

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI
TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

830

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА
СВЕТЯЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ
И СТРУКТУР СУЛЬФИДОВ
ЦИНКА И КАЛЬЦИЯ

Труды по электролюминесценции

XVI



TARTU 1988

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893.a. VIHK 830 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.г

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА
СВЕТЯЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ
И СТРУКТУР СУЛЬФИДОВ
ЦИНКА И КАЛЬЦИЯ

Труды по электролюминесценции

XVI

ТАРТУ 1988

Редакционная коллегия: Л.А. Пунг (председатель),
У.Х. Нымм, А.К. Айдла.

Ответственный редактор: Т.В. Битова

Содержание

К. - С. К. Ребане . Развитие научных исследований в лаборатории электролюминесценции и полупроводников (ЛЭП) за 25 лет.	6
K. -S. K. Rebane. The scientific investigations in the laboratory of electroluminescence and semiconductors (LES) during the 25 years. Summary. 18	18
В.П. Васильченко, Л.Л. Матизен. Влияние процессов возбуждения марганцевых центров на вольт-яркостную характеристику тонкопленочных электролюминесцентных индикаторов на базе ZnS:Mn ..	19
V.P. Vasilchenko, L.L. Matisen. The influence of excitation and -excitation processes of manganese centres on the brightness-voltage characteristics of ZnS:Mn A.C. thin film electroluminescent devices . Summary.....	29
В.П. Васильченко, Л.Л. Матизен. Способ определения концентрации Mn в тонкопленочной электролюминесцирующей структуре на базе ZnS	30
V.P. Vasilchenko , L.L. Matisen. The method of determination of manganese concentration in the thin-film electroluminescent structure based on ZnS . Summary	36
А.Н. Горбань, А.П. Добрун, М.В. Фок. Механизм электролюминесценции пленочных структур $Cu_xS-ZnS:Cu$, Mn, Cl-Al, работающих на постоянном токе.....	37
A.N. Gorban, A.P. Dobrun, M.V. Fok. The mechanism of D.C. electroluminescence in $Cu_xS-ZnS:Cu$, Mn, Cl-Al film structure . Summary.....	60
Л.Д. Матизен, К.-С.К. Ребане. О двух видах старения порошкообразных электролюминесцентных элементов..	61
L.D.,Matisen, K.-S.K. Rebane. About two type of degradation of electroluminescent capacitors (ELC). Summary.....	68
Я.Д. Лебедев, М.В. Фок, М.Д. Шагалов. К вопросу о механизме полчризованной электролюминесценции в свето-	

	излучающих структурах на основе нитрида галлия..	69
J.D. Lebedev, M.V. Fok, M.D. Shagalov. On the problem of the mechanism of electroluminescence in the GaN:(Zn-O) light-emitting structures. Summary...		82
Я.Д. Лебедев, М.В. Фок, М.Д. Шагалов. О реальности инжекционного механизма электролюминесценции в структурах из GaN : (Zn-O).....		83
J.D. Lebedev, M.V. Fok, M.D. Shagalov. On reality of the injectional mechanism of the electroluminescence in GaN:(Zn-O) structures. Summary...		92
С.И. Власкина, М.А. Кадыров, В.Е. Родионов, Х.А.Шамуратов. О возможности получения светоизлучающих диодов на гетероэпитаксиальных пленках карбида кремния.....		93
S.I. Vlaskina, M.A. Kadirov, V.E. Rodionov. On the possibility of obtaining light-emitting diodes on hetero-epitaxial films on silicon carbide..... Summary.....		97
Т.П. Лехто, К.В. Реало, А.Л. Теммо, Т.В. Пузенко. Электролюминесцентные излучатели постоянного поля на основе CaS-Ce		98
T.P. Lehto, K.V. Realo, A.L. Temmo, T.V. Puzenko. D.C. electroluminescent devices based on CaS-Ce. Summary.....		105
К.Э. Таркпеа, А.Э.-Р. Отс. F ⁺ - центры и оптическое поглощение окиси цинка		106
K.E. Tarckpea, A.R. Ots. F ⁺ -centres and optical absorption of zinc oxide. Summary		118
Л.И. Кромонов. О технологии изготовления тонкопленочного термопреобразователя.....		119
L.I. Kromonov. On the technology of preparing thin-filmed thermal converter. Summary.....		125
Ю.Я. Лембра, У.Э. Калълайд. К теории вакуумного нанесения пленки на вращающийся цилиндр из оссимитрично расположенного источника.....		126
J.J.Lembra, V.E.Kaljulaid. On the theory of vacuum depo-		

sition of layer on the rotating cylindrical substrate assymetrically located source. Summary. I34

Д.Я. Лембра, Х.В. Сиймон. Об одной разновидности установки вакуумного испарения в методе послойной атомной эпитаксии.....I35

J.J. Lembra, H.V. Simon. A variant of device for vacuum deposition in the atomic layer epitaxy method..Summary.....I44

РАЗВИТИЕ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ЛАБОРАТОРИИ
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ (ЛЭП)
ЗА 25 ЛЕТ

К.-С.К. Ребане

В работе дается краткий обзор научных исследований, выполненных в лаборатории электролюминесценции и полупроводников за 25 лет ее существования.

