плотность поверхностных уровней прилипания, либо изменить их характер (превратить из акцепторных в донорные). Первое достигается укрупнением кристаллов в пленке, а второе — введением донорной примеси. Именно поэтому, очевидно, описанные в литературе пленки, излучающие свет при приложении постоянного напряжения, получены путем напыления на нагретую подложку (это позволяет увеличить размер кристаллов на порядок величины по сравнению с пленками, напыленными на холодную подложку и подвергнутыми затем термообработке) и дополнительного легирования их (помимо основного активатора Mn) медью, хлором [18, 104] или цинком [105].

Можно выделить 4 типа пленок ZnS , в которых получена ЭЛ в постоянном поле: 1) пленки $ZnS \cdot Mn$, легированные цинком [93], 2) пленки $ZnS \cdot Mn, Cu, Cl$ с повышенной концентрацией Cu [18, 20, 70], 3) пленочные структуры с гетеро- и р-п переходами [65-69], 4) пленки $ZnS \cdot Cu, Cl$ [80]. В пленках I-го типа интенсивность свечения очень мала, поэтому они не будут рассматриваться здесь. Для пленок II-го типа результаты различных авторов и их интерпретация очень противоречивы. Например, Гольдберг и Никерзон [77] наблюдали ЭЛ при приложении напряжения, соответствующего запертому направлению, и пред-

положили, что она обусловлена инжекцией дырок из слоя Cu_xS , образующегося при термообработке, а Торнтон [104] сообщает об ЭЛ, возникающей при обеих полярностях V , и приписывает ее инжекционной ЭЛ на хаотически распределенных в объеме пленки $p-n$ переходах. В работе [18] показано, что свойства пленок $ZnS \cdot Mn$, Cu , Cl , получаемых испарением шихты или готового электролюминофора подходящего состава, в сильной степени зависят от условий получения пленок (длительности и температуры обезгаживания, скорости испарения и т.п.) вследствие различной летучести примесей, содержащихся в испаряемом веществе. В первых порциях конденсата — содержится большая концентрация Cu и Cl , а в последних — преимущественно Mn . Это обуславливает неоднородность состава пленки по толщине и, по-видимому, является основной причиной противоречивости результатов разных авторов. Путем исследования ЭЛ пленок, полученных на разных стадиях испарения $ZnS \cdot Mn$, Cu , Cl , установлено, что самая интенсивная и стабильная ЭЛ наблюдается в пленках, содержащих как первые низкоомные порции конденсата с большим содержанием Cu и Cl , так и последние высокоомные порции, содержащие Mn . Типичные $I(V)$ и $B(V)$ характеристики их приведены на рис. 16. Интенсивная оранжевая ЭЛ ($B \geq 100$ нит) возникает при приложении отрицательного напряжения порядка 15–25 в к верхнему электроду независимо от его природы (Al , Au , Cu_xS). Эта полярность соответствует запиорному направлению. При противоположной полярности возникает слабое зелено-голубое свечение со спектром, характерным для $ZnS \cdot Cu$, Cl , которое быстро исчезает со временем. В запиорном направлении $I \sim \exp(\alpha|V|)$ где $\alpha \sim 1/T$ при $T \geq 250^\circ K$, что свидетельствует о термоэмиссионном или туннельно-эмиссионном механизме поступления носителей из верхнего электрода в ZnS ; в прямом направлении ток растет как V^n , где $n = 1 - 2,5$. Отношение яркости ЭЛ к току, протекающему через образец, описывается экспонентой типа $\exp(-b/V)$, что свидетельствует в пользу ударного механизма возбуждения ЭЛ. Свойства пленок этого типа находят объяснение, если сделать естественное предположение о наличии плавного $n^+ - n - i$ перехода. При приложении положительного напряжения со стороны высокоомной части образца свечение не возникает потому, что из-за большого то-

ка (носители беспрепятственно инжектируются из низкоомной области) тепловой пробой возникает до того, как достигается в i - области напряженность поля, достаточная для ударного возбуждения, а вид прямой ветви характеристики, по-видимому, определяется ТОПЗ.

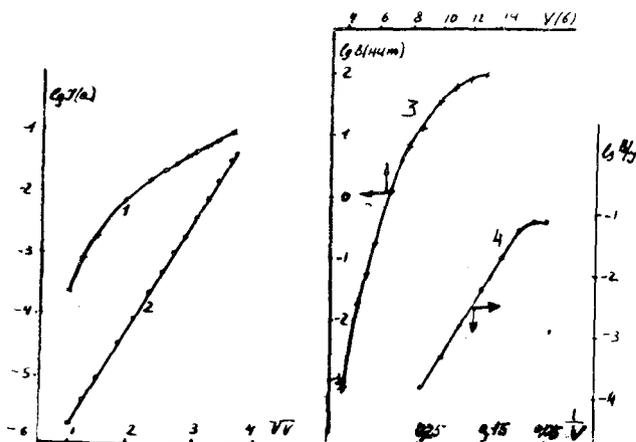


Рис. 16. Зависимость тока (1, 2 — " V и " V на металлическом электроде соответственно), яркости (3) и отношения яркости к току (4) от приложенного напряжения для пленок $ZnS \cdot Mn$, Cu , Cl .

Описанные в литературе пленочные гетерогенные структуры, излучающие свет при приложении постоянного напряжения, включают в качестве p-компоненты слой Cu_xS [72-75] или Cu [18, 76]. Структуры типа $p-Cu_xS-n-ZnS \cdot Mn, Cu, Cl$ изучались многими [21, 65-70] и на первых порах интерпретация результатов была тоже весьма противоречивой. Кузано [72] получил такую структуру, нанося химическим способом пленку Cu_xS на поверхность пленки $ZnS \cdot Mn, Cu, Cl$, полученной реакцией в газовой фазе [4]. Он наблюдал ЭД в заперном направлении и интерпретировал ее как

ударную ЭЛ в гетеропереходе при обратном смещении. Гольдберг и Никерзон [77] также наблюдали ЭЛ в заперном направлении в пленках $ZnS \cdot Mn$, Cu , Cd с фазой Cu_xS на верхней границе, однако пришли к выводу, что ЭЛ имеет инжекционную природу (дырки инжектируются из Cu_xS), а знак выпрямления обусловлен изолирующей пленкой, возникающей в результате окисления Al . Головкина [21, 106, 107], подпылавшая слой Cu_xS перед нанесением ЭЛ пленки $ZnS \cdot Mn$, Cu , Cd , сделала вывод, что слой Cu_xS играет вспомогательную роль (служит для улучшения структуры и адгезии ЭЛ пленки и для легирования ее медью), а механизм ЭЛ заключается в ударной ионизации центров свечения дырками, ускоренными полем (предполагалось, что пленка $ZnS \cdot Mn$, Cu , Cd имеет р-тип проводимости).

В работах [74-76] были детально изучены пленочные структуры типа $Cu_xS-ZnS \cdot Mn$, Cu , Cd с целью выяснения роли Cu_xS и механизма ЭЛ. В [76] исследованы структуры со слоем Cu_xS , нанесенным как под пленкой $ZnS \cdot Mn$, Cu , Cd , так и поверх нее. На рис. 17 приведена типичная $I(V)$ характеристика структуры I типа. Ее особенности: 1) большой коэффициент выпрямления ($\geq 10^3$ при $V = I$ в), причем прямой ветви соответствует $+V$ на слое Cu_xS ; 2) при малых V на прямой ветви наблюдается экспоненциальный участок, переходящий затем в линейный; 3) напряжение отсечки $\sim 1,1 - 1,3$ в; близкое к этому значение диффузионного потенциала получено из вольт-емкостной зависимости. Свечение наблюдается при непрерывном возбуждении - также и при прямом смещении, однако со значительно меньшей эффективностью, чем в заперном направлении. Структуры с пленкой Cu_xS , нанесенной поверх ЭЛ пленки, имеют качественно такие же свойства. Пленки $ZnS \cdot Mn$, Cu , Cd без Cu_xS имеют совершенно иные характеристики. Эти факты свидетельствуют о наличии р-п перехода, связанного с границей Cu_xS-ZnS . Механизм ЭЛ ударный при обратном смещении. Электроны, легко туннелирующие через узкий барьер между SnO_2 и Cu_xS , туннелируют затем из валентной зоны Cu_xS в зону проводимости ZnS , ускоряются в

области обеднения и вызывает ударное возбуждение Mn^{2+} . Свечение, наблюдавшееся при прямом смещении в импульсном режиме, имеет, скорее всего, инжекционную природу. Из-за большого тока экстракции электронов из ZnS в Cu_xS , обусловленного тем, что $E_{gCu_xS} \ll E_{gZnS}$, эффективность ЭЛ низкая и свечение невозможно наблюдать при непрерывном возбуждении. Инжекция дырок, по-видимому, происходит путем туннелирования их через барьер.

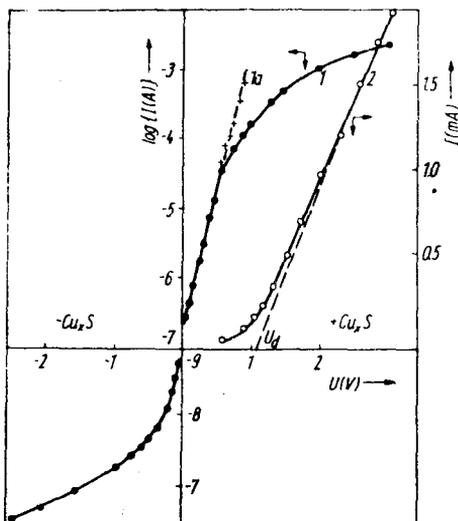


Рис. 17. $I(V)$ характеристики ЭЛ пленочной структуры $SnO_2-Cu_xS-ZnS-Mn, Cu, Cl-Al$;
 $I - \lg I$ от V , $I_a - \lg I$ от $(V-IR_s)$, $2 - I$ от V
 при $300^\circ K$.

Вдовенков, исследовавший аналогичную пленочную структуру, подтвердил также наличие p-n перехода [74, 75]. С помощью рентгеновского микроанализатора и растрового электронного микроскопа он изучил распределение меди и локали-

защиты р-п перехода и показал, что последний расположен на расстоянии в несколько микрон от верхнего электрода, а не непосредственно на границе Cu_xS-ZnS . Отсюда был сделан вывод, что сульфид меди диффундирует в ZnS в процессе напыления. В свеженанесенных образцах Cu_xS "прорастает" вплоть до верхней границы, поэтому через них вначале идет большой ток, а свечение отсутствует. Затем после процесса формирования, который, как убедительно показал Вдовенков [75], заключается в дрейфе ионов Cu^+ к катоду и приводит к появлению незакороченного сульфидом меди слоя ZnS , возникает ЭЛ с характеристиками, близкими к описанным выше. Исследованные в [76] образцы не были закорочены в исходном состоянии и в них отсутствовал процесс формирования, а наблюдалось лишь старение, сопровождаемое спадом яркости и тока при $V = Const$. Очевидно, расстояние, на которое проникает Cu_xS из подслоя в ЭЛ пленку, в сильной степени зависит от режима напыления пленки ($T_{подл}$, скорости и длительности напыления).

В работах [18, 76] были изучены пленочные структуры типа р- CuJ - n $ZnS \cdot Mn$, Cu , Cl . Замена Cu_xS иодидом меди представляет интерес, так как ширина запрещенной зоны последнего близка к $E_g ZnS$ (3,1 и 3,65 эв соответственно). Кроме того, пленки CuJ имеют одинаковый с ZnS тип решетки и имеют довольно совершенную структуру даже при низких температурах подложки (например, при $T_{подл} \sim 200^\circ C$ пленка состоит из мозаичных монокристаллов [23]). Типичные $I(V)$ и $B(V)$ характеристики этой структуры приведены на рис. 18. Следует отметить следующие особенности их характеристик:

- 1) очень большой коэффициент выпрямления ($\sim 10^5 - 10^6$);
- 2) прямая ветвь $I(V)$ характеристике соответствует $+V$ на CuJ ;
- 3) измеренная емкость намного превосходит "геометрическую";
- 4) проводимость в прямом направлении больше, чем в пленках без подслоя CuJ , что обусловлено, по-видимому, диффузией J ;
- 5) на прямой ветви наблюдается участок стрипчатого дифференциального сопротивления;

- 6) ЭЛ наблюдается при обеих полярностях приложенного напряжения; в случае полярности, соответствующей прямой ветви $I(V)$ характеристики, свечение возникает при меньших значениях V (3-4 в), чем при другой полярности, и появление его соответствует началу участка отрицательного сопротивления;
- 7) в спектре ЭЛ при прямом смещении проявляется помимо марганцевой полосы полоса в фиолетовой области спектра, совпадающая по положению и форме с полосой "краевой" люминесценции CuJ [23].

Перечисленные выше особенности указывают на то, что в структуре $pCuJ-nZnS-Mn, Cu, Cl$, появляется новый тип барьера по сравнению с пленками $ZnS-Mn, Cu, Cl$ на границе с CuJ , который и определяет в основном электрические и люминесцентные свойства структуры.

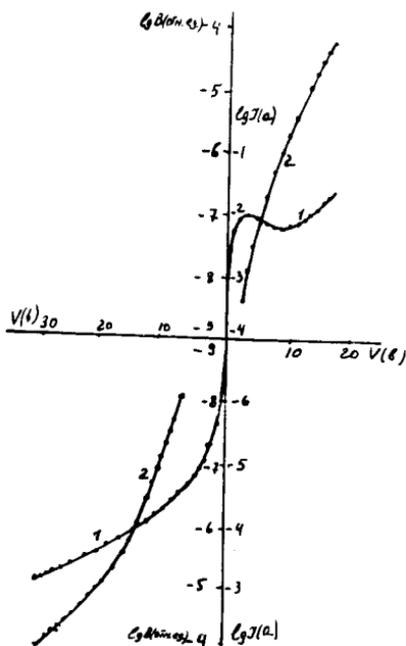


Рис. 18. Типичные $I(V)$ (1) и $V(V)$ (2) характеристики ЭЛ пленочных структур $pCuJ-nZnS-Mn, Cu, Cl$.

Характеристики свечения этой пленочной структуры при обратном смещении находят объяснение с точки зрения ударного механизма ЭЛ, в то время как при прямом смещении ЭЛ имеет, вероятно, инжекционную природу. Участок отрицательного дифференциального сопротивления находит объяснение в предположении, что из Cu в ZnS при $V = 3 - 4$ в начинается инжекция дырок, рекомбинация которых с электронами, поступающими из металлического электрода, приводит к возникновению свечения. Инжекция электронов из ZnS в Cu при этом вызывает появление "краевого" излучения в последнем.

Исследованная пленочная структура оказалась более долговечной, чем гетерогенная структура с сульфидом меди вместо иодида. Время полуспада яркости при фиксированном напряжении в I-й из них составляет 100 час, а во II-й, как известно из литературных данных [108], - не превышает 10 - 20 часов. Поэтому структуры $Cu - ZnS \cdot Mn$, Cu , Cl могут найти практическое применение.

ЭЛ в пленках $ZnS \cdot Cu$, Cl , полученных путем термодиффузионного переноса в вакууме [109], исследована А.Г. Гольдманом с сотрудниками, главным образом в целых ячейках [80, 81]. Установлено, что в этом случае свечение сосредоточено в отдельных, густо расположенных точках и по спектру совпадает с голубой "самоактивированной" ЛМ $ZnS \cdot Cl$ [109]. Авторы полагают, что ЭЛ возникает в области барьеров (межзерновых или на границе с фазовой Cu_xS) в результате ударной ионизации. С поверхности ЭЛ пленок $ZnS \cdot Cu$, Cl наблюдалась эмиссия электронов в вакуум [81], что свидетельствует о наличии носителей, ускоренных до значительных энергий.

4. Старение ЭЛ пленок

В ИП АН УССР установлено, что в ЭЛ пленках имеет место два механизма старения. В тонких пленках, не содержащих меди (например, $ZnS \cdot Mn$, $ZnSe \cdot Mn$), деградация происходит за счет выгорания отдельных участков пленки, в которых имеется либо большая напряженность поля (из-за неод-

породности толщины), либо какой-либо макро-дефект в пленке (например, загрязнение). В пленках, легированных медью, старение сопровождается изменением электрических свойств (увеличением сопротивления и уменьшением емкости) и увеличением наклона $B(V)$ характеристики (рис. 19), что свидетельствует об уширении в ходе старения приборьерных областей обеднения из-за уменьшения концентрации нескомпенсированных доноров. Это приводит к уменьшению напряженности поля в рабочей области образца при фиксированном V , т.е. к уменьшению яркости ЭЛ. Детальное исследование механизма старения в пленках $ZnS \cdot Cu$, Cl показало [110], что наиболее устойчивыми в сильных полях донорами являются междуузельные ионы меди. Это подтверждается следующими фактами: 1) более быстрое старение в синей полосе, чем в зеленой (синюю полосу обычно связывают с комплексом $(Cu_M^+ + Cu_{Zn}^+)$ [70]); 2) энергия активации процесса старения (0,26 эв) близка к энергии превращения "синих" центров в "зеленые" [69]; 3) старение в пленках $ZnS \cdot Mn$, Cl происходит значительно медленнее, чем в пленках $ZnS \cdot Cu$, Cl ; следовательно не хлорные донорные центры ответственны за этот процесс. Такая же энергия активации процесса старения, как и в случае пленок $ZnS \cdot Cu$, Cl , получена и для оранжевого свечения в случае пленок $ZnS \cdot Mn$, Cu , Cl , что указывает на одинаковую природу этого процесса в двух типах пленок.

Относительно механизма старения в пленочных структурах типа $p\text{-}Cu_xS\text{-}n\text{-}ZnS \cdot Mn$, Cu , Cl в работе [74] высказана иная точка зрения: уменьшение яркости при фиксированном V связывается с оттеснением фазы Cu_xS к нижнему электроду вследствие дрейфа ионов Cu^+ к катоду, в результате которого толщина области высокоомного ZnS увеличивается, а напряженность поля в ней падает.

На основании исследований механизма старения ЭЛ пленок даны следующие рекомендации по повышению их долговечности: 1) уменьшение числа дефектов в решетке Zn с целью снижения коэффициента диффузии Cu ; для этого в пленки $ZnS \cdot Mn$, Cu , Cl был введен в процессе напыления цинк, что должно было уменьшить число V_{Zn} и создать новые до-

норные дефекты типа V_S и Zn_M ; введение Zn дало большой положительный эффект и позволило повысить срок службы в рабочем режиме при фиксированном V с нескольких десятков часов до 400 - 500 часов, а при ступенчатом повышении напряжения - до 1000 - 2 000 часов [17, 18]; 2) получение пленочных структур с инжекционным механизмом ЭЛ, не требующем сильных полей [110]; эта рекомендация еще не реализована в настоящее время; 3) получение ЭЛ структур без меди; в ИП АН УССР получены пленки $ZnS \cdot Mn$, Cl , имеющие время полуспада яркости ≈ 500 час при начальной яркости в 30 - 50 нит.; 4) восстановление электрических и электролюминесцентных свойств прогревом образцов при 150 - 200°C [75]; этот прием позволил повысить срок службы пленочных структур $p-Cu_xS-n-ZnS \cdot Mn, Cu, Cl$, до нескольких сотен часов (без восстановления время полуспада яркости в них составляет несколько часов); 5) в работе [21] предложено увеличить срок эксплуатации ЭЛ пленок путем включения последовательно с ЭЛ пленкой балластного сопротивления; таким путем удалось увеличить время полуспада яркости до 400 - 500 часов; однако при этом пришлось повысить рабочее напряжение в 1,5 - 2 раза.

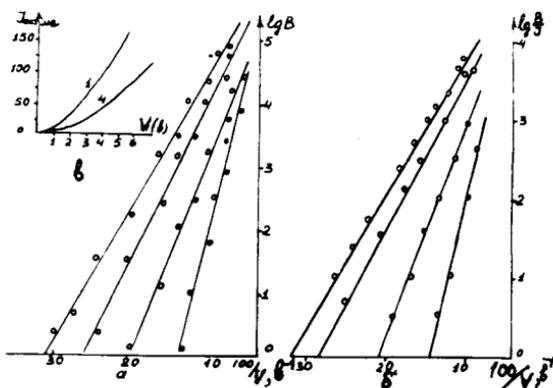


Рис. 19. Зависимость яркости (а), эффективности (б) и активной составляющей тока (в) от V для несостаренной пленки $ZnS \cdot Cu$, Cl (I) и после работы ее в течение 10, 20 мин и 2 часа при $V = 3, 5; 4$ и 5 (прямые 2, 3, 4 соответственно), $f = 20$ кГц.

5. О возможности получения стимулированного излучения в ЭЛ пленках

В работе [15] был предложен новый способ создания инверсной населенности в твердых телах на возбужденных уровнях глубоких примесных центров путем ударного возбуждения их основными носителями, ускоренными полем. Этот способ был реализован нами в ЭЛ пленках $ZnS \cdot Mn$, помещенных в резонатор Фабри-Перо. Наличие инверсной населенности и стимулированного излучения в такой системе подтверждается следующими фактами:

- 1) начиная с некоторой "пороговой" напряженности поля $E_{пор}$ спектр излучения претерпевает сильное изменение с ростом приложенного напряжения - максимум излучения смещается в ту область λ , где расположены моды резонатора, и полоса сужается в 8 - 10 раз (рис. 20 а и б);
- 2) при этом происходит изменение и пространственного распределения излучения - диаграмма направленности излучения сужается в несколько раз (рис. 21);
- 3) при $E > E_{пор}$ в системе наблюдается усиление внешнего света с λ , соответствующей максимуму полосы излучения;
- 4) интенсивность излучения резко возрастает с ростом E при $E > E_{пор}$, в то время как при $E \leq E_{пор}$ наблюдается участок насыщения в зависимости $\lg B \text{ от } E$ (рис. 22, кривая 1); в случае ячеек без резонатора участок резкого роста отсутствует (кривая 4);
- 5) квантовый выход излучения также начинает резко возрастать при $E > E_{пор}$ и становится больше единицы (рис. 22, кривая 31).

Теория тонкослойного ЭЛ лазера в настоящее время только создается, однако даже предварительные теоретические результаты, полученные под руководством С.И. Пекара,

1) Здесь приведен внешний квантовый выход, определяемый как отношение числа внешних фотонов к числу электронов, прошедших через образец.

показывают, что лазеры нового типа имеют ряд интересных особенностей, связанных с малой толщиной резонаторов [III].