В СССР после первых работ О.В. Лосева исследования по электролюминесценции были начаты в 50-ых годах в Физическом институте АН СССР [1, 2].

В Тарту первые предложения исследовать электролюминесценцию (эффект Дестрио) были высказаны уже в начале 50-ых годов, однако занятость другими проблемами отодвинула начало работ почти на 5-8 лет (см. [3]). В 1960 г. при Тартуском госуниверситете организована ЛЭП. В [3] были рассмотрены вопросы кадров, научных сотрудников ЛЭП и общие проблемы развития этого научного подразделения университета. В данном обзоре основное внимание будет уделено развитию научных исследований в лаборатории. При этом вопросы научно-конструкторской работы и работы, непосредственно не связанной с электролюминесцентной тематикой, обсуждаться не будут. Краткий обзор их дан в [4].

Основной проблемой научно-исследовательской работы ЛЭП за рассматриваемые 25 лет являлось исследование физического строения и кинетики процессов в светящемся твердом теле. В ходе этих исследований велась работа над рядом тем, обсуждаемых ниже.

Инфракрасное тушение электролюминесценции (ЭЛ)

Эти исследования начались в 1958-1959 годах в Институте физики и астрономии АН ЭССР и были продолжены в первые годы существования ЛЭП К.-С.К. Ребане, Э.К. Тальвисте и В.П. Васильченко. Перечень их приведен в списке публикаций ЛЭП за

первое десятилетие ее существования [5]. В этих работах описаны результаты экспериментального исследования действия инфракрасного (ИК) света на яркость и волны яркости ЭЛ. Выяснено, что ИК излучение, уменьшая суммарную яркость излучения, увеличивает степень зависимости яркости излучения от обратного значения приложенного напряжения. Подробно изучено действие ИК света на частотную зависимость ЭЛ и показано, что при частотах ниже одного Гц коэффициент ИК тушения ЭЛ приближается к 100%. Установлены также закономерности действия ИК света на волны яркости в отдельные моменты времени.

Дальнейшее развитие работ по изучению действия ИК излучения на ЭЛ изложено в кандидатской диссертации В.П. Васильченко [6]. Она является первой диссертацией, завершенной при ЛЭП. На основании анализа выведенной в диссертации теоретической формулы для главного типа волны яркости ЭЛ было показано, что эффективность ИК тушения экспоненциально зависит от интенсивности и длительности воздействия ИК света на возбужденный люминофор. Был предложен метод воздействия на форму и амплитуды волны яркости ЭЛ путем изменения концентрации предварительно ионизованных центров свечения при помощи импульсов ИК или ультрафиолетового света. Экспериментально оценивалась величина поперечного сечения для освобождения под действием квантов ИК света дырок из ионизованных центров свечения ($\sim 10^{-17}$ см²).

К вопросам действия ИК света на электролюминесценцию мы вернулись в работе [7], в которой нами для объяснения действия ИК света впервые учитывалась пространственная неоднородность распределения заряда в люминофоре. Была предложена методика разделения эффектов тушения и усиления стационарной яркости ЭЛ, обусловленной ИК светом, а также изучена зависимость усиления и вспышечного разгорания ЭЛ от температуры, частоты и величины напряжения приложенного поля. Показано, что усиление и вспышечное разгорание связаны с образованием и ликвидацией в объеме кристаллов положительного дырочного заряда, который не допускает диффузии дырок, образованных в области высокого поля, в объем кристалла.

Все эти работы внесли определенный вклад и в теорию механизма электролюминесценции.