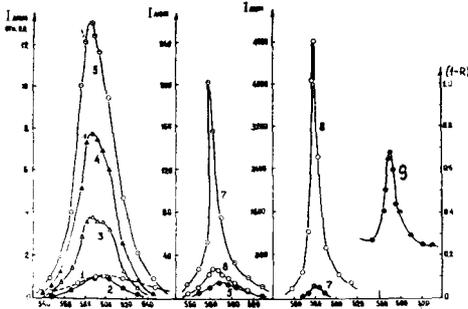


Рис. 20, а.

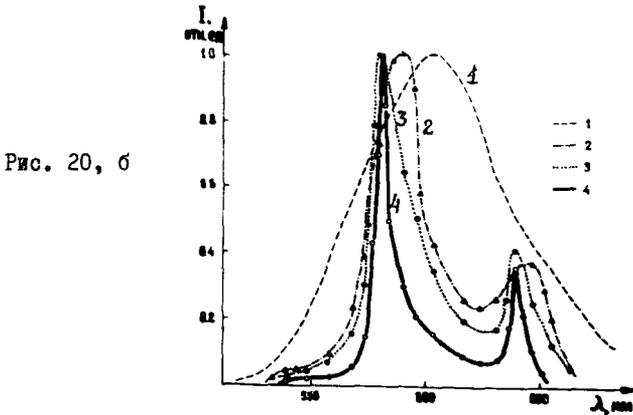


Рис. 20, б

Рис. 20. Спектр ЛМ пленок $ZnS:Mn$ без резонатора (I) и с резонатором Фабри-Перо при различной напряженности возбуждающего поля:

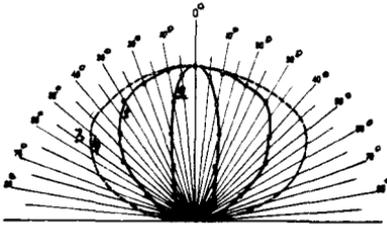
а) 2 - $0,8 \cdot 10^6$, 3 - $1 \cdot 10^6$, 4 - $1,1 \cdot 10^6$, 5 - $1,2 \cdot 10^6$;

б) 6 - $1,3 \cdot 10^6$, 7 - $1,46 \cdot 10^6$, 8 - $1,62 \cdot 10^6$ в/см;

б) 2, 3, 4 - $E = 0,85 \cdot 10^6$, $1,2 \cdot 10^6$ и $1,5 \cdot 10^6$ в/см;

9 - форма полосы резонатора; $d = 0,7$ мкм.

а



б

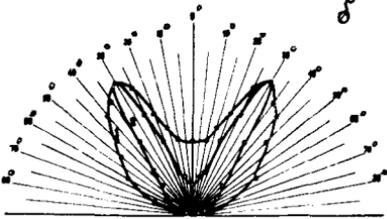
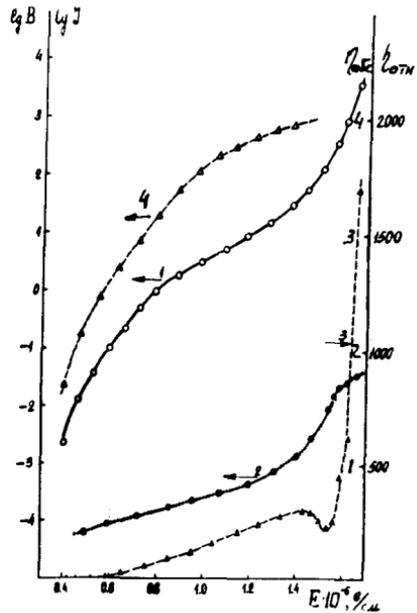


Рис. 21. Диаграмма направленности излучения с $\lambda = 592$ (а) и 578 нм (б) пленочной ячейки $ZnS \cdot Mn$ с резонатором (1,2) и без него (3,4) при $E < E_{пор}$ (1,3 - $E = 1,2 \cdot 10^6$ в/см) и при $E > E_{пор}$ (2,4 - $E = 1,5 \cdot 10^6$ в/см).

Рис. 22. Зависимость яркости (1,4), активного тока (2) и внешнего квантового выхода (3) пленочных ячеек $ZnS \cdot Mn$ с резонатором (1-3) и без него (4).



Возможные применения пленочных электродлюминесцентных
источников света для целей оптоэлектроники

Анализ характеристик и параметров ЭЛ пленок позволяет дать следующие рекомендации по области их применения. По всей совокупности параметров пригодными для практического использования являются в настоящее время ЭЛ пленки: $ZnS \cdot Mn$, $ZnS \cdot Mn, Cl$, $ZnS \cdot Mn, Cu, Cl$ и $ZnS \cdot Mn, Zn, Cu, Cl$

В первых двух типах пленок возбуждение свечения осуществляется переменным напряжением, в пленках третьего и четвертого типов в зависимости от способа получения пленок либо постоянным, либо переменным напряжением [18, 78].

Пленки $ZnS \cdot Mn$, обладающие сравнительно низким рабочим напряжением, большой крутизной вольт-яркостной характеристики, высокой разрешающей способностью ($\sim 10^3$ лин/мм) и достаточно высокой яркостью, целесообразно использовать в усилителях света и изображения. Кроме того, они могут найти применение в устройствах отображения информации в качестве элементов индикаторов сегментного или матричного типа с небольшим числом элементов (≤ 50).

Пленки $ZnS \cdot Mn, Cl$ и $ZnS \cdot Mn, Cu, Cl$ пригодны для тех приборов, которые требуют большой яркости свечения (≥ 1000 нит), например для индикаторов, работающих в условиях высокой внешней засветки, и для индикаторов матричного типа с большим числом элементов (плоские безвакуумные экраны). Анализ характеристик показывает, что матричные экраны на основе этих пленок могут быть с успехом использованы в осциллографических низкочастотных устройствах, в табло для вывода знаковой и графической информации; а также в черно-белом телевидении специального назначения.

На основе долговечных ЭЛ пленок $ZnS \cdot Mn, Zn, Cu, Cl$, управляемых постоянным напряжением, наиболее целесообразно создавать дешевые низковольтные малогабаритные индикаторы сегментного типа или универсальные матричные индикаторы с числом элементов 5×7 для вывода цифро-буквенной и символьной информации. На данном этапе такие пленочные индикаторы могут конкурировать с индикаторами на светодиодах благодаря низкой стоимости и простоте технологии изготовления [17].

В таблицах 2-4 приведены основные параметры индикаторов и экранов, разработанных на основе ЭД пленок. Сюда включены данные как на основе разработок, проводимых в Институте полупроводников АН УССР [II2 - II4], так и на основе опубликованной отечественной [II5, II6] и зарубежной литературы [II7, II8].

Новые перспективы в применении пленок вытекают из полученных недавно в ИИ АН УССР результатов по созданию инверсной населенности в твердых телах путем ударного возбуждения примесных центров носителями, ускоренными сильным электрическим полем [I5].

Пленочные лазеры, возбуждаемые электрическим полем, могут найти широкое применение в оптоэлектронике для устройства ввода, оптической обработки и хранения информации.

Таблица I

Параметры ЭЛ пленочных индикаторов
сегментного типа

Параметры	Индикаторы, разработанные			
	в ИП	АН СССР	в ЛЭТИ	
	I тип [II2]	II тип [II3]	[II5]	
Яркость в рабочем режиме (нит)	20-30	20-30	15-25	
Рабочее напряжение (в)	~25-30	=, 10-25	=, 25-35	
Рабочий диапазон частот (кГц)	I-20	0-100	0-20	
Цвет свечения	желтый	желтый	желтый	
Удельная потребляемая мощность (вт/см ²)	0,1	I-I,5	0,5-I	
Срок службы (час)	при $V = \text{const}$	50-100	400-600	10
	при повы- шении V	300-500	1000-2000	400-500
	на ΔV	$\frac{\Delta V}{V} = 0,3$	$\frac{\Delta V}{V} = 0,3$	$\frac{\Delta V}{V} = 1,5-2$

Таблица 2

Параметры ЭЛ универсального
матричного индикатора

Параметры	Матричный индикатор	
	разработанный в ИП АН УССР	описанный в [II6]
	[II4]	
Цвет свечения	желтый	желтый
Число свечения	7x7	5x5
Рабочая площадь (мм ²)	8,5x8,5	6x7,7
Площадь одного элемента (мм ²)	I	0,45
Импульсная яркость в ра- бочем режиме (нит)	200	40
Максимальная импульсная яркость (нит)	500-600	-
Амплитуда возбуждающего напряжения (в)	30	30
Мощность на I элемент в рабочем режиме (мвт)	I20-I50	-
Длительность импульса (мсек)	0,02-5	0,03-I0
Частота повторения им- пульсов (кГц)	I,5-0,03	-
Средняя яркость при построчной развертке (нит)	≈ 30	8

Таблица 3

Параметры матричных экранов на
основе ЭЛ пленок

Параметры	Э к р а н ы			
	разработанные в ИП АН СССР [II4]	Фирмы	Фирмы	
		"Сигма-трон", США [II7]	"Honeywell" США I	[II8] II П
Цвет свечения	желтый	желтый	желтый	
Рабочая площадь (см ²)	5x5	2,1x2,1	3,8x3,8	27x27
Разрешающая способность (лин/мм)	2	1,3	1,3	1,5
Средняя яркость в рабочем режиме (нит)	20-30	30	30	не указана
Амплитуда возб. импульса (в)	30-50	300		150
Рабочий режим при построчной развертке	Длительность импульса (мксек)	300-400	не	указана
	Частота кадров (гц)	30	не	указана 30

Л и т е р а т у р а

1. Ф.Д. Клемент. Дан СССР, 46, 295, 1945; Изв. АН СССР, сер. физ., 1945, 2, 411.
2. Ф.Д. Клемент, А.Ф. Малышева. ДАН СССР, 1954, 96, 465. Тр. ИФА АН ЭССР, 1955, I, 44.
3. Ф.Д. Клемент. Опт. и спектр, 1956, I, 571.
4. D.A. Cusano, F.J. Studer, Journ.Opt.Soc.Amer., 1952, 42, 878.
5. C. Feldman, M.O'Hara, Journ. Opt. Soc. Amer., 1957, 47, 300.
6. Н.А. Власенко. Материалы УП Совещания по люминесценции, Тарту, 1958, 369.
7. Н.А. Власенко, Е.Н. Павлова. Опт. и спектр, 1962, I3, 550.
8. Н.А. Власенко и др. Опт. и спектр, 1966, 21, № 3.
9. Н.А. Власенко, В.А. Ильчишин. УФЖ, 1970, 15, 1640.
10. Л.Ф. Захаренков и др. Тезисы докладов IV Совещания по электролюминесценции, Черновцы, 1971, 58.
11. М.И. Эйдельбарг. Опт. и спектр, 1964, 17, 244; 1966, 20, 866.
12. В.А. Власенко, В.В. Вошинкин. Полупроводниковая техника и микроэлектроника, 1972, 8.
13. R.R. Chamberlin, J.S. Skarman, J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 86.
14. J. Dresner, F.V. Shallcross, Solid State Electron. 1962, 5, 205.
15. Н.А. Власенко, Ж.А. Пухлый. Письма в ЖЭТФ, 1971, 14, 449; Тезисы докладов международной конференции по люминесценции, Л., 1972, 101.

16. Н.А. Власенко и др. *Опт. и спектр.* 1970, 28, 135.
17. Н.А. Власенко и др. *Полупроводниковая техника и микроэлектроника*, 1972, 7, 85.
18. Н.А. Власенко и др. *Труды IV Совецания по электролюминесценции*, Черновцы, 1971, Наукова думка, Киев, 1972.
19. Ф.И. Вергунас и др. *Тезисы докладов XIV Всесоюзной конференции по люминесценции*, Рига, 1965.
20. R.C. King, Dallas Meeting Electrochem. Society, May, 1967.
21. Э.Д. Головкина. Автореф. дисс. канд., ЛЭТИ, Л., 1967.
22. L.R. Koller, H.D. Coghill, J. Electrochem. Soc., 1960, 107, 973.
23. Н.А. Власенко, Я.Ф. Кононец. *Полупроводниковая техника и микроэлектроника*, 1972, 7, 73.
24. Н.А. Власенко. Дисс. канд., ХГУ, Харьков, 1960.
25. W.A. Thornton. Патент США, №-3044902 от 17/УП-1962.
26. Н.А. Власенко, В.С. Хомченко. *Изв. АН СССР, сер. физ.* 1966, 30, 688.
27. Н.А. Власенко, А.К. Савин. *ЖПС*, 1972, 16, 158.
28. Н.А. Власенко, Т.И. Голынная. *Труды IV Совецания по электролюминесценции*, Черновцы, 1971, Наукова думка, Киев, 1972.
29. Н.А. Власенко и др. *Опт. и спектр*, 1966, 21, № 3.
30. Н.А. Власенко и др. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1966, 30, № 9.
31. R.J. Collins. *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 1135.
32. V.A. Kulr. *Phys. Rev.* 1965, 125, 1865.
33. K. Colbow. *Phys. Rev.* 1966, 141, 742.
34. F.O. Kröger. *Brit. J. Appl. Phys.*, 6, Suppl. 1955, 4, 58.
35. В.Л. Левшин и др. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1969, 33, 944.
36. В.В. Воронов. *Опт. и спектр.* 1968, 24, 957.
37. В.Л. Левшин и др. *ЖПС*, 1970, 12, 674.

38. Н.Н. Герасименко и др. ФТП, 1970, 4, 478.
39. W. Lehmann. Solid State Electr. 1966, 2, II07.
40. J. Conradi. Canadian J. Phys. 1969, 47, 2591.
41. W. Bleha, R.N. Peacock. J. Appl. Phys. 1970, 41, 4999.
42. Н.А. Власенко и др. УФЖ, 1971, 15, 159.
43. Н.А. Власенко и др. Материалы III Совещания по физике соединений A^{II}B^{VI}, Вильнюс, 1972, т. 2, 66.
44. K. Boyn, O. Güede. Phys. stat. solidi, 1965, 12, 57.
45. J. Voigt, F. Spiegelberger, Phys. stat. solidi, 1968, 30, 659.
46. H.H.v. Baumbach, C. Wagner. Z. physik. Chem. (B), 1933, 22, 199.
47. M. Riehl, A. Ortman. Zs. Electrochem. 1956, 60, N2, 149; P.H. Kosal, Phys. Rev. 1963, 130, 989.
48. R. Dingle. Phys. Rev. Lett. 1969, 23, N 11.
49. A.G. Fisher, Luminescence of Anorganic Solids, Ed. P. Goldberg, N.-Y., Academic Press, 1966, p.541.
50. К.В. Шалимова, Н.С. Мендаков. ЖЭТФ, 1954, 26, 248.
51. Е.Ф. Гросс и др. Опт. и спектр., 1960, 8, 232; ФТТ, 1963, 5, 502.
52. S. Nikitine. Progress in Semiconductors, 1962, 6, 269.
53. I. Kawate, Y. Kaifu. J. Phys. Soc. Jap. 1966, 21, 1847.
54. Н.А. Власенко, Н.К. Коновец. Проблемы физики соединений A^{II}B^{VI}; (материалы III совещания по физике соединений A^{II}B^{VI}), Вильнюс, 1972, т. 2, 71.
55. Н.А. Власенко, Н.К. Коновец. УФЖ, 1972, № 9.
56. "Физика и химия соединений A^{II}B^{VI}", Мир, М., 1970, гл.9.
57. J. Knobloch и др. International Symposium on Luminescence, the Physics and Chemistry of Scintillators, München, K. Tiemig, 1965, p.420.
58. И. Раммо, Х. Воолайд. Изв. АН ЭССР, физ-мат., 1969, 18, 286.

59. Н.А. Власенко, Н.К. Коновец. УЖ, 1969, 14, № 9.
60. П.Ф. Булацкий и др. Опт. и спектр, 1971, 30, 299.
61. М.К. Шейнман и др. ФТТ, 1968, 10, 2628.
62. А.Я. Георгобини, В.И. Стеблин. Труды ФИАН, 1970, 50, 27.
63. D. Curie. Akta Phys. Polon., 1964, 26, 613.
64. J. Broser, H.-J. Schulz. J. Electrochem. Soc., 1961, 108, 545.
65. P.M. Browne. J. Electronics, 1956, 21, 95, 154.
66. G.B. Stingfellow, R. Bube. Phys. Rev., 1969, 171, 903.
67. J.L. Birman. Proc. Intern. Conf. on Luminescence, Budapest, 1966, Academic Press, Budapest, 1968, p.919.
68. R. Bowers, N.T. Melamed. Phys. Rev. 1955, 99, 1781.
69. А.М. Гурвич. Изв. АН СССР, сер. физ., 1966, 30, 645.
70. N. Riehl, R. Sizmann. Proc. Intern. Conf. on Luminescence of Organic and Anorganic Materials, N.-Y., J. Wiley and Sons, 1962, p.314.
71. I. Broser и др. Phys. Rev., 1965, 140, A2135.
72. D.A. Casano. Luminescence of Organic and Anorganic Materials, Eds. P. Kallman and G.M. Spruch, 1962, p.494, N.-Y., J. Wiley.
73. Н.А. Власенко, А.Н. Гергель. Phys. stat. sol. 1968, 26, K77.
74. А.А. Вдовенков и др. УЖ, 1970, 14, 5, 816; 1971, 16, 366.
75. А.А. Вдовенков и др. Труды IV Сессии по электролюминесценции, Черновцы, 1971, Наукова думка, Киев, 1972.
76. Н.А. Власенко и др. Полупроводниковая техника и микроэлектроника, 1972, 7, 78.
77. P. Goldberg, J.W. Nickerson. J. Appl. Phys. 1968, 34, 1601.
78. Ф.М. Вергунас и др. Опт. и спектр. 1964, 16, 4, 708; Изв. АН СССР, сер. физ., 1966, 30, № 4.

79. А.Г. Миколайчук, Б.С. Югас. Изв. вузов, Физика, 1968, № II.
80. Г.А. Колкович и др. Опт. и спектр. 1966, 20, 678; УФЖ, 1968, 13, 326, 334; Электролюминесценция твердых тел, Наукова думка, Киев, 1971, 237.
81. А.Г. Гольдман и др. Докл. АН СССР, 1965, 165, 788; 1966, 171, 555.
82. D.C. Kipurka, D.M. Mahoney. J. Appl. Phys., 1972, 43, 2314.
83. Н.А. Власенко и др. Полупроводниковая техника и микроэлектроника, 1971, в. 4, 33; Электролюминесценция твердых тел, Наукова думка, Киев, 1971, 168.
84. М. Борн. Физическая оптика. ОНТИ, Харьков, 1937.
85. Н.А. Власенко и др. Proceed. of Intern. Confer. on Luminescence, Budapest, 1966, АН Венгрии, 1968, 1803.
86. Н.А. Власенко, А.М. Яремко, Опт. и спектр. 1965, 18, № 3.
87. В.В. Колотков. Электролюминесценция твердых тел. Киев, Наукова думка, 1971.
88. Н.А. Власенко, С.А. Зыньо. ЖПС, 1966, 5, 67.
89. Н.И. Красииков, С.В. Свечников. ПТЭ, 1968, I, 174; Полупроводниковая техника и микроэлектроника, 1969, 3, 123.
90. Н.А. Власенко и др. УФЖ, 1970, 15, 1640.
91. Н.А. Власенко. Опт. и спектр. 1960, 8, 414, 847.
92. Н.А. Власенко, Ю.А. Попков. Опт. и спектр. 1960, 8, 81.
93. Н.А. Власенко и др. УФЖ, 1968, 13, 1883.
94. W.J. Harper, J. Electrochem. Soc., 1962, 109, 103.
95. В.П. Васильченко. Труды IУ Совещания по электролюминесценции, Черновцы, 1971, Наукова думка, Киев, 1972.
96. F. Seitz. Phys. Rev., 1949, 76, 1376.
97. W. Schockley. Czech. J. Phys., 1961, ВЦ, 81; Solid State Electron., 1961, 2, 35.

98. P.A. Wolff. Phys. Rev. 1954, 95, 1415.
99. D. Gurie, . Progress in Semiconductors, Heywood and C^oLTD, London., 1957, 2, 251.
100. Л.В. Келдыш. ЖЭТФ, 1959, 37, 712.
101. W. Schottky. Phys. Zs., 1914, 15, 872.
102. H.K. Henisch. "Rectifying Semiconductors Contacts", Oxford, 1957.
103. Н.А. Власенко, С.А. Зынько. ЖПС, 1966, 5, 67; Изв. АН СССР, сер. физ., 1966, 30, 1463; Phys.stat. solidi., 1967, 20, 311.
104. W.A.Thornton. Phys. Rev., 1961, 122, 58; J. Electrochem. Soc., 1961, 108, 7, 636; J. Appl. Phys., 1962, 33, 3045.
105. G.A. Antebiff. Brit. J.Appl. Phys., 1965, 16, 1467; 1966, 17, 327.
106. Э.Д. Головкина и др. Опт. и спектр., 1965, 19, 2, 281.
107. Э.Д. Головкина, Б.Н. Федоров. Изв. ЛЭТИ, Л., 1966, в.60.
108. A. Vecht, N. J. Werring. J. Phys. D: Appl. Phys., 1970, 3, 105.
109. Г.А. Колкевич и др. Труды IV Сопевания по электролминесценции , Черновцы, 1971, Наукова думка, Киев, 1972.
110. Н.А. Власенко и др. Труды IV Сопевания по электролминесценции, Черновцы, 1971, Наукова думка, Киев, 1972.
111. С.И. Пекар и др., ЖЭТФ (в печати).
112. Н.А. Власенко. Низковольтные эл. индикаторы, Информ - листок № 12. Наукова думка, Киев, 1965.
113. Н.А. Власенко и др. Низковольтные пленочные индикаторы постоянного тока. Информацион. листок, Наукова думка, Киев, 1972.
114. Н.А. Власенко, Низковольтный эл. матричный экран на базе пленок ZnS. Реклама, Киев, 1968.

- II5. Г.А. Савельев, Н.И. Семенов. Низковольтные эл. индикаторы постоянного тока, Наглядное пособие, Ленинградский Дем Научно-технич. пропаганды, 1969.
- II6. Ф.И. Вергунас и др. Тезисы докладов IV Совещания по электролюминесценции, Черновцы, 1971, 103.
- II7. IEEE J. Solid- State Circuit., 1970, SC-5, 235.
- II8. IAA Guidance. Control and Flight Dynamics Conference, 1967, p. 1-9.

PHOTO- AND ELECTROLUMINESCENCE OF THIN FILMS

N. Vlasenko

S u m m a r y

The first part of this review deals with the peculiarities of the methods of preparation of the photoluminescent thin films. An attempt is made to explain the nature of the luminescent centers in the thin films of CdS, ZnS, ZnO, CuJ.

The results of the investigation of the energy level diagrams responsible for the green and blue emission bands in the solid solutions of $ZnS_{1-x}Cd_xS$. Cu, Cl are presented.

In the second part the problems of preparation of the electroluminescent thin film structures are discussed. The results of the investigation of the electroluminescence of the thin film structures under the excitation in the direct and alternating electric fields are presented.

In the discussion on the problem of deterioration the existence of deterioration is mentioned. Some recommendations for obtaining longer lifetimes of the electroluminescent thin films are given. The possibilities of the application of the thin film electroluminescent light sources are described.

ВОЛНЫ ЯРКОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

В.П. Васильченко, К.Д. Пийр, К.-С.К. Ребане

Исследованы волны яркости и их разгорание для пленочных структур $SnO_2-ZnS-SiO-Al$, $SnO_2-SiO-ZnS-Al$ и $SnO_2-SiO-ZnS-SiO-Al$ в зависимости от толщины электролюминесцирующей пленки $ZnS \cdot Mn$ или $ZnS \cdot Mn, Cu$. В структурах с одним слоем SiO с уменьшением толщины пленки волна яркости, соответствующая перегону электронов в сторону неизолированного электрода, постепенно ослабляется и при толщинах $d \leq 0,5$ мкм почти исчезает. При исключении инжекции из электрода обе волны яркости разгораются медленно. Наблюдаемые явления объясняются на основании идеи о резонансной передаче энергии возбуждения от голубых или зеленых центров к ионам Mn^{2+} .

Введение

В связи с широким применением пленочных электролюминесцентных структур в микроэлектронике и в схеме оптоэлектроники большой интерес представляет исследование теоретических проблем свечения тонкопленочных электролюминесцентных элементов. Следует обратить внимание на те особенности электролюминесценции (ЭЛ), которые вносятся поверхностью и дефектами, присутствующими в тонких пленках. Влияние поверхности и дефектов в тонкопленочных системах должно по-

явиться как зависимость параметров ЭЛ светящегося слоя от толщины. Влияние толщины электролюминесцирующих конденсаторов на характеристики свечения исследовалось мало. Среди работ, посвященных этой проблеме, следует отметить работу [1], в которой предложен интересный метод, заключающийся в изучении влияния толщины пленки люминофора на различные параметры ЭЛ. При помощи использованного в этой работе нового метода установлено, что определяющую роль в ЭЛ $ZnS \cdot Mn$ играет ударный механизм возбуждения. Позже были получены интересные данные о влиянии толщины пленки на параметры ЭЛ в работах [2,3]. При этом в работе [3] выдвинута идея о существенной роли объемного пространственного заряда в формировании процессов ЭЛ в тонких пленках сульфида цинка. В настоящей работе приводятся некоторые данные о влиянии толщины слоя электролюминофора на процесс формирования волн яркости пленок $ZnS \cdot Mn$ и $ZnS \cdot Mn, Cu$.

Объекты исследования

Электролюминесцентные конденсаторы были изготовлены обычным двухступенчатым методом. Как получение, так и прогрев полученных пленок производили в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. Толщина пленок варьировалась в пределах 0,3–3,0 мкм. Для исследования были изготовлены конденсаторы типа сэндвича трех видов: а) $SnO_2 - ZnS - SiO - Al$; б) $SnO_2 - SiO - ZnS - Al$; в) $SnO_2 - SiO - ZnS - SiO - Al$. Толщина пленок SiO составляла 300–800 Å. Таким образом, в ЭЛ конденсаторах первого вида возможны переходы электронов из SnO_2 , в ZnS или инжекцией или их прохождением через барьер на контакте $SnO_2 - ZnS$. Со стороны непрозрачного электрода (Al) фосфор в этом случае изолирован достаточно толстым слоем диэлектрика. Вероятность туннельного перехода электронов через него при использованных в наших экспериментах напряженностях поля настолько мала, что ее можно не учитывать.

Основными центрами излучения в этих пленках являются ионы Mn^{2+} . Дополнительный активатор Cu оказывает незначительное влияние на спектр ЭЛ этих пленок как видно из рис.1.

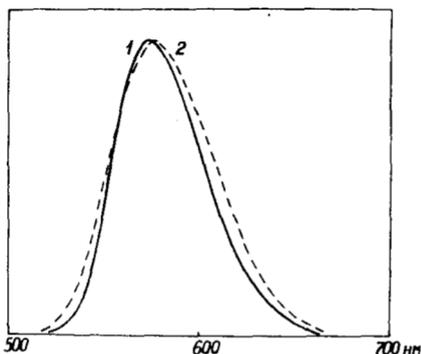


Рис. 1. Спектры излучения $ZnS \cdot Mn$ (1) и $ZnS \cdot Mn, Cu$ (2) при 50 в, 5 кгц.

Волны яркости толстых и тонких пленок.

Зависимость тока от напряжения.

Влияние толщины пленки проявляется наиболее четко в формировании волн яркости ЭЛ. В случае таких пленок, имеющих толщину $d \approx 0,5$ мкм, появляется только одна волна яркости за один период возбуждения. Последняя (B_-) появляется, когда на непрозрачный электрод Al подано отрицательное напряжение. Сказанное иллюстрируется рисунком 2.

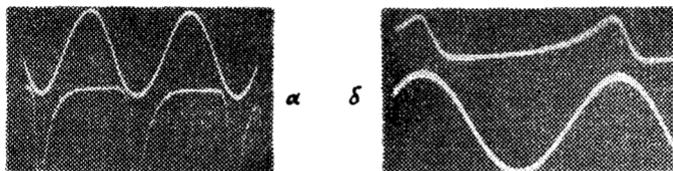


Рис. 2. Волны яркости структуры $SnO_2-ZnS \cdot Mn-SiO-Al$ ($d = 1,40$ мкм) при 35 в, 70 гц (а) и 35 в, 200 гц (б).

В случае толстых конденсаторов, для которых $d \approx 0,5$ мкм, появляются две волны яркости: основная V_- при подаче на АІ отрицательного напряжения и дополнительная V_+ при подаче на АІ положительного напряжения.

Значительную трудность в пленочных ЭЛК представляет вопрос сдвигов фаз между возбуждающим напряжением, волнами яркости и активным током. В первом приближении эти сдвиги незначительны и ими можно пренебречь. Однако оказывается, что между пиками волн яркости, соответствующих различным полувольтам напряжения имеются небольшие, различные по величине сдвиги (рис. 3). Этот вопрос подробнее будет рассмотрен ниже. При увеличении частоты волна яркости V_+ сливается с волной яркости V_- и при частотах $\nu > 1$ кГц создается картина, внешне напоминающая картину волн яркости тонких пленок (рис. 3 б).

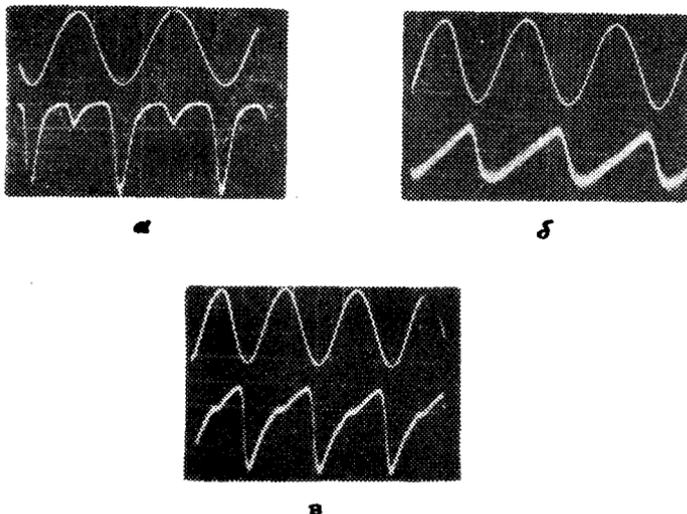


Рис. 3. Волны яркости структуры $SnO_2-ZnS \cdot Mn-SiO_2-Al$ ($d = 1,40$ мкм) при 100 в, 50 гц (а), 100 в, 2 кГц (б) и 100 в, 500 гц (в).

Аналогичные результаты получаются и в случае $ZnS \cdot Mn, Cu$. Волны яркости этого электролюминофора приведены на рисунках 4а, 4 б и 5 а, 5 б.

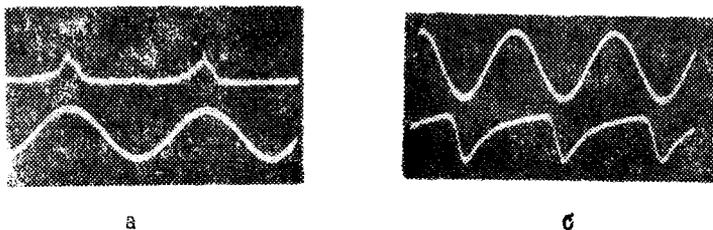


Рис. 4. Волны яркости структуры $\text{SnO}_2\text{-ZnS}\cdot\text{Mn}$, Cu-SiO-Al ($d = 0,39$ мкм) при 35 в, 70 гц (а) и 48 в, 200 гц (б).

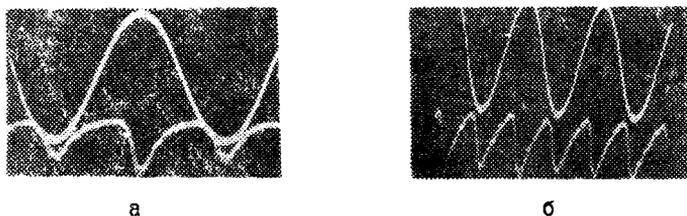


Рис. 5. Волны яркости структуры $\text{SnO}_2\text{-ZnS}\cdot\text{Mn}$, Cu-SiO-Al ($d = 2,10$ мкм) при 150 в, 70 гц (а) и 150 в, 200 гц (б).

Отношение V_+/V_- постоянно увеличивается с увеличением толщины пленки. В случае $\text{ZnS}\cdot\text{Mn}$ при толщине пленок $d = 0,39$ мкм величина $V_+/V_- \leq 0,1$, а при $d = 2,1$ мкм $V_+/V_- \approx 0,8$. При низких частотах, до 1 кгц отношение V_+/V_- почти не изменяется с частотой, скорее даже уменьшается. Увеличение V_+/V_- начинается при частотах больших 1 кгц, что обусловлено, очевидно, перекрытием соседних волн яркости. Отношение V_+/V_- изменяется также при изменении величины возбуждающего напряжения (см. таблицу I).

Что же касается вопроса о сдвиге фаз между активным током и напряжением (см. рис. 6), то он может быть в значительной мере осложнен наличием короткозамкнутых цепочек в

ЭЛК. Эти цепочки могут давать большой вклад в величину активного тока (а также и ввнпряженного тока) и это совершенно не отражается на яркостных характеристиках ЭЛК.

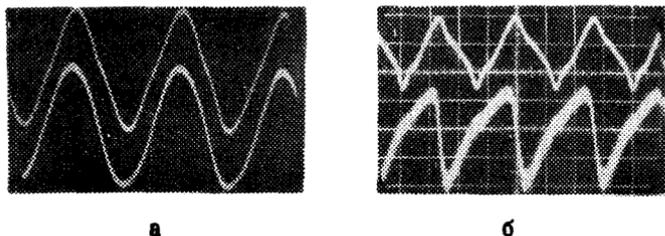


Рис. 6. Волны тока $ZnS \cdot Mn, Cu$ ($d = 0,39$ мкм) при 45 в, 200 гц (а) и волны тока и яркости $ZnS \cdot Mn$ ($d = 2,20$ мкм) при 130 в, 800 гц (б).

Это явление редко встречается и в порошковых ЭЛК (см., например, [4]). В случае же пленочных ЭЛК вероятность его значительно возрастает в силу конструктивных особенностей последнего. Поэтому следует быть осторожным при обсуждении роли активного тока в электролимина- нescенции пленочных ЭЛК.

Таблица I

Зависимость отношения волн яркостей V_+ / V_- от возбуждающего напряжения

Фосфор d мкм	Возб. частота гц	Возб. напряжение в	Отношение волн яркостей V_+ / V_-
1	2	3	4
$ZnS \cdot Mn, Cu$ 2,10	200	110	0,48
	200	125	0,67
	200	145	1,00
	200	150	1,18
	200	160	1,28
$ZnS \cdot Mn$ 1,33	200	70	0,18
	200	90	0,20
	200	110	0,27
	200	120	0,37

Разгорание волн яркости

Существенное различие наблюдается и в разгорании волн яркости системы $\text{SnO}_2\text{-ZnS-SiO-AL}$. Оказывается, что волна яркости B_- , которая появляется только в тонких пленках, когда алюминиевый электрод имеет отрицательное напряжение, разгорается медленно. Она достигает своего максимального (стационарного) значения только после 3-5 периодов возбуждающего напряжения (см. рис. 7).



Рис. 7. Разгорание волн яркости тонких пленок ($d = 0,40$ мкм) структуры $\text{SnO}_2\text{-ZnS-Mn-SiO-AL}$.

Такое разгорание похоже на хорошо известный процесс разгорания ЭД в случае порошкообразных конденсаторов. Оно говорит о том, что в пленке электролиминофора происходят медленные процессы накопления, вероятнее всего, происходит образование объемного заряда из ионизированных примесей, которые активно принимают участие в формировании волн яркости [2, 3].

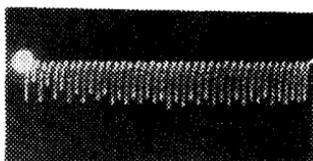


Рис. 8. Разгорание волн яркости толстых пленок ($d = 2,10$ мкм) структуры $\text{SnO}_2\text{-ZnS-Mn-SiO-AL}$.

Такое характерное разгорание волн яркости B_- наблюдается и в случае толстых пленок электролиминофора. При этом вторая волна яркости B_+ , которая появляется только в ЭД конденсаторах с толстым слоем электролиминофора, при включении возбуждающего поля сразу же достигает своего максимального значения (см. рис. 8).

Влияние расположения слоя изолятора
на разгорание волн яркости

Волны яркости структуры $\text{SnO}_2 - \text{SiO} - \text{ZnS} - \text{Al}$ имеют поведение обратное волнам яркости структуры $\text{SnO}_2 - \text{ZnS} - \text{SiO} - \text{Al}$. Основной волной яркости, которая появляется как в тонких, так и в толстых пленках, является V_+ , которая имеет большую интенсивность, чем V_- (см. рис. 9).

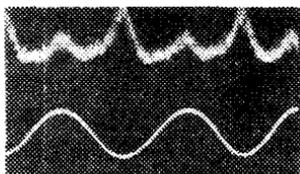


Рис. 9. Волны яркости структуры $\text{SnO}_2 - \text{SiO} - \text{ZnS} - \text{Mn} - \text{Al}$ ($d = 0,57$ мкм) при 53 в, 200 гц.

Кроме того, и разгорание V_+ и V_- в данном случае отличается от разгорания волн яркости структур $\text{SnO}_2 - \text{ZnS} - \text{SiO} - \text{Al}$. А именно: медленно разгорается в данном случае волна яркости V_+ , а волна яркости V_- приобретает сразу стационарное значение, что хорошо видно на рис. 10.

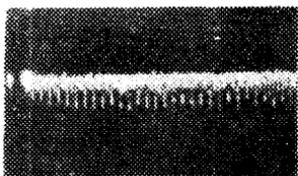


Рис. 10. Разгорание волн яркости структуры $\text{SnO}_2 - \text{SiO} - \text{ZnS} - \text{Mn} - \text{Al}$.

Далее были изучены волны яркости структур, электроды которых с обеих сторон изолированы от электролюминофора: $\text{SnO}_2 - \text{SiO} - \text{ZnS} - \text{SiO} - \text{Al}$. Оказывается, что в этом случае обе волны яркости как V_+ , так и V_- разгораются медленно. Сказанное иллюстрируется рисунком 11.

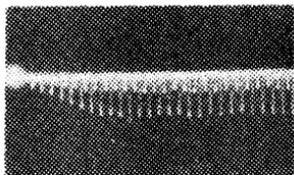


Рис. II. Разгорание волн яркости структуры $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZnS}\cdot\text{Mn-SiO-Al}$.

Обсуждение полученных результатов

Из вышеизложенных результатов основными являются закономерности разгорания волн яркости и изменение отношения их интенсивностей при изменении толщины слоя электролюминофора. Медленное разгорание волн яркости, по-видимому, объясняется образованием и накоплением объемного заряда в слое фосфора. Однако механизм образования объемного заряда в данном случае, по-видимому, отличается от того, который предложен в работе [3]. Против участия прозрачного электрода в образовании объемного заряда говорит факт, что изоляция обоих электродов от люминофора пленкой диэлектрика делает обе волны медленными.

Нам кажется, что описанные явления можно объяснить, если привлечь идею о косвенном, сенсбилизированном механизме возбуждения ионов Mn^{2+} . О возможности осуществления такого механизма возбуждения электролюминесценции тонких пленок $\text{ZnS}\cdot\text{Mn}$ указывалось также в работе [5]. Сами ионы Mn^{2+} по отношению к решетке ZnS нейтральны, вероятность их возбуждения прямыми ударами ускоренных электронов не очень высока. Эффективность действия поля должна существенно увеличиваться, если в люминофоре присутствуют центры, у которых эффективное сечение для столкновения с электроном больше, чем в случае Mn^{2+} и которые поэтому возбуждаются полем эффективнее, чем ионы Mn^{2+} . Передавая полученную от поля энергию при помощи резонансного механизма ионам Mn^{2+} , они тем самым увеличивают эффективность свечения в оранжевой полосе.

С учетом изложенного, процесс возбуждения свечения волн яркости тонких пленок люминофора в структуре

$\text{SnO}_2\text{-ZnS-SiO-Al}$ происходит следующим образом. В положительный полупериод возбуждения (+ на Al) происходит внедрение (инжекция или туннелирование) электронов в ZnS из SnO_2 и их перемещение в сторону алюминиевого электрода. Только в том случае, когда толщина слоя люминофора достаточно большая, электроны на своем пути ускоряются до таких энергий, что они способны возбудить (прямо или косвенно) ионы Mn^{2+} и появляется волна яркости. Критическая толщина хорошо совпадает со значением толщины пленки, при которой начинается увеличение электрической прочности пленок (см. [I, 6]) и при которой величина напряженности, необходимой для получения постоянного уровня свечения пленок, начинает с уменьшением толщины пленки увеличиваться [I, 7, 8]. Одновременно с переносом электронов в сторону Al в пленке ZnS начиная с проводящего электрода SnO_2 образуются и локализируются ионизированные состояния в объеме пленки и таким образом накапливается положительный объемный заряд. Переключение поля возвращает электроны в область положительного объемного заряда, появляется рекомбинация и за этим процессом следует резонансная передача энергии от центров рекомбинации к ионам Mn^{2+} .

В качестве центров, на которых локализуется положительный объемный заряд и на которых происходит рекомбинация, могут быть, например, голубые центры свечения ZnS , центры зеленого свечения ZnS-Cu или другие. Возможность резонансной передачи энергии фотовозбуждения от голубых центров ZnS к центрам Mn^{2+} подробно исследовалась и доказывалась уже в работе [9, 10]. Резонансные процессы передачи энергии в электролюминесценции обнаружены и исследованы и при использовании других активаторов [II].

В случае структуры $\text{SnO}_2\text{-SiO-ZnS-Al}$ вся картина возбуждения обратна: поставщиком электронов для ZnS является металлический электрод и объемный положительный заряд начинает образовываться при движении электронов в сторону SnO_2 . А в толстых пленках ZnS первая, не разгорающаяся серия волн яркости образуется при переносе попавших в ZnS извне электронов в сторону SnO_2 . В случае же структур $\text{SnO}_2\text{-SiO-ZnS-SiO-Al}$ в пленку ZnS с электродов электроны попасть не могут. Образование волн яркости и объемного заряда происходит за счет размножения немногочи-

сленных свободных электронов в объеме пленки и поэтому обе волны яркости разгораются медленно.

С уменьшением толщины пленки уменьшается вероятность процессов ионизации сенсibilизаторов и пространственный заряд в объеме не увеличивается до своего максимально возможного значения. Наблюдается резкое уменьшение яркости. Эти проблемы рассматриваются нами отдельно [8].

Вернемся еще раз к вопросу сдвига фаз между напряжением и волнами яркости. Основываясь на двойном механизме образования волн яркости рассмотренном выше, можно предположить, что максимум волн яркости, возникающей при возвращении электронов в пространственный положительный объемный заряд V_+ может не совпадать с максимумом приложенного напряжения. В этом случае должны проявляться те же закономерности, которые имеют место у порошковых ЭЛК, но с учетом конструктивных особенностей пленочных образцов (отсутствие влияния последовательно включенной емкости [12, 13]).

Максимум другой волны яркости, который возникает в результате непосредственного возбуждения ионов марганца, должен совпадать с максимумом напряжения, но если параллельно с этим механизмом имеет место и первый механизм, то сдвиг фаз будет значительно меньше, чем у первой волны яркости (см. рис. 3 в).

Наличием различных механизмов возбуждения объясняется и изменение соотношения пиков волн яркости при росте напряжения (см. таблицу I). Вышеописанные два механизма образования волн яркости тонких пленок явно имеют различную зависимость от напряжения.

Л и т е р а т у р а

1. Власенко Н.А., Яремко А.М. Опт. и спектр. 1965, 18, 467.
2. Вергунас Ф.И., Яшин Э.М., Колотков В.В., Данилова Н.Л. Изв. АН СССР, сер физич., 1966, 30, 612.
3. Вергунас Ф.И., Яшин Э.М., Гущин М.М. Электролюминесценция твердых тел, Киев, 1971, 194.
4. Тузова Т.П. Дипломная работа, Тарту, 1971.

5. Власенко Н.А., Зыньо С.А., Хомченко В.С. Укр.физич. журнал, 1968, 13, 1883.
6. Ребане К.-С.К., Ершова И. См. наст. сборник.
7. Васильченко В.П., Пийр К.Ю., Ребане К.-С.К. Электрولюминесценция многоактиваторных пленок. Доклад на конференции "Применение электрولюминесценции в народном хозяйстве", Черновцы, 1971.
8. Пийр К.Ю., Ребане К.-С.К. См. наст. сборник.
9. Осико В.В. Опт. и спектр. Сб. статей I. М.-Л., 1963, 249.
10. Рыскин А.И., Толстой Н.А. Опт. и спектр., I. М.-Л., 1963, 257.
11. Власенко Н.А., Гольцман Т.И. Материалы всесоюзной конференции "Применение электрولюминесценции в народном хозяйстве" (Тезисы докладов), Черновцы, 1971, 69.
12. Васильченко В.П., Канд. дисс. Тарту, 1968.
13. Васильченко В.П., Тальвисте Э.К. Изв. ВУЗ-ов, раздел физика, 1970, 11, 81.

THE BRIGHTNESS WAVES OF THE ELECTROLUMINESCENT
LAYER CAPACITORS

V. Vasilchenko, K. Piir, K.-S. Rebane

S u m m a r y

This investigation deals with the behavior of brightness waves of the structures $\text{SnO}_2\text{-ZnS-SiO-Al}$, $\text{SnO}_2\text{-SiO-ZnS-Al}$ and $\text{SnO}_2\text{-SiO-ZnS-SiO-Al}$. In the last structure the both brightness waves build up to the stabilized value in 5-6 periods (see fig.11). In the structures with isolating layer SnO brightness waves, which arise by injecting electrons into ZnS , do not take time for stabilization (see fig.9 and 10). Those brightness waves disappear when the thickness of the ZnS layer becomes less than 0,5 μm (see fig.2-5 and 7,8). Those experimental data are discussed on the basis of the idea of resonance energy transfer, impact ionisation and formation of trapped hole space charge in the layer.

О МЕХАНИЗМЕ СВЕЧЕНИЯ
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ
КОНДЕНСАТОРОВ

К.Д. Пийр, К.-С.К. Ребане

В работе изучена зависимость напряженности, необходимая для получения определенного уровня яркости электролюминесценции пленочных конденсаторов от толщины последних. Для фосфора $ZnS-Mn, Cl$ исследовано влияние добавочных примесей Cu, Ag, Au, Se и Eu на указанную зависимость. Наблюдаемые закономерности объясняются двумя механизмами возбуждения электролюминесценции пленок и присутствием этапа резонансной передачи энергии ионам Mn^{2+} , а также закономерностями рассеяния горячих электронов в электролюминесцирующих пленках.

Введение

Механизм свечения тонкопленочных электролюминесцентных конденсаторов уже в течение нескольких лет привлекает внимание исследователей. В ряде работ указывается, что в очень тонких электролюминесцирующих пленках появляются отклонения от закономерности свечения толстых пленок [1]. Однако неясно, объясняются ли эти отклонения включением в действие дополнительных механизмов рассеяния электронов в тонких пленках или изменением закономерностей образования объемного заряда, принимающего участие в формировании волны яркости электролюминесценции [2].

В тонкопленочных электролюминофорах часто применяют, наряду с основным активатором Mn , добавочные активаторы. Пока не совсем ясно, каково взаимодействие этих активаторов в процессе электролюминесценции. Некоторые исследователи [3] утверждают, что в процессе электролюминесценции осуществляется резонансное взаимодействие между этими активаторами и к такому же выводу пришли и мы в наших предыдущих работах [4]. Однако указано также, что в тонкопленочных электролюминофорах резонансные процессы отсутствуют и наблюдается только ударная ионизация активаторов горячими электронами [5].

Учитывая, что сечения захвата для взаимодействия с горячими электронами у различных дополнительных активаторов сильно отличаются, мы решили указанные выше проблемы исследовать на примере поведения электролюминесценции тонкопленочных $ZnS-Mn$ конденсаторов с разными дополнительными активаторами при изменении толщины пленок.

Объекты исследования. Методика.

Объекты исследования были изготовлены в виде структур $SnO_2-ZnS-SiO-Al$ обычным двухстадийным способом. Во время испарения ZnS и при его последовательном прогреве вакуум не был хуже, чем $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. Температура подложки во время испарения была $180^\circ C$, а дополнительный прогрев производился при $720^\circ C$ в течение 60 мин. Основным активатором вводили в шихту в виде водяного раствора. Концентрация Mn в шихте была $5 \cdot 10^{-3}$ г/г, а концентрация дополнительного активатора - 0,06 моль%. Учитывая результаты работы [7], можно предполагать, что в наших объектах концентрация активатора не отличается существенно от концентрации введенной в шихту примеси. Были изготовлены и исследованы конденсаторы со следующими пленками: $ZnS-Mn, Cl$; $ZnS-Mn, Cu, Cl$; $ZnS-Mn, Ag, Cl$; $ZnS-Mn, Au, Cl$; $ZnS-Mn, Ce, Cl$ и $ZnS-Mn, Eu, Cl$. Из каждого люминофора были изготовлены конденсаторы различной толщины, притом обязательно, по крайней мере, четыре конденсатора с одинаковыми толщинами.

Для всех изготовленных конденсаторов измерялись вольт-яркостные кривые в пределах изменения яркости на 5-6

порядков. Пример такой вольт-яркостной зависимости для некоторых пленок $ZnS-Mn, Ag, Cl$ приведен на рис. 1. Вольт-яркостные кривые измерены при комнатной температуре и частоте возбуждающего поля 5 кгц. Из семейств вольт-яркостных кривых построили равнояркостные кривые, т.е. зависимости напряженности, необходимые для достижения определенного уровня яркости свечения, от толщины электролюминесцирующего слоя. Для измерения яркости был использован фотоэлектрический фотометр с усилителем фототока вместе с ослабляющими фильтрами.

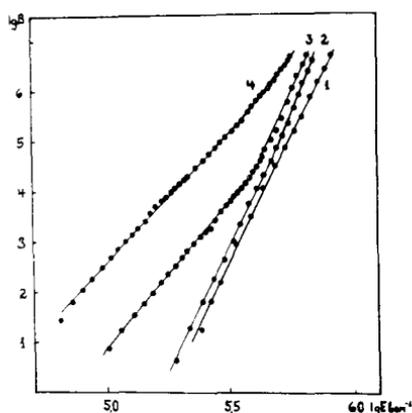


Рис. 1. Зависимость яркости электролюминесценции от напряженности поля при различных толщинах пленок $ZnS-Mn, Ag, Cl$; 1 - 0,41 мкм, 2 - 0,73 мкм, 3 - 1,56 мкм, 4 - 2,50 мкм.

Экспериментальные результаты

$ZnS-Mn, Cl$. Равнояркостные кривые конденсаторов с разными толщинами $ZnS-Mn, Cl$ для двух яркостей ($B = 10^2$ от. ед. и 10^5 от. ед.) приведены на рис. 2.

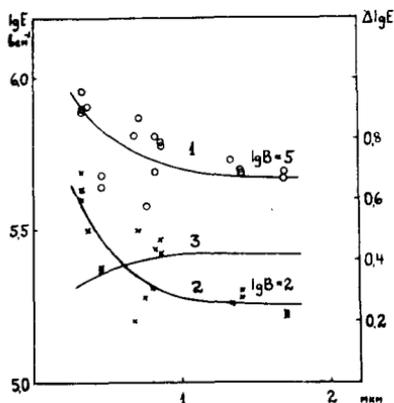


Рис. 2. Равнояркостные кривые $ZnS-Mn, Cl$ (1, 2); 3 - разность кривых 1 и 2.

С уменьшением толщины примерно до 1 мкм, напряженность необходимая для получения определенного уровня яркости, не изменяется, при дальнейшем уменьшении толщины слоя люминофора, напряженность, необходимая для получения этого же уровня яркости, резко увеличивается. Для более низких яркостей такой рост напряженности более резкий, чем для больших яркостей. Общий ход этих кривых напоминает ход кривых, полученных ранее Власенко [1] для пленок $ZnS-Mn$.

$ZnS-Mn, Ag, Cl$. Общая закономерность равнояркостных кривых $ZnS-Mn, Ag, Cl$ фосфоров такая же, как и в случае $ZnS-Mn, Cl$. Различие наблюдается в основном в толщине, при которой начинается увеличение напряженности, необходимой для получения данного уровня яркости (см. рис. 3). Кроме того, видно, что установленные уровни яркости при больших толщинах^I пленок в

^I Большими толщинами пленок мы в данной работе условно считаем те толщины, при которых равнояркостные кривые уже не зависят от толщины светящихся пленок.

случае $ZnS-Mn, Ag, Cl$ достигаются при более низких напряженностях чем в случае $ZnS-Mn, Cl$. При этом в случае $ZnS-Mn, Ag, Cl$ яркость растет с напряженностью приложенного поля быстрее, чем в случае $ZnS-Mn, Cl$.

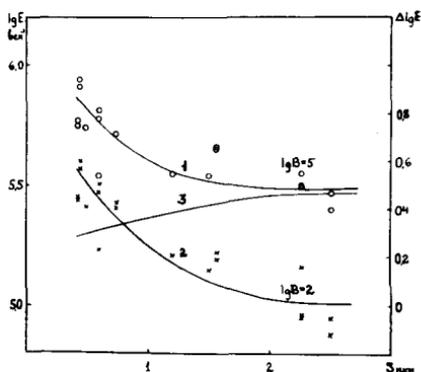


Рис. 3. Равнояркостные кривые $ZnS-Mn, Ag, Cl$ (1,2) 3 - разность кривых 1 и 2.

$ZnS-Mn, Cu, Cl$. Свойства этого пленочного электролюминофора исследовались во многих работах. На примере исследования равнояркостных кривых толстых пленок $ZnS-Mn, Cu, Cl$ хорошо демонстрируется отсутствие влияния толщины пленки на напряженность, необходимую для получения данного уровня яркости. В отличие от $ZnS-Mn, Cl$ рост равнояркостных кривых с уменьшением толщины пленок начинается при несколько более толстых пленках и происходит быстрее, как видно на рис. 4.

На том же рисунке видно, что зависимость яркости от напряженности у толстых пленок меньше, чем у остальных изученных нами пленок, однако с уменьшением толщины она увеличивается и становится более резкой, чем у остальных пленок (кривая 3 на рис. 4).

Спектры электролюминесценции всех изученных нами фосфоров в общих чертах совпадают, а это свидетельствует о том,

что основная доля актов испускания связана с ионом Mn^{2+} .

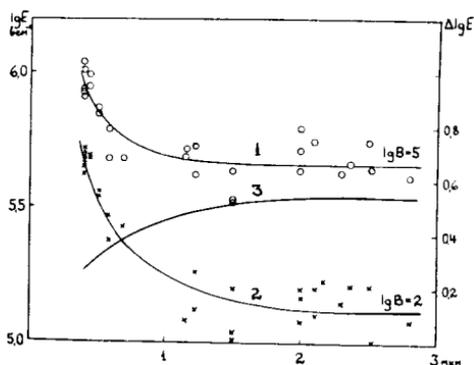


Рис. 4. Равнояркостные кривые $ZnS-Mn, Cu, Cl$ (1,2); 3 - разность кривых 1 и 2.

$ZnS-Mn, Au, Cl$. Этот фосфор отличается от остальных тем, что равнояркостные кривые у него достигают постоянного значения даже при толщине пленок в 3 мкм. (см.рис.5).

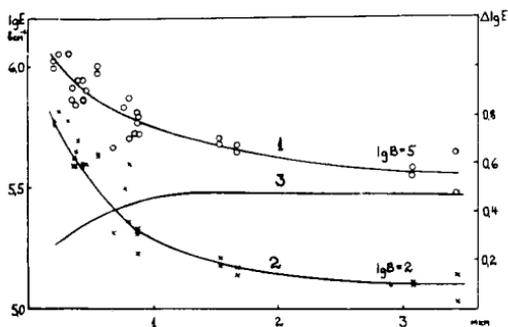


Рис. 5. Равнояркостные кривые $ZnS-Mn, Au, Cl$ (1,2); 3 - разность кривых 1 и 2.

Величина прироста напряженности, необходимой для получения тысячекратного прироста яркости увеличивается с толщиной пленки до 1 мкм, при дальнейшем увеличении толщины пленки она уже не изменяется. В остальном характер равнояркостных кривых пленок $ZnS-Mn$, Au , Cl не отличается от аналогичной зависимости других электролюминесцирующих пленок.

$ZnS-Mn, Eu, Cl$ и $ZnS-Mn, Ce, Cl$. Активаторы Eu и Ce по своей природе отличаются от активаторов Cu , Ag и Au в ZnS . Как в случае последних, так и в случае редкоземельных дополнительных активаторов спектр испускания определяется ионом Mn^{2+} . Равнояркостные кривые изменяются под действием Eu сильнее, чем под действием Ce (см. рис. 6 и 7).

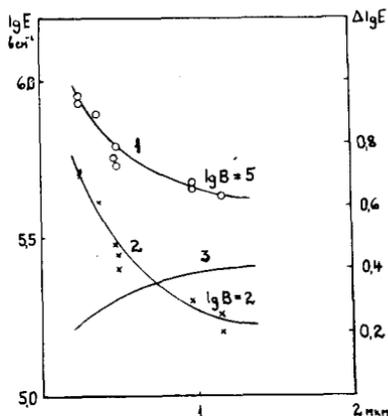


Рис. 6. Равнояркостные кривые $ZnS-Mn, Ce, Cl$ (1, 2); 3 - разность кривых 1 и 2.

В общем действие Eu по своему характеру близко к действию Ag . В отличие от фосфоров, содержащих только Mn зависимость равнояркостных кривых от толщины d появляется при $d \leq 2$ мкм, а уровень яркости 100 от.ед. достигается при напряженности 10^5 в/см, что в несколько раз

меньше, чем требуется для достижения той же яркости в случае $ZnS-Mn$. В области толстых пленок, для которых $d \geq 2$ мкм для получения тысячекратного прироста яркости требуется примерно такой же прирост напряженности, как у $ZnS-Mn, Cu, Cl$. Однако в случае тонких пленок соответствующий прирост напряженности у $ZnS-Mn, Eu, Cl$ меньше, чем у $ZnS-Mn, Cl$ и сравним с приростом, наблюдаемым у $ZnS-Mn, Cu, Cl$.

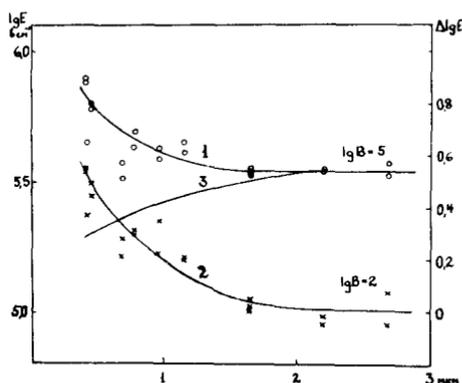


Рис. 7. Равнояркостные кривые $ZnS-Mn, Eu, Cl$ (1, 2); 3 - разность кривых 1 и 2.

Зависимость фотолуминесценции изучаемых пленок от их толщины

Для пленок $ZnS-Mn, Eu, Cl$ была измерена величина фотолуминесценции, возбуждаемая излучением ртутной лампы с $\lambda_0 = 365$ нм в зависимости от толщины пленки. Полученные результаты приведены на рис. 8.

Видно, что интенсивность фотолуминесценции постоянно растет с толщиной пленки. При толщинах $d \geq 1$ мкм этот рост пропорционален толщине пленки, при $d < 1$ мкм интенсивность фотолуминесценции растет с толщиной быстрее, чем линейно.

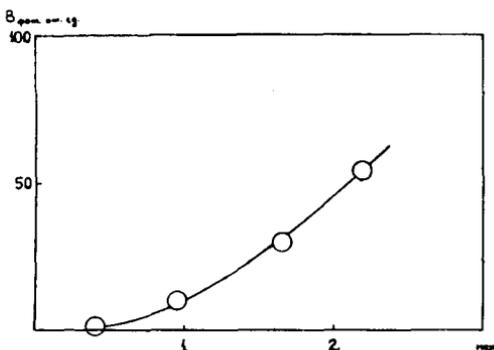


Рис. 8. Зависимость яркости фотолуминесценции пленок $ZnS-Mn$, Eu , Cd от их толщины.

Обсуждение результатов

Из приведенных результатов в первую очередь обращаем внимание на различные закономерности изменения фотолуминесценции и электролюминесценции с толщиной пленки. В случае фотолуминесценции при толщинах пленки $d > d_{кр}^{\phi}$, где $d_{кр}^{\phi}$ - критическая толщина пленки, интенсивности определяется явно следующим выражением

$$B^{\phi} = A q c d$$

Здесь q - выход, c - концентрация активатора, а A - постоянная, которая зависит в некоторой мере от коэффициента поглощения и отражения. При $d < d_{кр}^{\phi}$ очевидно существенными становятся уже поверхностные эффекты [8], в особенности поверхностная безызлучательная рекомбинация и суммарный выход q начинает уменьшаться. В результате, при $d < d_{кр}^{\phi}$ B^{ϕ} растет с d сверхлинейно.

В случае электролюминесценции также существует критическая толщина $d_{кр}^э$. При $d < d_{кр}^э$, при неизменной напряженности поля яркость электролюминесценции резко падает с толщиной, а при $d > d_{кр}^э$ - остается постоянной. Из последнего факта, по-видимому, можно сделать вывод, что основные процессы электролюминесценции пленок развиваются в ограниченном пространстве и определяются им. Это пространство, по-видимому, связано с объемным зарядом (см. [9]). Величина объемного заряда определяется концентрацией активирующих примесей и, по-видимому, этим объясняются различные значения $d_{кр}^э$ в случае разных примесей.

Быстрый рост равнояркостных кривых с уменьшением толщины объясняется, наверное, следующим образом. Обратим внимание на рис. I. Там четко проявляется одна из закономерностей свечения пленочных конденсаторов, которая заключается в том, что свечение толстых пленок растет с напряженностью поля много медленнее, чем в случае тонких пленок. В предыдущей работе [9] мы показали, что механизм свечения толстых пленок связан с образованием объемного заряда. Однако, если $d < d_{кр}^э$, то этот механизм выключается и начинает доминировать другой механизм, который в основном определяется непосредственно инжекцией носителей из проводящего, изолированного от люминофора электрода. Конечно, в случае тонких пленок примерно при таких же толщинах, при которых появляется уменьшение области объемного заряда, наблюдается также существенное изменение механизма рассеяния электронов [I, 9], что обуславливает повышение напряженности, требуемой для ускорения электронов до энергии необходимых для ионизации центров свечения.

Действие разных активаторов проявляется в различии $d_{кр}^э$, что мы связываем с закономерностями образования объемного заряда и, во-вторых, в различной яркости толстых пленок при одной и той же приложенной напряженности. Из приведенных экспериментальных данных видно, что наиболее благоприятное влияние для увеличения яркости оказывает дополнительные активаторы Ag и Eu . По сравнению с фосфором, активированным только Mn в пленках этими дополнительными активаторами, условный уровень яркости $\nu_g B = 2$ достигается

три напряженностях в 3-4 раза ниже. Последнее обстоятельство мы объясняем, исходя из представления о резонансном механизме передачи энергии от дополнительного активатора к основному - иону Mn^{2+} . В пленках с дополнительными активаторами могут быть две причины, вызывающие увеличение яркости электролюминесценции. Во-первых, в случае дополнительных активаторов их концентрация явно больше, чем в случае $ZnS-Mn$, где в роли добавочного активатора выступают центры самоактивированной голубой люминесценции. Во-вторых, вероятности передачи энергии от дополнительного к основному активатору также могут отличаться в случае применения различных дополнительных активаторов. Следует также отметить, что в случае различных дополнительных активаторов их сечения столкновения с горячими электронами могут существенно различаться. Однако эти вопросы следует в дальнейшем исследовать отдельно.

Л и т е р а т у р а

1. Н.А. Власенко, А.М. Яремко. Опт и спектр., 1965, 18, 467.
2. Ч.И. Вергунас, Е.М. Яшин. Изв. высш.учебн. заведений. "Физика", 1969, 12, 90.
3. N.A. Vlasenko, S.A. Zynio. Phys. stat. sol., 1967, 20, 311.
4. Н.А. Власенко, Т.И. Голынная. Труды IV Сессии по электролюминесценции, Черновцы, 1971, Наукова думка, Киев, 1972.
5. Н.А. Власенко, С.А. Зыньо, В.С. Хомченко. International Conference on Luminescence, Budapest, 1966; Preprints, Vol. 10, p.120.
6. Y.S. Chen, I.C. Burgicl, D. Kahug. J. Electrochem, Soc., 1970, 117, nr.6, 794.
7. Sakamoto Hitoshi. J. Electrochem, Soc., 1967, 114, 7, 725.
8. Ф.Ф. Волькенштейн, Г.П. Пека. Электролюминесцирующие пленки, Тарту, 1972, 88.

9. В.П. Васильченко, К.Ю. Пийр, К.-С.К. Ребане. Труды
IV Сессии по электролюминесценции, Черновцы, 1971,
Наукова думка, Киев, 1972.
10. В.П. Васильченко, К.Ю. Пийр, К.-С.К. Ребане. См. настоя-
щий сборник.
11. К.-С.К. Ребане, И. Ершова. См. настоящий сборник.

ON THE MECHANISM OF THE BRIGHTNESS
OF THE ELECTROLUMINESCENT CAPACITORS OF THIN FILMS

K. Piir, K.-S. Rebane

S u m m a r y

The dependence of the field strength which is necessary for keeping the definite brightness range of the thickness of films and the influence of the coactivators Cu, Ag, Au, Ce, Eu, upon it in the case of the phosphor ZnS-Mn are investigated. These dependences are explained by two excitation mechanisms of the electroluminescence of films and by the fact that the resonance transition energy to Mn^{2+} and the dissipation of hot electrons in the thin films takes place.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnS

И. Ершова, К.-С. Ребане

Показано, что электрическая прочность пленок ZnS уменьшается с увеличением толщины пленки, а начиная с толщины 0,7–1,0 мкм остается неизменной. Предполагается, что эта закономерность определяется рассеянием и рекомбинацией облака подвижных электронов на поверхности кристалла.

Легированные тонкие пленки сульфида цинка широко применяются при изготовлении электрolumинесцирующих конденсаторов, работающих в предпробойном режиме. Однако работы по их электрической прочности почти отсутствуют [1, 2]. Поэтому представляет большой интерес выяснение зависимости напряженности пробоя этих пленок от толщины и условий приготовления.

Для проведения таких исследований нами были изготовлены методом испарения в вакууме 10^{-4} мм рт.ст. конденсаторы типа $Cu-ZnS-Al$ на стеклянной подложке. Конденсаторы были изготовлены или только из чистого сульфида цинка (марки "чистый для люминофоров") или из сульфида цинка, предварительно легированного 10^2 г/г медью. Медь была введена в исходный испаряемый сульфид цинка в виде $CuCl$. В случае пленок $ZnS-Cu$ исследовалось отдельно действие дополнительного прогрева полученных пленок в вакууме 10^{-3} мм рт.ст. при $200^{\circ}C$ в течение 30 мин. Величина пробивного напряжения была измерена при помощи переменного поля с частотой 50 гц.

Результаты исследования электрической прочности трех типичных серий пленок сульфида цинка представлены на рисунке. Видно, что зависимость величины пробивной напряженности поля $E_{пр}$ при малых толщинах d вплоть до 0,5–0,7 мкм уменьшается по закону

$$E_{пр} = E_0 e^{-\delta d},$$

где δ и E_0 постоянные. При толщинах пленки $d \geq 1,0$ мкм, величина $E_{пр}$ уже не изменяется и становится характерной величиной вещества. Постоянная $E_0 = E_{пр} (d = 0)$ близка 10^8 в/см. Это показывает, что в тонких пленках пробой может осуществляться и при помощи туннельного механизма, в особенности, если учитывать, что при таких напряженностях поля должен появиться сильный эффект Франца-Келдыша. В области, где электрическая прочность пленок уменьшается с толщиной, существенная разница в поведении между легированными и нелегированными пленками не обнаруживалась.

Сопоставление проведенных в данной работе результатов с изложенными в работах [3, 4] материалами показывает, что критической величиной как для электролюминесценции, так и для электрической прочности является толщина $d_{кр} \approx 0,7-1,0$ мкм. В случае электролюминесценции наблюдаемые эффекты были объяснены предположением о сокращении размеров объемного заряда и изменением механизма рассеяния электронов при уменьшении толщины пленки. Можно предполагать, что сходные явления развиваются и в случае пробоя пленок. С уменьшением толщины пленок роль поверхности как трансформатора электронной энергии в колебательную постоянно увеличивается. С другой стороны, рассеяние электронов на поверхности приводит и к уменьшению положительного облака объемного заряда, что в свою очередь увеличивает электрическую прочность пленок.

Увеличение электрической прочности при введении в пленку примесей (кривая I на рисунке) объясняется, очевидно, появлением дополнительных источников рассеяния электронов. Прокаливание пленок, наоборот, залечивает дефекты и таким образом, увеличивая подвижность электронов, умень-

дает прочность тонких пленок. Существенно более высокая электрическая прочность пленок $ZnS-Mn$ [1] (кривая на рисунке может быть обусловлена тем, что в указанной работе пробой исследовался в высокочастотном поле.

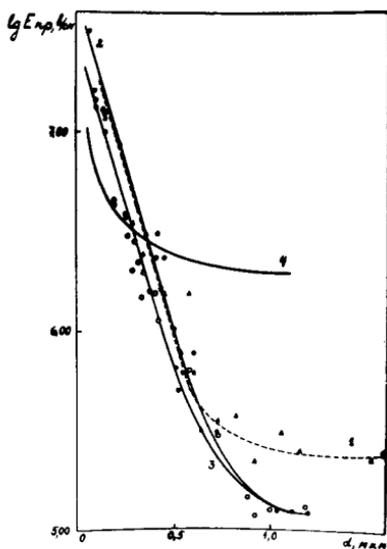


Рис. 1. Зависимость напряженности пробоя пленок $ZnS-Cu$ (1), ZnS (2), $ZnS-Cu$, прокаленной при $200^{\circ}C$ (3) и $ZnS-Mn$ (4), от их толщины.

Л и т е р а т у р а

1. Н.А. Власенко, А.М. Яремко. Оптика и спектроскопия, 1965, 18, 467.
2. Н.Л. Чопра. Электрические явления в тонких пленках. Изд. "Мир", М., 1972.
3. В.П. Васильченко, К.Ю. Пийр, К.-С.К. Ребане. Тот же сборник.
4. К.Ю. Пийр, К.-С.К. Ребане. Тот же сборник.

THE INVESTIGATION OF THE BREAKDOWN VOLTAGE OF THIN ZnS LAYERS

I. Ershova, K.-S. Rebane

S u m m a r y

This short note describes the results of investigation of the dependence of the breakdown voltage in the case of undoped and Cu-doped ZnS layers deposited in vacuum of the thickness of these layers. The breakdown voltage increases exponentially by deminishing of thickness of layers when it is less than 0,7-1,0 mkm and remains unchanged when the thickness is more than 1,0 mkm (see figure).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ

Л.Д. Мативен, Э.К. Тальviste

Экспериментально определена диэлектрическая проницаемость цинк-сульфидных электролюминофоров "методом погружения". Найдено, что электролюминофоры разного спектра свечения обладают различными диэлектрическими проницаемостями.

При количественном расчете характеристик электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК) по теории гетерогенных диэлектриков [1-5] необходимо знать относительную диэлектрическую проницаемость электролюминофора. Последняя величина, однако, до сих пор непосредственно не определялась и авторы работ, выполняя расчеты, например для ЭЛК с электролюминофорами на основе сульфида цинка, присваивают диэлектрической проницаемости различных люминофоров значения от 7,9 (определенного для чистого сульфида цинка [6]) до 20. Это, конечно, сказывается на достоверности результатов. Поэтому определение относительной диэлектрической проницаемости порошковых электролюминофоров на основе сульфида цинка, как основных в электролюминесцентной технике, представляется необходимым.

Одна из возможностей такого определения указывается самой теорией гетерогенных диэлектриков. Это - вычисление диэлектрической проницаемости одной из компонент по известным диэлектрическим проницаемостям смеси и другого диэлектрика (твердое вещество или газ, в частности, воздух в так называемых "конденсаторах без диэлектрика"), который запол-

няет промежутки между частицами порошка в измерительном конденсаторе. Однако, ввиду того, что зерна электролюминофора имеют неправильную форму, точность определения ϵ по этому методу невелика (см. например, [7]).

Второй метод основан на измерении изменения диэлектрической проницаемости после внесения исследуемого порошка в ряд смесей жидкостей с известными диэлектрическими проницаемостями до достижения равенства проницаемости порошка и жидкости, в которую он погружен (метод погружения) [8]. Метод погружения в принципе точен, так как при равенстве диэлектрических проницаемостей порошка и смеси жидкостей (называемой в том случае изодиэлектрической смесью с данным порошком) в конденсаторе не происходит преломления силовых линий электрического поля и форма частиц порошка не влияет на результат. Метод погружения удобен для достижения изодиэлектрической точки, так как плавное изменение диэлектрической проницаемости бинарных смесей жидкостей достигается простым и точно контролируемым изменением процентного состава компонент в бинарной смеси. Для этого необходимы жидкости, диэлектрические проницаемости которых ϵ_1 и ϵ_2 удовлетворяют соотношению $\epsilon_1 < \epsilon_n < \epsilon_2$, где ϵ_n - диэлектрическая проницаемость исследуемого порошка. Применяемые жидкости должны иметь малые диэлектрические потери, желательно, чтобы их ϵ мало зависела от частоты. Кроме того, жидкости должны быть химически стойкими, легко очищаться и образовывать однородные бинарные смеси во всем интервале процентного состава без каких-либо химических взаимодействий как между собой, так и с порошком и с электродами измерительной ячейки.

Мы применили смеси жидкостей циклогексан-ацетон и бензол-ацетон. Эти жидкости подобраны из числа наиболее рекомендуемых для подобных измерений [8]. При 20°C они обладают следующими значениями диэлектрической проницаемости: циклогексан - 2,0228, бензол - 2,2825, ацетон - 21,40. Эти значения действительны для хорошо обезвоженных веществ достаточной чистоты (не хуже "чда"). Циклогексан марки "хч" и бензол марки "чда" предварительно обезвоживались путем пропускания жидкости через хроматографическую колонну, заполненную окисью алюминия (длина колонны 30 см, диаметр 2 см). Первые несколько мл жидкости сбрасывались, остальные исполь-

зовались для измерения. Ацетон марки "чда" сушился хлористым кальцием.

Конструкция измерительной ячейки изображена на рис. 1.

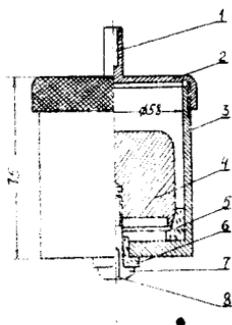


Рис. 1. Конструкция измерительной ячейки. 1,8 — отверстия для контактных проводов, 2 — крышка ячейки, 3 — корпус, 4 — внутренний электрод, 5,6 — изолирующие уплотнения, 7 — соединяющий винт.

Ячейка представляет собой цилиндрический конденсатор, электроды которого изготовлены из латуни. Изолирующие прокладки — уплотнения 5 и 6 изготовлены из фторопласта. Прокладка 6 плотно заполняет часть межэлектродного пространства. Это сделано для того, чтобы осевший порошок ZnS -люминофора не попался в крайнее поле конденсатора. Были испытаны конденсаторы с различным межэлектродным расстоянием. Наиболее удобным при измерениях оказалось расстояние в 5 мм.

Измерение емкости ячейки с различными смесями мы проводили стандартными измерителями добротности типов $E9-4$, $Testa VM271$ и $I033$ (производство ГДР). Эти приборы имеют приблизительно одинаковые измерительные возможности и точности.

Наиболее подходящий для измерений частотный диапазон находится в области выше нескольких сот килоггерц. На более низких частотах падает точность измерения из-за быстрого увеличения диэлектрических потерь. Поэтому не представлялось пока возможным выполнить измерения на рабочих частотах ЭЛК (в диапазоне звуковых частот) и измерения проводились на частоте 1,4 Мгц.

Измерения проведены нами двумя методами, принцип которых описан в [8].

В первом методе измерительная ячейка заполняется смесью жидкостей известного процентного состава. После отсчета емкости ячейки в смесь жидкостей вносят определенное количество порошка. Если диэлектрические проницаемости жидкости и порошка не равны, то после внесения порошка прибор дает новое показание большее или меньшее первого. По разности отсчетов можно сделать вывод о требуемом составе новой смеси для приближения его проницаемости к искомой проницаемости порошка. Процедура продолжается до момента изменения знака в разности двух отсчетов: до и после внесения порошка в данную смесь. Результаты представляются графиком типа приведенного на рис. 2. Точке пересечения, экспериментально определенной линии с осью абсцисс, соответствует состав жидкостей, диэлектрическая проницаемость которого равна проницаемости порошка. Видно, что в данном примере изодиэлектрическая точка с люминофором ЭЛ-580 достигается при смеси, содержащей 72,2% ацетона в бензоле. Для получения искомого результата необходимо иметь еще калибровочную кривую в виде зависимости: ΔC смеси жидкостей — ее процентный состав.

ΔC смесей рассчитывался по формуле геометрической емкости цилиндрического конденсатора C . Размеры ячейки известны, а емкость C определялась как разность измеренной емкости C_1 , ячейки с данной смесью и паразитной емкости измерительного устройства C_0 . Последняя определялась по измерениям емкости ячейки, заполненной чистыми жидкостями (ацетон, циклогексан, толуол). Оказалось, что превышение измерительной емкости ячейки по сравнению с рассчитанной по табличным значениям диэлектрической проницаемости данной жидкости составляет каждый раз одну и ту же величину, что и принималась в качестве значения C_0 .

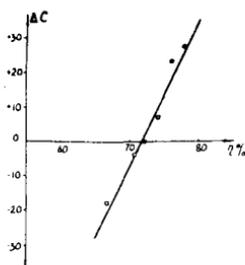


Рис. 2. Зависимость разности емкостей ячейки без порошка (электролюминофор ЭЛ-580) и с порошком от процентного состава ацетона в смеси с бензолом.

Второй метод определения диэлектрической проницаемости порошковых люминофоров заключается в сравнении описанной калибровочной кривой, с подобной кривой, которая снята для тех же бинарных смесей, что и калибровочная кривая, но с добавкой фиксированной навески исследуемого порошка. Пример графического представления результатов приведен на рис. 3. При объеме межэлектродного пространства в 15 мл в ячейку вводилось 2,5 г электролюминофора. Диэлектрическая проницаемость порошка отсчитывается как ордината точки пересечения калибровочной линии 1 (рис. 3) и линии 2, заснятой для смесей с добавкой порошка.

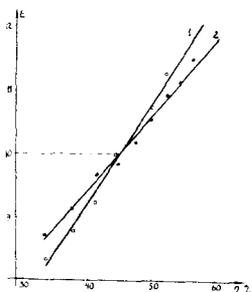


Рис. 3. Определение диэлектрической проницаемости электролюминофора методом сравнения с калибровочной линией. 1 - калибровочная линия смеси ацетон-циклогексан, 2 - линия для смеси тех же жидкостей с порошком электролюминофора ЭЛ-514.

Оба метода дают близкие значения для диэлектрической проницаемости данного порошка.

Результаты измерений приведены в таблице.

Таблица

Электролюминофор	Цвет свечения люминофора	Состав жидкости сравнения	Относительная диэлектрическая проницаемость
510 М	зеленый	циклогексан-ацетон	9,94
510 М	зеленый	бензол-ацетон	9,5
М-514	зеленый	циклогексан-ацетон	10,0
515	зеленый	циклогексан-ацетон	10,06
455	синий	циклогексан-ацетон	12,3
580	желтый	бензол-ацетон	16,2
580	желтый	циклогексан-ацетон	16,8

Оказывается, что люминофоры зеленого свечения разных технологий изготовления имеют очень близкие между собой значения диэлектрической проницаемости, которые можно принять равными $\epsilon_{\text{зел}} = 10$. Люминофоры синего свечения (отличающиеся от "зеленых" содержанием меди) имеют повышенную диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{\text{син.}} = 12,3$. Люминофор же желтого свечения (сульфид цинка, активированный марганцем) обладает наибольшей диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{жел.}} = 16,5$, почти в два раза превышающую проницаемость чистого сульфида цинка. Это несколько неожиданно, так как по granulометрическому составу и по диэлектрическим потерям эти люминофоры почти не отличаются друг от друга, а в остальных отношениях условия измерения для всех люминофоров были вполне одинаковы. Придется предположить, что различие в диэлектрической проницаемости связано с составом люминофора. Если это так, то можно надеяться, что более детальные измерения диэлектрической проницаемости электролюминофоров могут служить одним из методов анализа их состава и структуры. В связи с этим следует иметь ввиду, что электролюминофоры — это сложные структурные образования. Весьма вероятно, что повышенные значения диэлектрической проницаемости электролюминофоров связаны не с высокой поляризуемостью точечных дефектов, образовавшихся в люминофоре при введении примесей, а наличием двухфазной структуры этих люминофоров (см. например, [9]).

Во-вторых, не совсем ясна роль сильно поляризованных слоев на границе раздела твердой и жидкой фазы, тем более, что при измерениях необходимы сильнополярные жидкости с высоким ϵ . Все же трудно предполагать, что только одни условия на границе раздела ответственны за столь значительные изменения ϵ , как, например, оказалось у люминофоров желтого свечения по сравнению с "зелеными".

Для решения этих сложных вопросов необходимы дальнейшие измерения по усовершенствованной методике. Необходима конструкция ячейки, которая исключала бы осаждение порошка, так как возможно образование сквозных мостиков в конденсаторе и попадание порошка в краевое поле конденсатора. Необходимо более чувствительный индикатор емкости, способный работать в условиях повышенных диэлектрических потерь на

низких частотах, например, типа трансформаторного измерительного моста [10] . При этом ячейку следует термостатировать.

Таким образом мы приходим к выводу, что метод погружения для определения диэлектрической проницаемости перспективен применительно к электролюминофорам, которые проявляют значительные изменения диэлектрической проницаемости в зависимости от состава.

Л и т е р а т у р а

1. S. Roberts. J. Opt. Soc. Amer., 1952, 42, 850.
2. G.P. Katona. J. Electrochem. Soc., 1962, 109, 695.
3. T. Matsuo. Oyō Buturi, 1962, 31, 702.
4. J. Tanaka, D. Berg. J. Electrochem. Soc., 1963, 110, 580.
5. В.Е. Солодкин, Э.К. Тальвисте. Изв. вузов СССР, Физика, 1968, № 1, 139.
6. Е.М. Воронкова и др. Оптические материалы для инфракрасной техники. "Наука", М., 1965.
7. В. Браун. Диэлектрики. ИИЛ, М., 1961., § 53.
8. Ф. Эме. Диэлектрические измерения. "Химия", М., 1967.
9. Ф.М. Пекерман, Е.И. Кочугова, И.М. Гуревич. В сб. Химия и технология люминофоров, "Химия", М.-Л., 1966, вып. 53, стр. 35.
10. Ф.Б. Гриневич и др. Трансформаторные измерительные мосты. "Энергия", М., 1970.

DETERMINATION OF DIELECTRIC PERMEABILITY
OF ELECTROLUMINOPHORES

L. Matisen, E. Talviste

S u m m a r y

In the present paper dielectric permeability of zinc-sulphide electroluminophores is determined, using the method of immersion. It has been found that electroluminophores of different emission spectra possess different dielectric permeability. In Electroluminophores of green luminous $\epsilon_{gr} = 10$, of blue luminous $\epsilon_{bl} = 12,3$ and of yellow one $\epsilon_{yel} = 16,5$.

К ВОПРОСУ О СТАРЕНИИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

Н.П. Социн

На основании физико-химических представлений о механизме старения ЭЛК получены аналитические зависимости, связывающие время спада яркости и относительную величину падения с константой скорости, формальным порядком процесса старения, величиной начальной яркости и параметрами возбуждающего напряжения. Приведены экспериментальные результаты, согласующиеся с расчетными данными.

Развитие оптико-электронных систем отображения информации, основными компонентами которых являются электролюминесцентные излучатели и полупроводниковые фотоприемники, поставило на повестку дня совершенствование параметров элементов этих устройств с целью увеличения срока их эксплуатации. К числу нерешенных конкретных проблем здесь может быть отнесена задача прогнозирования стабильности электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК), на важность решения которой указывается в большинстве экспериментальных и прикладных работ [1-8].

Одним из возможных путей подхода к этой задаче является использование методов формальной химической кинетики. Основанием для этого служит многообразие химических процессов, происходящих в ЭЛК при длительной эксплуатации. Эти процессы состоят в электрохимическом разрушении фазы Cu_2S находящейся в контакте с электроотрицательным зерном из сульфида цинка, электролитическом разложении продуктов и их миграционном разделении и осаждении в различных

областях ЭЛК. Наличие в объеме органической связки активирующих электрохимические процессы присадок (группы - SN ионы хлора и т.д.) интенсифицируют спад яркости как в результате разрушения самого зерна электролюминофора, так и вследствие эффектов увеличения оптической плотности ЭЛ-слоя [9, 10].

Используя аналогию между яркостью свечения ЭЛК B и концентрацией реагирующего вещества C можно написать дифференциальное уравнение процесса старения ЭЛК

$$-\frac{dB}{dt} = KB^n, \quad (1)$$

где K - константа спада яркости;

n - формальный порядок процесса старения.

Вводя понятие "формальный порядок старения" n предполагаем в соответствии с нашими представлениями о природе старения, что кинетические закономерности процесса старения тождественны кинетике химической реакции того же порядка. Интегрирование (1) для случая $n = 1, 2, 3$ приводит к уравнениям:

$$t = \frac{2,303}{K} \lg \frac{B_0}{B} \quad \text{для } n = 1 \quad (2)$$

$$t = \frac{1}{(n-1)KB_0^{n-1}} \left[\left(\frac{B_0}{B} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad \text{для } n > 1 \quad (3)$$

В работе [3] уравнение (1) было получено только для $n = 2$, что, как будет показано ниже, не всегда достаточно. Интересующее нас время спада определенной доли начальной яркости (t_α) может быть получено из уравнений (2) и (3):

$$t_\alpha = \frac{1}{K} \ln \frac{1}{1-\alpha} \quad (4) - \text{процессы старения первого порядка;}$$

$$t_{\alpha} = \frac{1}{(1-\alpha)KB_0}$$

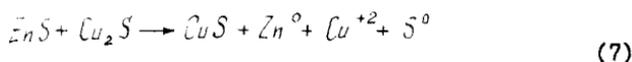
(5) - процессы старения второго порядка;

$$t_{\alpha} = \frac{\alpha(2-\alpha)}{2KB_0^2(1-\alpha)}$$

(6) - процессы старения третьего порядка.

Формальный порядок процесса старения определяется преобладающим на данном этапе времени механизмом, приводящим к падению яркости ЭЛК (шунтирование зерна электролюминофора или его активных областей монопроводящей средой, электрохимическое окисление проводящей фазы электролюминофора, окрашивание объемной фазы ЭЛК продуктами электролитического разложения). На основании исследований, изложенных в работе [II], формальный порядок старения равен единице для негерметизированных ЭЛК, в которых происходит диффузия воды и растворенных в ней ионов к поверхности зерен люминофора. В соответствии с законом Фика диффузионные процессы линейно зависят от времени протекания, что и определяет первый формальный порядок процесса.

Герметизированные ЭЛК имеют порядок старения, близкий ко второму, что указывает на бимолекулярный характер, электрохимического процесса разрушения материала люминофора по реакции



Цинксulfидные электролюминофоры, активированные Mn, имеют порядок старения равный трем.

Для определения формального порядка процесса старения могут быть использованы различные приемы, одним из которых является графическая линеаризация экспериментальных данных в координатах $\lg \frac{B_0}{B} - t$, $\frac{1}{B} - t$, $\frac{1}{B^2} - t$.

Спряжение в одной из приведенных систем координат указывает соответственно на первый, второй или третий порядок процесса старения. По угловому коэффициенту прямой определяется константа скорости процесса старения. Для точного определения величины константы и формального порядка старения достаточно провести эксперимент по спаду яркости на $1/5$ или $1/4$ от начальной величины, после чего на основании рассчитанных значений прогнозируется величина остаточной яркости в соответствии с уравнениями (4) - (6).

Таблица I

Сравнение экспериментальных и расчетных данных по старению электролюминофора $ZnS \cdot Cu \cdot Mn$

Начальная яркость В в 40 нит	Время превращения, цикл 10^{-8} , доли начальной яркости				
	0,25	0,33	0,5	0,75	0,99
Расчет	2,4	3,2	10	45,5	31,00
Эксперимент	2	2,9	10	45,0	-

В качестве примера подобного прогнозирования в табл. I сопоставлены расчетные и экспериментальные данные по стабильности электролюминофора ЭЛ-580 [5] в циклах действующего переменного напряжения (константа старения по определению равна $1,2 \cdot 10^{-12}$ нит $^{-2}$ цикл $^{-1}$; формальный порядок старения - третий).

Небольшое расхождение между расчетом и экспериментом на начальных стадиях старения вызвано, по-видимому, протеканием некоторых обратимых процессов, приводящих к временной стабилизации яркости [11].

Экспериментальные данные по старению сублимированных ЭЛК [6] показывают на протекание старения второго формального порядка с константой $K = 1200$ нит $^{-1}$ час $^{-1}$, что

может быть проверено по графику на рис. 1, на котором показана зависимость времени полуспада от величины начальной яркости. По тангенсу угла наклона прямой, по уравнению $n = -\text{tg } \alpha + 1$ определяют, что формальный порядок старения равен двум.

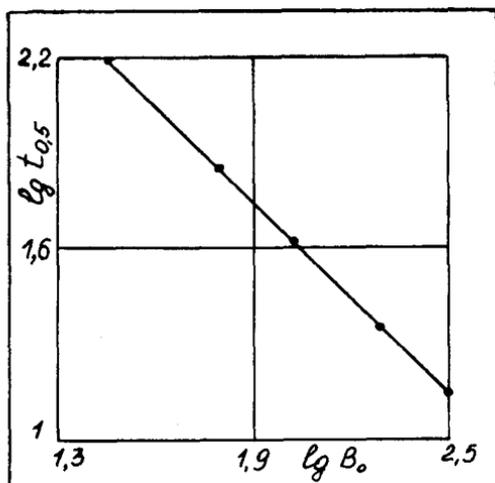


Рис. 1

Ниже приведено сопоставление экспериментальных и расчетных данных старения при различных уровнях начальной яркости свечения ЭЛК.

Удовлетворительное совпадение расчета в двух показанных примерах с опубликованными ранее экспериментальными результатами позволяет проводить подобное определение для различных данных без затраты значительного количества времени.

Анализ выражений (4) - (6) позволяет сделать ряд выводов относительно зависимости времени старения от параметров возбуждения. Подставляя в уравнение (5) аналитическую зависимость свечения ЭЛК от амплитуды возбуждающего напря-

жения, получаем, что для времени полуспада яркости свечения характерна экспотенциальная зависимость от отношения $\frac{b}{\sqrt{U}}$ в случае процессов старения второго порядка:

$$t_{0,5} = \frac{1}{K A_0 e^{-\frac{b}{\sqrt{U}}}}, \quad \text{где}$$

A_0 и b - константы амплитудно-яркостной характеристики свечения ЭЛК.

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и расчетных данных по старению сублимированных ЭЛК

Время превращения, час, доли началь- ной яркости	0,25	0,33	0,5	0,75	0,99	
Расчет	4	6	12	36	1180	Начальн. яркость $B_0=100\text{нт}$
Эксперимент	3,5	6	12	34	-	
Расчет	1,33	2	4	12	400	Начальн. яркость $B_0=300\text{нт}$
Эксперимент	1	1,85	4	11	-	

Так как в уравнение (4) входит логарифм отношения начальной остаточной яркости свечения, то зависимость времени полуспада от напряжения будет наблюдаться только при различии амплитудно-яркостных характеристик первичного и составленного ЭЛК для процессов старения первого порядка.

Взаимосвязь между временем старения и частотой питающего напряжения может быть получена на основании аналогичных рассуждений. В сравнительно узком интервале изменения частот возбуждения можно считать, что яркость свечения линейно изменяется с частотой возбуждения, т.е. $B_0 = a\omega$, на основании чего имеем $t_{0,5} = \frac{1}{K a \omega}$.

т.е. время полуспада яркости в процессах второго порядка обратно пропорционально частоте питающего напряжения. Полученный результат подтверждается большим количеством экспериментальных данных по старению. С другой стороны в отдельных ЭЛК с первым порядком процесса возможно протекание старения, практически не ускоряющегося с повышением частоты.

Использование уравнений (5) - (6) указывает, что процессы старения второго и третьего порядков зависят от начального значения яркости B_0 . Полученные зависимости позволяют устранить некоторые разногласия в интерпретации многочисленных экспериментов: если старению подвергался конденсатор с удовлетворительной герметизацией, то время полуспада яркости должно зависеть от величины начальной яркости. В случае большого количества влаги в образце, когда старение происходит по наиболее быстрому первому порядку, величина начальной яркости практически не сказывается на времени полуспада.

С целью стабильности характеристик оптронных устройств в ряде случаев используется режим постоянной яркости источника излучения, для чего периодически повышают амплитуду возбуждающего напряжения.

Аналитическую зависимость величины возбуждающего напряжения от времени старения находим дифференцированием уравнения яркости свечения ЭЛК

$$B = A_0 \exp\left(-\frac{b}{\sqrt{U}}\right)$$

откуда имеем

$$\frac{dB}{B} = \frac{b}{2} \frac{dU}{U^{3/2}}$$

или в конечных приращениях

$$\frac{\Delta B}{B} = \frac{b}{2} \frac{\Delta U}{U^{3/2}} \quad (7)$$

В свою очередь

$$\Delta B = B_0 - \frac{B_0}{B_0 t K + 1} \quad ; \quad (8)$$

учитывая (5) и (8), получаем

$$\frac{B_0 t K}{1 + B_0 t K} \cdot \frac{2}{3} U^{3/2} = \Delta U \quad (9)$$

Эквивалентной заменой

$$2 A_0 K U^{1/2} \exp\left(-\frac{b}{\sqrt{U}}\right) \equiv C \quad A_0 K \exp\left(-\frac{b}{\sqrt{U}}\right) \equiv d$$

получаем

$$\frac{U}{U_0} = 1 + \frac{ct}{1+dt} \quad (10)$$

Подстановка параметров ЭЛК, приведенных в работе [6], приводит к значениям постоянных c и d равным $c = 0,11$, $d = 0,5$, что дает возможность автоматически проводить коррекцию режима работы ЭЛК в оптронных ячейках.

Полученные аналитические закономерности, описывающие временной спад яркости электролюминесцентных слоев, существенно упрощают анализ экспериментальных данных и позволяют провести прогнозирование стабильности ЭЛК.

Л и т е р а т у р а

1. S. Roberts. Appl. Phys. 1957, 28, № 2, p.262.
2. W.A. Thornton. J. Electrochem. Soc., 1960, 107, № 11, p.895.
3. L.A. Roger. J. Electrochem. Soc. 1964, 111, № 4, p.411.
4. D. Nahn. J. Minkes. J. Phys. Chem. Soc. 1968, 29, p.1287.
5. Л.Н. Петошина. Труды ГИИХ. Химия и технология лимнофоров. 1966, № 53.
6. С.В. Свечников. ЖПС XI, 1970, 720.
7. Ф.В. Соркин. Труды IV Соевещения по электролюминесценции. Черновцы, 1971, Наукова думка, Киев, 1972.
8. И.М. Дубовицкая, Э.К. Тальвисте, А.А. Таммик. Уч. зап. Тартуского ун-та, 1971, вып. 271, II2.
9. К.-С.К. Ребане. Уч. зап. Тартуского ун-та, 1972, вып. 296.
10. Н.П. Содин. Сб. "Физико-технологические вопросы кибернетики". Изд. ИК АН УССР, Киев, 1969, 3.
11. Н.П. Содин, И.Н. Орлов. Электролюминесценция твердых тел. "Наукова Думка", 1971, 279.

ON THE PROBLEM OF AGEING OF ELECTROLUMINESCENT
CAPACITORS

N. Soshchin

S u m m a r y

On the basis of the physico-chemical propositions about the mechanism of the ageing of electroluminescent capacitors the analytical functions are given for the lifetime and relative brightness drop depending on the rate constant. Also the formal range of the ageing process and the parameters of the exciting field are given. The experimental results presented are in accordance with the calculation.

О ПЛАНИРОВАНИИ ЭКСПЕРИМЕНТА В ЭЛЕКТРОЛОМИНЕСЦЕНЦИИ

Д.П. Адлер

Рассматривается возможность применения математического планирования эксперимента в исследованиях по электролюминесценции.

В последние годы стало ясно, что всякий эксперимент имеет смысл планировать. С этой точки зрения круг задач, связанных с экспериментальным исследованием электролюминесценции, ничем не выделяется из других областей исследования, и здесь вполне можно повторить все то, что уже многократно говорилось и писалось по самым различным поводам [1 - 3]. Вместе с тем экспериментатор всегда предпочитает, чтобы с ним говорили на его языке и приводили примеры из его области или, по крайней мере, из вполне понятных, близких областей.

Можно разделить задачу на ряд этапов и говорить о каждом из них. К таким этапам отнесем: 1) производство исходных веществ, 2) изготовление композиций (смесей), 3) разработка инструкции, 4) оптимизация технологии, 5) организация измерений. Планирование эксперимента возможно как в целом, так и поэтапно.

На первом этапе можно привести ссылки на цикл старых работ по осаждению кислого ортофосфата кальция, применяемого для производства флуоресцентных веществ [4 - 7].

Второй этап связан с выбором состава, который естественно задавать на диаграмме состав-свойство. Такой подход использован, например, в работе [8] для выбора составов с максимальной яркостью свечения из трехкомпонентных смесей

оксидов редкоземельных элементов. Другой подход к аналогичной задаче выбора компаунда для порошковых электродно-люминесцентных конденсаторов проводится в работе [9] (опубликованной в предыдущем выпуске трудов Тартуского университета).

Выбор конструкции связан с перебором большого числа вариантов, что укладывается в рамки того раздела теории планирования эксперимента, который называется теорией комбинаторных планов (см., например, [10]). Применение планов в данной области нам пока не известно, но возможность и целесообразность их не вызывает сомнений.

Оптимизация технологии - наиболее распространенная задача планирования эксперимента. Ее постановка, применительно к электролюминесценции, дается в работе [11]. Характерная особенность ситуации - многофакторность. Технологические процессы близки к процессам производства полупроводниковых веществ, элементов и систем (например, напыление), где накоплен большой опыт планирования эксперимента [1, 2].

Последний круг вопросов, связанный с оптимизацией измерений, восходит к проблемам метрологии, теории измерений, теории автоматического регулирования и управления. В этой области ведутся широкие работы по планированию эксперимента. Ограничимся лишь одним частным примером [12].

Если добавить к сказанному еще материал данного тома, то получится, как нам представляется, замкнутая картина, показывающая, что данная область исследования вполне пригодна для систематического перехода на рельсы планирования эксперимента, что в этом направлении уже предпринимались, предпринимается и еще будут предприниматься определенные усилия и что эти усилия целесообразно интенсифицировать. Работа [13] может при этом рассматриваться как одно из возможных исходных пособий для регулярного начального знакомства с предметом.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.П. Адлер, Ю.В. Грановский. Обзор прикладных работ по планированию эксперимента. Препринт № 1, Изд. МГУ, М., 1967.
2. Е.Г. Симонова (сост.). Планирование эксперимента. Библиография работ на русском и украинском языках за 1965-1969 (I-III кв.) годы, под ред. Ю.П. Адлера и Л.М. Мильман, ГБ СССР им В.И. Ленина, М., 1969.

3. Д.П. Адлер. Введение в планирование эксперимента. Изд. "Металлургия", М., 1969.
4. В.В. Налимов, Н.А. Чернова. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. Изд. "Наука", М.; 1965, 226-227.
5. A.J. Comstock, S.J. Jurnack, R.W. Mooney, *Industr. Engr. Chemistry*, 1959, 51, 3, p.325.
6. R.W. Mooney, A.J. Comstock, R.L. Goldsmith, G.J. Meisenhelter. *Industr. Engr. Chemistry*, 1960, 52, 5, p.427.
7. M.I. Aia, R.L. Goldsmith, R.W. Mooney. *Industr. Engr. Chemistry*, 1961, 53, 1, p. 55.
8. Н.В. Барышников, И.К. Бронштейн, А.И. Ратнер, Л.П. Рузинов. Определение оптимального состава смеси оксихлоридов в ограниченной области диаграммы состав-свойство. В сб. Совершенствование технологии и качества строительных материалов на основе статистических моделей. Тезисы докладов республиканских научно-технических конференций, Киев, 1971, 17.
9. Н.М. Дубовицкая, Н.Г. Казарин, А.А. Таммик. Труды по электролюминесценции, I, Уч. зап. Тартуского ун-та, 1971, вып. 271, 97.
10. Е.В. Маркова. Неполноблочные планы, Препринт № 15, Изд. МГУ. М., 1970.
11. Н.М. Дубовицкая, И.Г. Казарин, А.А. Таммик. Труды по электролюминесценции, I, Уч. зап. Тартуского ун-та, 1971, вып. 271, 36.
12. М.Р. Ваккер. Унифицированный статистический метод построения внешних математических моделей измерительных приборов при метрологических испытаниях. Автореф. дис. канд. М., 1970.
13. Д.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. Изд. "Наука", М., 1971.

ON DESIGNING OF EXPERIMENT IN ELECTROLUMINESCENCE

Yu. Adler

S u m m a r y

The paper deals with the advantages of using the mathematical designing of an experiment in the investigation of the electroluminescence.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ВЛАГОСТОЙКОСТИ
КОМПАУНДОВ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗАЦИИ ЭЛК С ПОМОЩЬЮ
МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

И.М. Дубовицкая, А.А. Таммик, С.П. Яксман

В работе проведен выбор оптимального с точки зрения влагозащиты состава заливочного компаунда с помощью математического планирования эксперимента.

Герметизация электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК) в монолитных эпоксидных корпусах позволяет максимально приблизить объем защищенной конструкции к объему самого ЭЛК, чем обеспечивается основное требование микроминиатюризации радиоэлектронной аппаратуры [1].

Поскольку эпоксидные компаунды, как и все полимерные материалы, влагопроницаемы, следует выбрать оптимальный состав заливочного компаунда, влагозащитные свойства которого в данной конструкции будут наилучшими. Для этого необходимо спланировать и провести активный эксперимент, позволяющий получить необходимую информацию при минимальном количестве опытов. В работе использовался полный факторный эксперимент (ПФЭ) типа 2^3 , что позволяет оценить не только основные эффекты, но и их парные взаимодействия [2, 3, 4]. Влагозащитные свойства компаундов оценивались по снижению яркости конденсаторов, что в значительной мере определяется влиянием влажности на рабочую поверхность ЭЛК. Можно непосредственно определить зависимость между влажностными характеристиками компаунда и изменением яркости ЭЛК [5].

В данной работе исходили из предположения, что при проникновении влаги в слой компаунда факторами, определяющими

влагозащитные свойства конструкции, являются диффузия и растворимость влаги в полимере. Дефекты в заливочном слое и проникновение влаги вдоль поверхности раздела подложка-компаунд не учитывались. (При правильном технологическом процессе эти факторы играют очень малую роль) [6]. В качестве выходного параметра было принято "эффективное время жизни конденсатора" (до полуспада яркости ЭЛК). Оно определяется из формулы Робертса [7] при $\frac{B_0}{B} = 2$, где B_0 - начальная яркость конденсатора, B - яркость в момент времени t . Графики изменения яркости конденсаторов от времени строились в координатах $\frac{B_0}{B} - I/t$. Влагостойкость компаунда определялась длиной и наклоном II участка кривой старения ЭЛК [5]. При анализе данных эксперимента III стадия кривой старения не учитывалась, так как она определяет собственное старение ЭЛК при непосредственном воздействии влаги.

Э к с п е р и м е н т

Конденсаторы изготавливались авторами путем поочередного нанесения слоев диэлектрик-фосфор-диэлектрик. Особенностью данного способа является нанесение сухого фосфора на поверхность слоя жидкого диэлектрика, толщина которого не превышала половины среднего диаметра частиц фосфора. Компаунд наносился непосредственно на поверхность ЭЛК. Старение конденсаторов проводилось при напряжении 100 в и частоте 400 гц. Яркость ЭЛК измерялась визуалью с помощью фотометра ВФМ-57. Эксперимент проводился согласно плану полного факторного эксперимента (ПФЭ) типа 2³, приведенного в таблице I.

Таблица I

План ПФЭ для определения компаунда
с оптимальной влагостойкостью

№ опыта	x_1	x_2	x_3	y_1
1	+	+	+	2,010
2	+	+	-	2,055
3	+	-	+	1,770
4	+	-	-	1,615
5	-	+	+	2,420
6	-	+	-	2,365
7	-	-	+	2,105
8	-	-	-	1,910

Примененные факторы x_1 , x_2 , x_3 варьируются на двух уровнях и в данном случае обозначают:

x_1^+ - отсутствие наполнителя,

x_1^- - наличие наполнителя,

x_2^+ - отвердитель I,

x_2^- - отвердитель II,

x_3^+ - пластификатор I,

x_3^- - пластификатор II.

Эффективное время жизни конденсаторов определялось геометрически из рисунка I [8] .

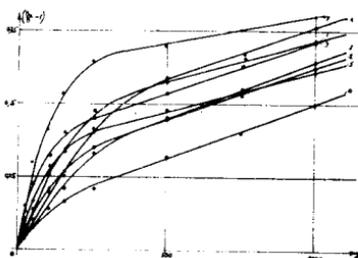


Рис. 1. Кривые старения ЭД, герметизированных различными заливочными составами:

1. ЭД-5 + пластиф. I + отв. I.
2. ЭД-5 + пластиф. II + отв. I.
3. ЭД-5 + пластиф. I + отв. II.
4. ЭД-5 + пластиф. II + отв. II.
5. ЭД-5 + пластиф. I + отв. I + наполнитель.
6. ЭД-5 + пластиф. II + отв. I + наполнитель.
7. ЭД-5 + пластиф. I + отв. II + наполнитель.
8. ЭД-5 + пластиф. II + отв. II + наполнитель.

Анализ экспериментальных данных

Основные эффекты и их парные взаимодействия оценивались с помощью метода случайного баланса [2]. Значимые факторы выделялись визуально путем сравнения медиан на верхнем и нижнем уровнях для каждого фактора по диаграммам рассеяния.

Количественная оценка выделенных факторов производилась с помощью таблиц с несколькими входами [2]. Вычислялось влияние основных компонентов, а также их парных взаимодействий на значение выходного параметра. Математический аппарат исследования достаточно полно представлен в работе [8].

Для качественной оценки полученных результатов можно составить уравнение регрессии в виде:

$$y = 2,0I + 0,36x_2 + 0,3Ix_1 + 0,09x_3 - 0,07x_2x_3 + 0,02x_1x_3 + 0,005x_1x_2 \quad (1)$$

Отбрасывая последние члены уравнения (1) ввиду их малости получим:

$$y = 2,0I + 0,36x_2 - 0,3Ix_1 + 0,09x_3 - 0,07x_2x_3 \quad (2)$$

На основании проведенного исследования определены оптимальные с точки зрения влагозащиты заливочных компаундов:

1) ЭД-5 +пластиф. I + отв. I + наполнитель

Для компаунда с таким составом уравнение регрессии (2) имеет следующий вид:

$$y = 2,0I + 0,36x_2^+ - 0,3Ix_1^- + 0,09x_3^+ - 0,07(x_2x_3)^- \quad (3)$$

Прогнозируемое "эффективное время жизни ЭЛК" $t_{1/2} = 2700$ часов по уравнению (3).

2) ЭД-5 +пластиф. II + отв. I + наполнитель

Уравнение регрессии (2) можем записать в данном случае в следующем виде:

$$y = 2,0I + 0,36x_2^+ - 0,3Ix_1^- + 0,09x_3^- - 0,07(x_2x_3)^- \quad (4)$$

Прогнозируемое "эффективное время жизни ЭЛК", герметизированных данным составом, $t_{1/2} = 2660$ часов.

Из уравнения (2) следует:

1) для герметизации ЭЛК целесообразно использовать компаунд с отвердителем I. При использовании этого отвердителя повышается эффективное время жизни герметизированных ЭЛК примерно на 720 часов;

2) введение наполнителя повышает влагостойкость компаунда. В этом случае старение герметизированных ЭЛК улучшается на 620 часов [уравнения (3) и (4)];

3) применение пластификатора I позволяет значительно повысить влагозащитные свойства композиции.

Л и т е р а т у р а

1. И.М. Дубовицкая. Дисс.канд. МЭИ, М., 1971.
2. В.В. Налимов, Н.А. Чернова. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, "Наука", М., 1965.
3. Планирование эксперимента, Отв. ред. Г.К. Круг, "Наука", М., 1966.
4. Ч. Хикс. Основные принципы планирования эксперимента, "Мир", М., 1967.
5. И.М. Дубовицкая, Э.К. Тальвисте, А.А. Таммик. Уч.зап. Тартуского ун-та, 1971, вып. 271, II2.
6. И.М. Дубовицкая, В.Б. Рабинович. Уч.зап. Тартуского ун-та, 1972, вып. 292, 26.
7. S. Roberts. Journ. Appl. Phys., 1957, 28, 262.
8. И.М. Дубовицкая, И.Г. Казарян, А.А. Таммик. Уч.зап. Тартуского ун-та, 1971, вып. 271, 97.

ОBTAINING OF OPTIMAL DAMP-PROOFNESS OF COMPOUND WITH THE METHOD OF MATHEMATICAL DESIGNING OF THE EXPERIMENT

I. Dubovitskaja, A. Tammik, S. Jaksman

S u m m a r y

The aim of the work was to study the aging of electro-luminescent capacitors (ELC-s) that were made hermetic using different compounds.

As a result of the study the most effective composition of the compound was fixed. This compound makes it possible to obtain the longest predicted period of ELC-s effective functioning (2700 hours).

To carry out the experiment and to analyse data obtained mathematical designing of the experiment was used.

ВЛИЯНИЕ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩЕГО КОМПАУНДА НА СКОРОСТЬ СТАРЕНИЯ ЭЛК

И.М. Дубовицкая, А.А. Таммик, С.П. Яксман

В работе проводится анализ кривых старения ЭЛК, залитых различными компаундами на основе смолы ЭД-5. Определено влияние различных пластификаторов, отвердителей и наполнителей на влагозащитные свойства конструкции.

В настоящее время широко используются электролюминесцентные источники излучения и различные световые индикаторы, основным элементом которых является электролюминесцентный конденсатор (ЭЛК) на основе поликристаллического ZnS в органическом связующем. Современный технологический процесс гарантирует достаточно высокий уровень надежности ЭЛК в номинальных режимах возбуждения.

При создании современной радиоэлектронной аппаратуры основную роль приобретает новое научно-техническое направление - микроэлектроника.

Для обеспечения микроминиатюризации радиоэлектронной аппаратуры целесообразно применять бескорпусную защиту, что позволяет максимально приблизить объем герметизированной конструкции к объему рабочей части [1].

Отечественный и зарубежный опыт показывает, что наиболее приемлемыми для создания бескорпусных приборов являются полимерные материалы. Однако полимеры влагопроницаемы, поэтому при выборе оптимального с точки зрения влагозащиты состава заливочного компаунда необходимо учитывать адгезионные свойства герметика [2]. Целью настоящей работы являлось исследование влагозащитных свойств компаун-

дов в зависимости от их состава. Влагозащитные свойства заливочных компаундов оценивались по значению ординат и протяженности II стадии кривой старения ЭЛК [3] .

Э к с п е р и м е н т

Электролюминесцентные конденсаторы (ЭЛК) изготавливались на стеклянных подложках размером 26x18x3 мм. Нижней обкладкой служил проводящий слой SnO_2 . При изготовлении ЭЛК использовался метод вытягивания слоев, разработанный ранее в Проблемной лаборатории электролюминесценции и полупроводников. Диэлектрические слои с нанесенным порошком люминофора сушили 1,5 часа в вакуумной печи при $t = 150^{\circ}C$. Компаунд наносили непосредственно на слой диэлектрика, заливка производилась в специальных гибких формах из СКТН.

Исследовались заливочные компаунды, состоящие из:

- 1) эпоксидной смолы ЭД-5,
- 2) пластификаторов: ДБФ, ДЭГ-Ж,
- 3) отвердителей: ПЭПА, ПО-200, ПО-300, И-5М,
- 4) наполнителя: молотый фотоситал ЛВХС-76.

Старение герметизированных ЭЛК проводилось при напряжении II5 в и частоте 400 гц.

I. Влияние пластификаторов на скорость старения герметизированных ЭЛК

Исследовалось влияние процентного количества пластификатора и его типа (активности). Были выбраны следующие процентные количества пластификатора: 10%, 15%, 20%, 50%.

На основании кривых старения, приведенных на рис. 1, можно заключить, что оптимальное количество пластификатора (ДБФ) лежит в пределах от 20 до 50%

Полученные результаты хорошо согласуются с исследованиями, проведенными в работе [4] . Максимальная адгезия получена авторами при 35-40% ДБФ (рис. 2).

Как показано в [5, 6] , возникновение адгезионных связей поверхности с полимерным покрытием, вызывает уменьшение количества свободных адсорбционных центров на поверхности ЭЛК и в конечном счете адсорбции влаги.

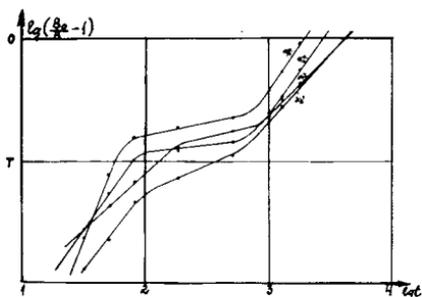


Рис. 1. Зависимость скорости старения герметизированных конденсаторов от количества пластификатора (ДБФ).

Проникновение пластификатора в полимер, в зависимости от их совместимости, может происходить путем коллоидного или молекулярного диспергирования. Под совместимостью понимают возникновение сильной термодинамической системы при растворении полимера в полимере. Это сопровождается улучшением механических и физико-химических свойств полимера. В работе [7] показано, что степень активности пластификатора существенно влияет на величину внутренних напряжений. На основании кривых старения, приведенных на рис. 3, можно заключить, что применение активного пластификатора ДЭГ-Ж повышает влагозащитные свойства герметизированной конструкции.

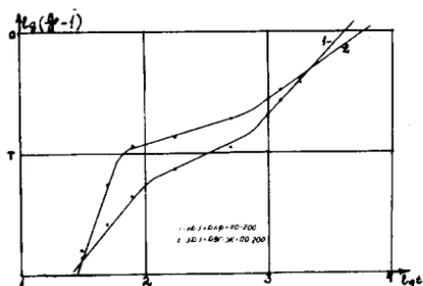


Рис. 2. Зависимость скорости старения герметизированных ЭЛК от типа пластификатора.

2. Влияние наполнителя

"Конструируя" герметизирующий полимер, мы выбрали кристаллический наполнитель с постоянной адсорбционной емкостью, образующей прочные химические связи с полимером [8]. Исследовался размельченный в шаровой мельнице фотоситал ЛЗХС-76. Из рисунка 4 видно, что применение этого наполнителя повышает влагостойкость компаунда (кривые 2 и 3). Повышение влагозащитных свойств связано, видимо, с образованием химических связей между наполнителем и полимером [9]. Некоторое снижение времени эффективной влагозащиты ЭЛК, коррелируемое со скоростью старения (кривая I, рис. 4), определяется, вероятно, пористостью полученной за счет добавки аэросила структуры.

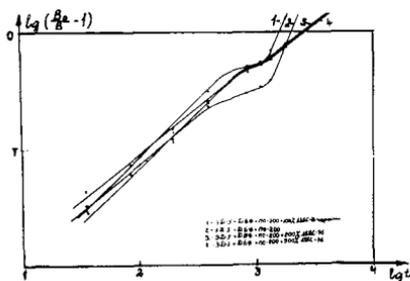


Рис. 3. Зависимость кривых старения герметизированных ЭЛК от количества наполнителя ЛЗХС-76

3. Влияние типа отвердителя на скорость старения ЭЛК

Известно [10], что в каждом конкретном случае следует дифференцированно подходить к выбору состава компаунда, определяющего его структуру. Учитывая, что последняя в основном определяется типом отвердителя, мы исследовали аминный отвердитель ПЭПА и низкомолекулярные полиамидные смолы ПО-200, ПО-300, И-5М. Существуют некоторые различия во взаимодействии амидов и аминов с эпоксигруппами, определяемые

их химическим строением. Например, экзотермический эффект отверждения в случае полиамидных смол меньше, чем при реакции с алифатическими аминами [11].

Аминовые и амидные отвердители различаются и полнотой отверждения. В работе [12] было использовано несколько различных отвердителей, лучшим из которых является ПО-200 из-за наилучшей эффективности отверждения. Структуры, образующиеся при отверждении амидами, более компактны.

При использовании тех же отвердителей для смолы ЭД-5 мы получили аналогичные результаты. Скорость старения герметизированных ЭЛК при применении полиамидной смолы ПО-200 была наименьшей (рис. 4 а, кривая 2, рис. 4 б, кривая 3).

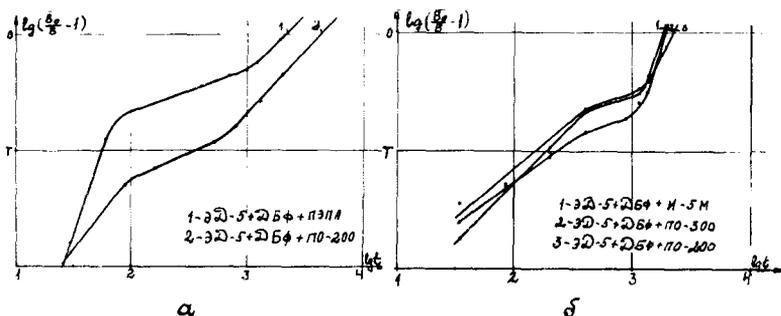


Рис. 4. Зависимость скорости старения ЭЛК от типа отвердителя

а. 1 - ПЭПА, 2 - ПО-200,

б. 1 - И-5М, 2 - ПО-300, 3 - ПО-200.

Существенных различий между полиамидными отвердителями не было замечено (рис. 4 б), однако для окончательных выводов следует провести дополнительные эксперименты.

В ы в о ы

1. Наименьшая скорость старения герметизированных ЭЛК отмечалась при отверждении смолой ПО-200.

2. Введение наполнителя ЛЭХС-76 в количестве 200-300% значительно повышает влагостойкость компаунда.

3. Оптимальным количеством пластификатора следует считать 20-40%.

Л и т е р а т у р а

1. В.А. Волков и др. В сб. Новые компаунды, применяемые в радиоэлектронике, ЛДИТП, Л., 1968, 9.
2. А.М. Пойманов и др. Электронная техника, 1968, сер. I4, вып. 6, 182.
3. И.М. Дубовицкая, Э.К. Тальвисте, А.А. Таммик. Уч. зап. Тартуского ун-та, 1971, вып. 271, II2.
4. К.Л. Зубчик и др. Лакокрасочные материалы и их применение, I, IO, 1967.
5. А.М. Пойманов и др. В сб. Новые компаунды, применяемые в радиоэлектронике, ЛДИТП, Л., 1968, 24.
6. И.М. Дубовицкая, Кандидатская диссертация, МЭИ, М., 1971.
7. А.И. Голушко, М.Н. Васильева, Электронная техника, 1968, сер. I4, вып. 5, 178.
8. И.М. Дубовицкая, А.А. Таммик. Уч. зап. Тартуского ун-та, 1971, вып. 271, 22.
9. Г.И. Книгина, В.Н. Конеева. Лакокрасочные материалы и их применение, 1968, 2, 25.
10. А.И. Димасов и др. В сб. "Перспективы применения эпоксидных компаундов для изоляторов линий электропередач", ЛДИТП, Л., 1969. 3.
- II. A. Treiman, Adhesives and Resins. 1955, 3, 8, 166.
12. А.А. Благоправова, А.И. Непомнящий. Лаковые эпоксидные смолы, Химия, М., 1970.

**THE INFLUENCE OF THE HERMETIC COMPOUND
ON THE SPEED OF AGING OF ELC-s**

I. Dubovitskaya, A. Tammik, S. Jaksman

S u m m a r y

In this study curves of aging ELC-s are analysed. ELC-s were made hermetic with the help of different compounds prepared mostly on the basis of epoxy ED-5.

In the course of the experiment the influence of different plasticizers, solidificators and filleries on the damp-proofness of the construction was fixed.

The results of the study reveal the fact that in order to determine the composition of the compound that is used to make ELC-s hermetic one must use an individual approach to the selection of epoxy, plasticizer, solidificator and fillery.

О ПРИЧИНАХ НЕАКТИВИРОВАННОЙ СОРБЦИИ ВЛАГИ ГЕРМЕТИЗИРОВАННЫМ ЭЛК

И.М. Дубовицкая

Приводится расчет внутренних напряжений, возникающих на выводах за счет разницы в температурных коэффициентах линейного расширения металла и компаунда.

Неактивированная сорбция влаги герметизированным ЭЛК определяется тремя потоками: через трещины в заливочной массе, через микроканалы у выводов и вдоль границы раздела подложка - защитная оболочка [1].

Экспериментальное исследование внутренних напряжений в залитом ЭЛК методом фотоупругости [2] позволило оценить потоки влаги через дефекты в оболочке и вдоль границы раздела подложка - защитная оболочка.

Для оценки неактивированной сорбции влаги вдоль вывода необходимо рассчитать величину внутренних напряжений, возникающих на выводах за счет разницы в температурных коэффициентах линейного расширения металла и компаунда при больших перепадах температур.

Для расчета внутренних напряжений на выводах мы использовали задачу Ляме, обычно применяемую в теории упругости для определения напряжений в стенках трубы под действием внутреннего и наружного давлений, для определения напряжений в стенках цилиндров при посадке одного на другой с натягом и т.д. [3].

Если принять внешний диаметр наружного цилиндра $R = \infty$, а внутренний диаметр внутреннего цилиндра $r = 0$, то

как частный случай получается расчет для стержня, заделанного в массив. При определении напряжений на выводах задача Ляме позволяет получить весьма приближенное решение, так как принимаемые допущения не всегда справедливы для пластмасс.

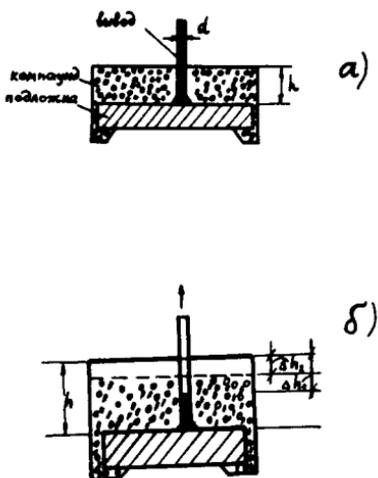


Рис. 1. Конструкция герметизированного ЭЛК.

а) при постоянной комнатной температуре (20°C);

б) при изменениях температуры

Схематическое изображение герметизированного ЭЛК приведено на рис. 1. Для расчета подобной конструкции введем следующие обозначения: (рис. 2):

d - диаметр вывода;

h - толщина заливочного слоя;

μ_1 - коэффициент Пуассона материала вывода;

μ_2 - коэффициент Пуассона заливочного материала;

E_1 - модуль упругости материала вывода;

E_2 - модуль упругости заливочного материала;

σ_r - напряжения в радиальном направлении;

σ_θ - напряжения в тангенциальном направлении;

α_1 - температурный коэффициент линейного расширения вывода;

α_2 - температурный коэффициент линейного расширения компаунда.

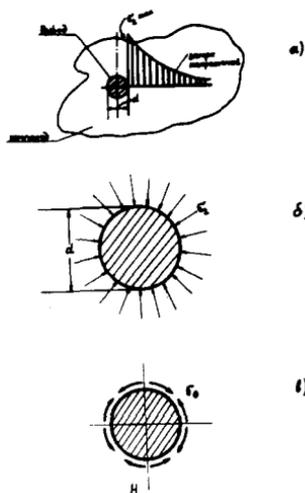


Рис. 2. Температурные напряжения на выходах.

- а) эпюра напряжений;
 б) распределение напряжений σ_2 ;
 в) распределение напряжений σ_0 .

Для количественной оценки внутренних напряжений, возникающих на выходах, вводим следующие допущения:

- для исследуемых материалов справедлив закон Гука;
- модуль упругости при изменении температуры остается постоянным;
- напряжениями от химической усадки полимера можно пренебречь.

Первое допущение, как уже указывалось, [2] основано на том, что в области рабочих температур ЭЛК полимер находится в застеклованном состоянии, скорость перегруппировки молекул невелика. Поэтому перемещения цепных макромолекул в направлении приложенной нагрузки не может произойти за время опыта.

Второе допущение основано на экспериментальной проверке модуля упругости для компаунда ЭПК-4 в пределах рабочих температур ($-50^{\circ}\text{C} + +60^{\circ}\text{C}$).

Для того, чтобы можно было принять третье допущение, рассмотрим усадочные напряжения, возникающие в ЭЛК, залито эпоксидным компаундом. Обычно при решении задач о напряженно-деформированном состоянии полимера прибегают к описанию его свойств посредством более или менее идеализирован-

ной математической модели [4]. При оценке напряженного состояния компаунда целесообразно воспользоваться объединенной механической моделью Алфрея, сочетающей упругий, высокоэластический и пластический элементы (рис. 3). В этой модели элемент E_1 учитывает истинно упругую деформацию, подчиняющуюся закону Гука:

$$\sigma = \varepsilon E \quad , \quad (I)$$

где σ - напряжение
 ε - относительная деформация в направлении приложенной нагрузки;
 E - модуль упругости (модуль Юнга).

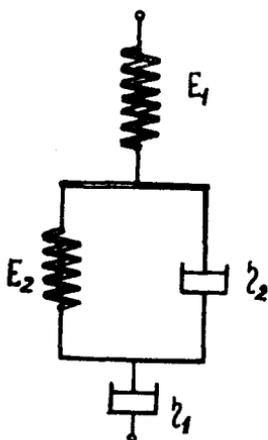


Рис. 3. Объединенная механическая модель Алфрея.

E_1 - пружина. Моделирует упругую деформацию.

$E_2 \eta_2$ - моделирует развивающуюся во времени (высокоэластическую) деформацию.

η_1 - поршень. Моделирует течение.

Элемент $E_2 \eta_2$ (элемент Кельвина - Фогта) моделирует высокоэластическую деформацию. Вязкий элемент η_1 моделирует необратимую деформацию. График зависимости объединенной модели от времени при нагружении и разгрузении приведен на рис. 4.

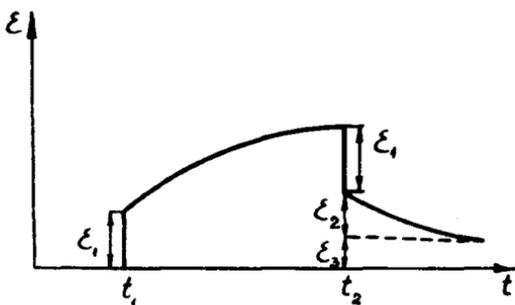


Рис. 4. Зависимость деформации объединенной модели от времени

В момент приложения силы (t_1) происходит упругая деформация $\varepsilon_1 = \frac{\sigma}{E_1}$ (2). Затем развивается высокоэластическая деформация $\varepsilon_2 = \frac{\sigma}{E_2}$ (3). Участок $\varepsilon_3 = \sigma \frac{1}{\eta}$ (4) определяет величину необратимой деформации. При разгрузке (в момент t_2) процесс протекает в обратном порядке. Суммарную деформацию от этих трех составляющих можно записать в виде:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \sigma \frac{1}{E_1} + \sigma \frac{1}{E_2} (1 - e^{-t/\tau}) + \sigma \frac{1}{\eta} t, \quad (5)$$

где

ε - максимальная упругая деформация;

ε_1 - деформация за время t_1 сек;

$E_1 = \frac{P}{\varepsilon_1}$ - условно-мгновенный модуль упругости;

P - нагрузка;

$E_2 = \frac{P}{\varepsilon - \varepsilon_1} = \frac{P}{\varepsilon_2}$ - модуль эластичности;

ε_2 - высокоэластическая деформация;

t - время опыта;

$\tau = \frac{\eta}{E}$ - время релаксации;
 η - вязкость полимера.

Усадочные напряжения в залитом ЭЛК возникают вследствие несвободного изменения межмолекулярных расстояний и ориентации молекул при отверждении (образовании шитых структур полимеров). В частности, на поверхности инородных включений (подложка) происходит замедление релаксационных процессов, что приводит к возникновению менее равновесных и, следовательно, более напряженных структур.

Коэффициент усадки определяется как:

$$K = \frac{V_u - V_n}{V_u} \quad (6)$$

где V_u - объем исходного продукта;
 V_n - объем образовавшегося полимера.

В сопряженной системе подложка-полимер не может быть свободным изменением размеров ввиду адгезии полимера к подложке. Наличие адгезии эквивалентно приложению к полимеру растягивающего усилия. Это приводит к возникновению нормальных и касательных напряжений, характеризующих объемно-напряженное состояние.

В начальный период полимеризации исходный продукт является вязкой жидкостью, модулем упругости которой можно пренебречь [5]. Усадочные деформации реализуются в виде вязкого течения ньютоновской жидкости, не вызывая остаточных напряжений:

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (7)$$

После окончания процесса полимеризации образуется шитая структура, характеризующаяся отсутствием вязкого течения (при нагрузках, не нарушающих целостности структуры полимера). В этом случае в формуле (5) $\epsilon_3 = \frac{\sigma}{\eta} t = 0$ и уравнение суммарной деформации можно записать в виде:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} (1 - e^{-t/\tau}) . \quad (8)$$

Высокоэластическая деформация ε_2 является функцией времени. Следовательно, E_2 также имеет временную зависимость и достигает установившегося значения в соответствии с периодом релаксации исследуемого полимера. При достаточно длительном действии силы ($t \gg \tau$) высокоэластическая деформация полностью развивается ($\varepsilon_2 = \varepsilon_{2\infty}$) и высокоэластический модуль упругости достигает своего равновесного значения E_∞ :

$$E_\infty = \frac{P}{\varepsilon_{2\infty}} . \quad (9)$$

Приближенную количественную оценку усадочных напряжений можно получить, анализируя присущие полимерам усадку и модуль упругости в области высокоэластического состояния (при температуре отверждения). Согласно [6] модуль упругости в высокоэластической области, называемый в данном случае модулем высокоэластичности, сравнительно мал (от 10^0 до 10^2 кг/см). Усадка поперечносшитых полимеров не превышает 10%. В пересчете к напряжениям это дает значения гораздо ниже разрывной прочности полимера. Поэтому при анализе причин неактивированной сорбции влаги можно пренебречь напряжениями от химической усадки.

Учитывая принятые допущения считаем, что напряжения σ_z и σ_θ возникают лишь за счет изменения температуры и различия температурных коэффициентов линейного расширения. Обычно α_2 больше α_1 , поэтому при повышении температуры вывод будет сжат напряжениями σ_z , как показано на рис. 2б. При понижении температуры между выводом и заливочной массой может образоваться зазор. Предполагая, что диаметр вывода значительно меньше высоты заливочного слоя h , можно считать напряжения σ_z постоянными по высоте h . Примерное распределение напряжений показано на рис. 2 а. Напряжения убывают при удалении от вывода. Максимальное значение определяется выражением [3] :

$$\sigma_z^{max} = \frac{\delta}{d} m , \quad (10)$$

где m — постоянная для данного материала величина, определяемая как:

$$m = \frac{1}{\frac{1-\mu_1}{E_1} + \frac{1-\mu_2}{E_2}}, \quad (II)$$

δ — разность между диаметром вывода и отверстием для вывода в компаунде при расчетной температуре t , если бы заливочная масса и вывод деформировались свободно (независимо друг от друга).

Значение этой разности определяется по формуле:

$$\delta = d(\alpha_1 - \alpha_2)(t - t_0), \quad (I2)$$

где t_0 — температура отверждения компаунда.

Величину возможного зазора можно оценить следующим образом. Пусть разность $(\alpha_1 - \alpha_2)$ имеет порядок $10^{-5} - 10^{-6}$, разность $(t - t_0)$ — порядок $10^1 - 10^2$, а диаметр $d \approx 10^{-2}$ см. Тогда δ имеет порядок $10^{-5} - 10^{-7}$ (среднее значение 10^{-6}).

Известно [7], что при диаметре капилляра $d > 2 \cdot 10^{-6}$ см относительная влажность в нем составляет 100%, поэтому при наличии зазоров между выводом и заливочной массой порядка 10^{-5} см влага будет проникать к залитому ЭЛК в основном за счет неактивированной диффузии вдоль выводов.

Однако расчетная формула (I2) основана на том, что заливочная масса и вывод деформируются свободно (независимо друг от друга). При наличии адгезии компаунда к выводу необходимо сравнить максимальную величину температурных напряжений на выводе с величиной адгезионной прочности клеевого шва на разрыв.

Определим σ_2^{\max} по формуле (I0). Для этого примем: $\mu_1 = 0,3$; $\mu_2 = 0,2$; $E_1 = 10^6$ кг/см²; $E_2 = 10^5$ кг/см²; $d = 10^{-2}$ см; $\delta = 10^{-5}$ см. При этих значениях $\sigma_2^{\max} = 80$ кг/см². Значение адгезионной прочности клеевого шва латунь-компаунд ЭЛК-3 составляет 220 гк/см², что приблизительно в 3 раза больше величины температурных напряжений на

выводах. Учитывая, что при оценке σ_2^{max} и δ были взяты максимально возможные значения величин, входящих в расчетные формулы, трехкратный запас прочности обеспечивает отсутствие возникновения зазора между компаундом и выводом в данной конструкции.

Таким образом, приведенные расчеты позволяют пренебречь долей неактивированной сорбции влаги в залитом ЭЛК, которая обязана своим существованием явлениям полимолекулярной адсорбции на внутренней поверхности дефектов и капиллярной конденсации, возникающим при наличии в материале микрострещин и пор, поперечное сечение которых больше размера диффундирующих молекул воды.

Л и т е р а т у р а

1. И.М. Дубовицкая, В.Б. Рабинович. Уч. зап. Тартуского ун-та, 1972, вып. 292, 26.
2. И.М. Дубовицкая, А.А. Таммик. Уч. зап. Тартуского ун-та, 1971, вып. 271, 85.
3. Сопротивление материалов. Под ред. Г.С. Писаренко. Киев, 1963.
4. Т. Алфрей. Механические свойства высокополимеров. Изд. иностр. лит., М., 1952.
5. С.А. Гликман. Введение в физическую химию высокополимеров. Изд. Саратовского ун-та, Саратов, 1959.
6. А.А. Стрелихеев, В.А. Дерезицкая. Основы химии высокополимерных соединений, Изд. 2-ое, "Химия", М., 1966.
7. М.М. Дубинин. Физико-химические основы сорбционной техники. М., 1932.

ABOUT REASONS OF UNACTIVATED SORPTION OF
HUMIDITY BY HERMETICALLY SEALED ELECTRO-
LUMINESCENT CAPACITOR

I. Dubovitskaya

S u m m a r y

In this work the unactivated sorption of humidity by an electroluminescent capacitor, sealed with epoxy resin, is estimated.

The calculation of internal stresses arising on feed-throughs owing to the difference in coefficients of linear thermal expansion of the metal and compound is given.

For the calculation of internal stresses the Lamet' problem is used.

АНАЛИЗ И РАСЧЕТ ТЕПЛООВОГО РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

И.М. Дубовицкая, Е.Д. Кожевникова

В статье сделан выбор тепловой модели ЭЛК, проведен расчет температуры источника тепла. Для расчета использована двумерная модель с граничными условиями третьего рода.

Необходимость анализа теплового режима электролюминесцентного конденсатора (ЭЛК) вызвана зависимостью физических параметров полупроводниковых материалов от температуры, что влияет на процессы электролюминесценции и на такие характеристики, как яркость, импеданс, светоотдача, частотная зависимость.

ЭЛК, защищенный от действия внешней среды и механических воздействий посредством бескорпусной заливки пластмассами и заливкой в корпусе (рис. 1), представляет собой тело, включающее несколько слоев с различной теплопроводностью. При работе ЭЛК тепловыделяющим элементом являются диэлектрик конденсатора с фосфором, а также тонкопленочные электроды со значительным сопротивлением. Вследствие малой толщины диэлектрика и электродов источник тепла можно представить в виде плоского тела.

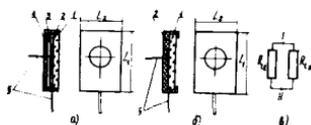


Рис. 1. Конструкции ЭЛК (а, б) и схема тепловых сопротивлений (в).

1 - стекло, 2 - компаунд СКТН, 3 - компаунд К-II5, 4 - гетинакс, 5 - медные выводы.

Стационарное тепловое поле ЭЛК может быть записано в виде трехмерной задачи

$$\lambda_x \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \lambda_z \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} + q(x, y, z) = 0,$$

где t - температура в точке (x, y, z) ,
 $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ - коэффициенты теплопроводности анизотропного тела,
 $q(x, y, z)$ - плотность мощности источника тепла,

$$\alpha(t-t_c) = \lambda \frac{\partial(t-t_c)}{\partial n} -$$

- граничное условие, выражающее теплообмен поверхности тела с окружающей средой с температурой t_c ,

α - коэффициент теплообмена,

n - нормаль к поверхности тела.

Точное аналитическое решение поставленной задачи возможно лишь для тел простейшей формы таких, как шар, неограниченная пластина, полуограниченное тело. Поэтому для анализа теплового поля ЭЛК необходимо пользоваться упрощенными тепловыми моделями: трехмерной моделью при граничных условиях первого рода (температура по поверхности тела постоянна) или двумерной моделью при граничных условиях третьего рода (температура по толщине плоского тела постоянна). В рассматриваемых конструкциях ЭЛК расстояние от плоскости источника тепла до поверхности значительно меньше размера источника. Принимая во внимание результаты исследований подобных конструкций в [1], полученных моделированием на сетке сопротивлений, выбираем вторую модель. Решение уравнения теплового поля выбранной модели для прямоугольной пластины приведено в [3] и может быть использовано для расчета конкретных тепловых режимов ЭЛК.

Для плоского источника тепла, расположенного в центре прямоугольной пластины, перегрев θ_r , на границе источника над температурой окружающей среды определяется выражением

$$\theta_r = \frac{P}{2\lambda\delta} \varphi(\beta, \gamma) = PF_t,$$

- где P - тепловая мощность источника,
 d - расстояние по нормали от плоскости источника до поверхности тела,
 F_t - тепловой коэффициент,
 $\gamma = \sqrt{\frac{d L_1^2}{\lambda \delta} \beta}$ - коэффициент, учитывающий теплофизические и геометрические параметры тела,
 $\beta = \frac{L_2 r}{\sqrt{L_1^2 + L_2^2}}$ - относительный радиус источника тепла
 L_1 и L_2 - размеры пластины ЭЛК.

Функция $\varphi(\beta, \gamma)$, определяющая форму теплового поля пластины, может быть определена из рис. 2. Математически она выражается следующим образом

$$\varphi(\beta, \gamma) = \frac{1}{\pi \gamma \beta} \frac{I_1(\gamma) K_0(\gamma \beta) + K_1(\gamma) I_0(\gamma \beta)}{I_1(\gamma) K_1(\gamma \beta) - K_1(\gamma) I_1(\gamma \beta)}$$

где I_0, I_1, K_0, K_1 - функции Бесселя и Макдональда нулевого и первого порядков мнимого аргумента.

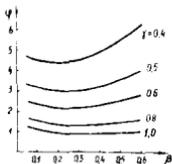


Рис. 2. Зависимость критерия φ от γ и β на границе источника

Тепловой коэффициент F в небольшом диапазоне выделяемой мощности и температуры окружающей среды можно принять постоянным и равным тепловому сопротивлению R_t . Эквивалентная схема тепловых сопротивлений рассматриваемых конструкций включает в себя сопротивления тепловому потоку от источника (узел I на рис. 1) в окружающую среду (узел II). Сопротивление тепловому потоку через стеклянную подложку R_{t1} и через компаунд и корпус R_{t2} определяются по формулам

$$R_{t1} = \frac{\varphi(\beta, \gamma)}{2\lambda_1\delta_1}; \quad R_{t2} = \frac{\varphi(\beta, \gamma)}{2\lambda_{ан}(\delta_2 + \delta_3 + \delta_4)},$$

где λ_1, δ_1 - коэффициент теплопроводности и толщина подложки,

$$\lambda_{ан} = \frac{\delta_2\lambda_3 + \delta_3\lambda_3 + \delta_4\lambda_4}{\delta_2 + \delta_3 + \delta_4} - \text{анизотропный коэффициент теплопроводности,}$$

$\lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ - коэффициенты теплопроводности слоев 2, 3, 4,
 $\delta_2, \delta_3, \delta_4$ - толщина слоев 2, 3, 4.

Центральный вывод идет непосредственно от источника тепла и является теплоотводом. Однако влиянием его на тепловое поле источника можно пренебречь вследствие принципа локальности тепловых полей и малой толщины источника.

Для расчета температуры в центре источника тепла можно воспользоваться результатами исследования, приведенными в [2]. Здесь показано, что при изменении относительной площади источника в пределах 0,005 - 0,5 изменение температуры по площади источника находится в пределах 20-42%. На рис. 3 изображены изотермы прямоугольного источника при относительной площади источника, равной 0,25, для нескольких значений относительной температуры N , где $N = \theta_{ц} / \theta_{к}$. Характер изотерм позволяет использовать эти результаты для круглого источника тепла. Перегрев $\theta_{ц}$ в центре источника тепла можно рассчитать по формуле

$$\theta_{ц} = \frac{\rho}{N_r} \frac{R_{t1} \cdot R_{t2}}{R_{t1} + R_{t2}}.$$

Расчет конструкций, показанных на рис. 1, сделан при следующих значениях параметров: $\lambda_1 = 1,1$ Вт/м град, $\lambda_2 = 0,0582$ Вт/м град, $\lambda_3 = 0,35$ Вт/м град, $\lambda_4 = 0,16$ Вт/м град, $\delta_1 = 3$ мм, $\delta_2 = 0,5$ мм, $\delta_4 = 1$ мм, $\delta_3 = 1,5$ мм для варианта а) и $\delta_3 = 3$ мм для варианта б), $L_1 = 26$ мм $L_2 = 18$ мм, $r = 5,7$ мм.

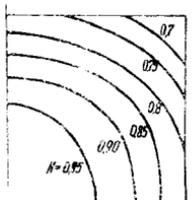


Рис. 3. Карта изотерм источника тепла (показано 1/4 площади источника).

$$F_{\text{ист.}}/F_{\text{подл.}} = 0,25.$$

Значения R_{t1} одинаковы для обеих конструкций и равны $R_{t1} = 285$ град/вт, сопротивление R_{t2} для варианта а) $R_{t2} = 1340$ град/вт, для б) $R_{t2} = 907$ град/вт. Если величину рассеиваемой ЭЛК мощности P считать равной 10 мвт, а $N_r = 0,8$, то температура в центре источника тепла будет равна

для варианта а) $\theta_{ц} = 2,94^{\circ}\text{C}$,

для варианта б) $\theta_{ц} = 2,70^{\circ}\text{C}$.

Более высокое значение температуры для варианта а) объясняется худшими условиями теплоотвода через слои 2, 3, 4. Однако проведенный анализ и расчет температуры двух вариантов конструкций ЭЛК показывает, что собственный нагрев ЭЛК невелик и не может оказать существенного влияния на работу ЭЛК.

Л и т е р а т у р а

1. Кожевникова Е.Д. Применение электрического моделирования для анализа тепловых режимов микросхем. Изв. ИЭТИ, 1968, вып. 64.
2. Кожевникова Е.Д. Исследование и разработка методики расчета тепловых режимов герметизированных пленочных микросхем. Канд. дисс., ИЭТИ, 1971.
3. Дульнев Г.Н. Теплообмен в радиоэлектронных устройствах, Госэнергоиздат, М.-Л., 1963.

ANALYSIS AND CALCULATION OF THERMAL
REGIME OF ELECTROLUMINESCENT CAPACITORS

I. Dubovitskaya, E. Koshevnikova

S u m m a r y

For the analysis of the thermal field of the electro-luminescent capacitors (ELC) a two-dimension model with third-type boundary conditions is outlined.

The solution of the thermal field equation of the proposed model for rectangular plate is used for the calculation of the thermal regime of the ELC.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

<u>Н.А. Власенко. Фото и электролюминесценция пленок.....</u>	3
<u>N. Vlasenko. Photo- and Electroluminescence of Thin Films. Summary</u>	68
<u>В.П. Васильченко, К.Д. Пиир, К.-С.К. Ребане. Волны яркости пленочных электролюминесцентных конденсаторов</u>	69
<u>V. Vasilchenko, K. Piir, K.-S. Rebane. The Brightness Waves of the Electroluminescent Layer Capacitors. Summary</u>	80
<u>К.Д. Пиир, К.-С.К. Ребане. О механизме свечения тонкопленочных электролюминесцентных конденсаторов</u>	81
<u>K. Piir, K.-S. Rebane. On the Mechanism of the Brightness of the Electroluminescent Capacitors of Thin Films. Summary.....</u>	92
<u>И. Ершова, К.-С.К. Ребане. Электрическая прочность тонких пленок ZnS</u>	93
<u>I. Ershova, K.-S. Rebane. The Investigation of the Breakdown Voltage of Thin ZnS Layers. Summary.....</u>	96
<u>Л.Д. Матизен, Э.К. Тальвисте. Определение диэлектрической проницаемости электролюминофоров</u>	97
<u>L. Matisen, E. Talviste. Determination of Dielectric Permeability of Electrolumino-phores. Summary.....</u>	104

<u>Н.П. Сошин.</u> К вопросу о старении электролюминесцентных конденсаторов	I05
<u>N. Soshchin.</u> On the Problem of Ageing of Electroluminescent Capacitors. Summary.....	II3
<u>Д.П. Адлер.</u> О планировании эксперимента в электролюминесценции	II4
<u>Yu. Adler.</u> On Designing of Experiment in Electroluminescence. Summary.....	II7
<u>И.М. Дубовицкая, А.А. Таммик, С.П. Яксман.</u> Определение оптимальной влагостойкости компаундов для герметизации ЭЛК с помощью математического планирования эксперимента	II8
<u>I. Dubovitskaya, A. Tammik, S. Jaksman.</u> Obtaining of Optimal Damp-Proofness of Compound with the Method of Mathematical Designing of the Experiment. Summary	I23
<u>И.М. Дубовицкая, А.А. Таммик, С.П. Яксман.</u> Влияние герметизирующего компаунда на скорость старения ЭЛК	I24
<u>I. Dubovitskaya, A. Tammik, S. Jaksman.</u> The Influence of the Hermetic Compound on the Speed of Aging of ELC-s. Summary.....	I30
<u>И.М. Дубовицкая.</u> О причинах неактивированной сорбции влаги герметизированным ЭЛК.....	I3I
<u>I. Dubovitskaya.</u> About Reasons of Unactivated Sorption of Humidity by Hermetically Sealed Electroluminescent Capacitor . Summary ...	I40
<u>И.М. Дубовицкая, Е.Д. Кожевникова.</u> Анализ и расчет теплового режима электролюминесцентных конденсаторов	I4I
<u>I. Dubovitskaya, E. Koshevnikova.</u> Analysis and Calculation of Thermal Regime of Electroluminescent Capacitors. Summary.....	I46

Фото и электролюминесценция пленок.
И.А. Власенко. "Уч. зап. Тартуского гос.
университета", вып. 315, Тарту, 1973,
стр. 3-68.

В первой части обзорной статьи рассмотрены особенности способов получения фотолуминесцентных пленок и сделана попытка объяснить природу центров свечения в пленках CdS , ZnS , ZnO , CuJ .

Приведены результаты исследования энергетической схемы уровней - ответственных за зеленую и синюю полосы люминесценции в твердых растворах $ZnS_x Cd_{1-x} S$, Cu , Cl .

Во второй части обсуждаются вопросы получения электролюминесцирующих пленочных структур. Приведены результаты исследования электролюминесценции при возбуждении пленочных структур в переменном и постоянном электрических полях.

При обсуждении вопросов старения отмечается существование двух механизмов старения. Даются рекомендации по повышению долговечности электролюминесцентных пленок. Описаны возможности применения пленочных электролюминесцентных источников света.

Илл. 22. Библ. 118 назв.

Волны яркости пленочных электролюминесцентных конденсаторов. В.П. Васильченко, К.Ю. Пийр, К.-С.К. Ребане. "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып. 315, Тарту, 1973, стр. 69-80.

Исследовали волны яркости и их разгорание для пленочных структур $SnO_2 - ZnS - SiO - Al$, $SnO_2 - SiO - ZnS - Al$ и $SnO_2 - SiO - ZnS - SiO - Al$ в зависимости от толщины электролюминесцирующей пленки $ZnS \cdot Mn$ или $ZnS \cdot Mn, Cu$. В структурах с одним слоем SiO с уменьшением толщины пленки ZnS волна яркости, соответствующая перегону электронов в сторо-

ну неизолированного электрода, постепенно ослабляется и при толщинах $d \leq 0,5$ мкм почти исчезает. При исключении инжекции из электрода обе волны яркости разгораются медленно. Наблюдаемые явления объясняются на основании идеи о резонансной передаче энергии возбуждения от голубых или зеленых центров к ионам Mn^{2+} .

Илл. II. Библ. I3 назв.

УДК 535.37:548.736

О механизме свечения тонкопленочных электролюминесцентных конденсаторов. К.Ю. Пийр, К.-С.К. Ребане. "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып. 315, Тарту, 1973, стр.81-92.

Изучена зависимость напряженности, необходимой для получения определенного уровня яркости электролюминесценции пленочных конденсаторов от толщины последних. Для фосфора $ZnS-Mn, Cl$ исследовано влияние добавочных примесей (Cu , Ag , Al , Ce и Eu) на указанную зависимость. Наблюдаемые закономерности объясняются на основании предположения о существовании двух механизмов возбуждения пленок, присутствием этапа резонансной передачи энергии ионам Mn^{2+} и образованием положительного объемного заряда в пленке сульфида цинка.

Илл. 8. Библ. II назв.

УДК 537.311.33

Электрическая прочность тонких пленок ZnS . И.Ершова, К.-С.К. Ребане. "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып. 315, Тарту, 1973, стр. 93-96.

Показано, что электрическая прочность пленок ZnS уменьшается с увеличением толщины пленки, а начиная с толщины 0,7-1,0 мкм остается неизменной. Предполагается, что эта закономерность определяется рассеянием и рекомбинацией облака подвижных электронов на поверхности кристалла.

Илл. I, Библ. 4 назв.

УДК 537.226.3

Определение диэлектрической проницаемости электролюминофоров. Л.Д. Матизен, Э.К. Тальviste. "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып. 315, Тарту, 1973, стр. 97-104.

Определена диэлектрическая проницаемость порешковых цинксульфидных электролюминофоров методом погружения в бинарные смеси жидких диэлектриков (циклогексан - ацетон, бензол - ацетон) с известными значениями диэлектрической проницаемости.

Установлено, что электролюминофоры различного спектра свечения имеют различные проницаемости:

$$\epsilon_{\text{зел.}} = 10, \epsilon_{\text{голуб.}} = 12,3 \text{ и } \epsilon_{\text{желт.}} = 16,5.$$

Илл. 3. Библ. 10 назв.

УДК 535.376.2

К вопросу о старении электролюминесцентных конденсаторов. В.П. Содин. "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып.315, Тарту, 1973, стр. 105-113.

На основании физико-химических представлений о механизме старения ЭЛК получены аналитические зависимости, связывающие время спада яркости и относительную величину падения с константой скорости, формальным порядком процесса старения, величиной начальной яркости и параметрами возбуждающего напряжения. Приведены экспериментальные результаты, согласующиеся с расчетными данными.

Илл. I, Табл. 2, Библ. II назв.

УДК 519.240

О планировании эксперимента в электролюминесценции. В.П. Адлер. "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып. 315, Тарту, 1973, стр. 114-117.

В работе обосновывается необходимость применения методов математического планирования эксперимента в исследованиях по электролюминесценции. Показана возможность применения планирования как в целом, так и поэтапно.

Библ. 13 назв.

УДК 535.37:548.736

Определение оптимальной влагостойкости компаундов для герметизации ЭЛК с помощью математического планирования эксперимента. И.М. Дубовицкая, А.А. Таммик, С.П. Яксман. "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып. 315, Тарту, 1973, стр. 118-123.

Исследовано старение ЭЛК, герметизированных различными заливочными составами. Найден оптимальный состав компаунда, который позволяет получить максимальное прогнозируемое эффективное время жизни ЭЛК (2700 часов).

При проведении эксперимента и обработке данных использовалось математическое планирование эксперимента.

Илл. 4. Библ. 8 назв.

УДК 535.37:548.736

Влияние герметизирующего компаунда на скорость старения ЭЛК. И.М. Дубовицкая, А.А. Таммик, С.П. Яксман. "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып. 315, Тарту, 1973, стр. 124-130.

Проведен анализ кривых старения ЭЛК, залитых различными составами на основе смолы ЭД-5. Определено влияние различных пластификаторов, отвердителей и наполнителей на влагозащитные свойства конструкции. Показано, что при определении состава компаунда, пригодного для герметизации ЭЛК, следует дифференцированно подходить к выбору смолы, пластификатора, отвердителя и наполнителя.

Илл. 4. Библ. 12 назв.

УДК 535.37:548.736

О причинах неактивированной сорбции влаги герметизированным ЭЛК. И.М. Дубовицкая, "Уч. зап. Тартуского гос. университета", вып. 315, Тарту, 1973, стр. 131-140.

В работе дается оценка неактивированной сорбции влаги электролюминесцентным элементом, герметизированным эпоксиэпидной смолой.

Приводится расчет внутренних напряжений, возникающих на выводах за счет разницы в температурных коэффициентах линейного расширения металла и компаунда.

Для расчета внутренних напряжений использовалась задача Ляме.

Илл. 4. Библ. 7 назв.

Анализ и расчет теплового режима
электролюминесцентных конденсаторов.
И.М. Дубовицкая, Е.Д. Кожевникова,
"Уч. зап. Тартуского гос. универси-
тета", вып. 315, Тарту, 1973, стр. 141-
- 146.

Для анализа теплового поля электролюминесцентного конденсатора (ЭЛК) выбрана двумерная модель с граничными условиями третьего рода.

Решение уравнения теплового поля выбранной модели для прямоугольной пластины использовано для расчета тепловых режимов ЭЛК.

Илл. 3. Библ. 3 назв.