Эквивалентная схема электролюминесцентного элемента (ЭЛЭ) и метрология электролюминесценции

В начале 60-ых годов Л.А. Уйбо, Э.К.Тальвисте и В.П. Васильченко приступили к изучению зависимости параметров ЭЛЭ от напряжения и тока. Анализ результатов этих измерений продиктовал необходимость составления эквивалентной схемы ЭЛЭ. Уже в первой работе [8] нашего коллектива на эту тематику учитывался нелинейный характер ЭЛЭ. Предложенная эквивалентная схема позволила объяснить ряд наблюдаемых в опыте закономерностей. Изучались различные варианты эквивалентных схем (см., например, [9]), а в работе [10] дано обобщение метода эквивалентных схем в ЭЛ. В этой же работе авторы обсуждают и возможности измерения параметров ЭЛЭ с учетом результатов анализа эквивалентных схем. К этому времени (к середине 70-ых годов) в нашей стране стало очень актуальным унифицирование методики измерения параметров ЭЛЭ. На базе выполненных работ наши исследователи предложили приемлемые методы измерения параметров ЭЛЭ и даже варианты соответствующих приборов. Так, в работе [11] приведено описание ряда приборов и методов измерения параметров электролюминесцентных конденсаторов - значений резистора и емкости двухэлементной эквивалентной схемы, кинетики проводимости конденсатора при его возбуждении, а также величины постоянного напряжения. В ЛЭП начали изготавливать по заказам НИИ и предприятий страны приборы для измерения параметров ЭЛЭ. В настоящее время их широко применяют для определения параметров различных ЭЛЭ и для проверки их качества в процессе производства. Недавно группа наших исследователей предложила новые варианты приборов, предназначенных для изучения и контроля производства тонкопленочных электролюминесцентных элементов [12].

Кроме указанного большого практического значения, метод эквивалентных схем занимает еще и важное место при обсуждении и анализе различных эффектов, возникающих при изучении электролюминесцентных конденсаторов.

Изучение распределения поля в электролюминесцентном конденсаторе и поверхностного состояния электролюминофора

В 1964-1965 гг. Э.К.Тальвисте начал усиленное изучение диэлектрических характеристик гетерогенных систем, каковой и является электролюминесцентный конденсатор (см., например, [13]). На основании результатов этого исследования он смог предложить оптимальные параметры для электролюминесцентных

конденсаторов с защитными слоями. Он применил также метод статического учета контактирующих зерен с барьерами и установил, что этот метод по содержанию аналогичен как методу теории гетерогенных систем, так и методу эквивалентных схем. Эти результаты Э.К. Тальвисте обобщил в своей кандидатской диссертации, защищенной в 1972 году [14]. В ходе подготовки кандидатской диссертации, выполненной под руководством М.В. Фока, Э.К. Тальвисте начал заниматься и изучением влияния электрического состояния поверхности кристаллов электролюминофора на способность к ЭЛ [15]. В дальнейшем, более десяти лет, он продолжал кропотливую работу по изучению влияния обработки поверхности различными химическими веществами, чтобы подтвердить свой последний тезис в автореферате кандидатской диссертации - "Высокая чувствительность яркости ZnS-электролюминофоров по отношению к сравнительно низким плотностям дополнительно сообщенного заряда (по сравнению с предельно возможным - порядка 10^{14} см) позволяет заключить, что ZnS-люминофоры имеют запас в повышении яркости". Только самые последние годы его жизни принесли окончательный успех. К сожалению, изложить свои мысли он успел только в кратких тезисах [16] и в заявке на авторское свидетельство, где показана возможность существенной стабилизации работы электролюминесцентных источников света при помощи применения слоя суперионного проводника в конденсаторе.

Изучение деградации электролюминесценции

Если первой темой, которой начинали заниматься в ЛЭП, было изучение действия ИК света на ЭЛ, то второй является изучение старения (деградации). Уже в 1962 году по этой теме появилась первая публикация [17], в которой было установлено, что кроме уменьшения яркости ЭЛ со временем уменьшаются также емкость и диэлектрические потери конденсатора. Вскоре после этого появились работы по изучению действия влаги на старение сублиматфосфоров [18]. В период 70-ых годов в лаборатории усиленно работали над проблемой исключения доступа влаги к зерну люминофора. На эту тему А.А.Таммик, Э.К. Тальвисте и И.М. Дубовицкая опубликовали несколько десятков статей в Ученых записках Тартуского государственного университета, посвященных проблеме ЭЛ (см., например, [19-21]). С этого времени такие сборники издаются регулярно. В них охотно печатают свои работы и исследователи из других коллективов. Более чем 15 лет это издание является практически един-

ственным регулярно публикуемым изданием, посвященным электролюминесценции.

Вскоре выяснилось, что органические герметизирующие материалы не являются пригодными для герметизации электролюминесцентных источников света, и этой темой перестали заниматься. Изучение проблем деградации продолжалось. Э.К.Тальвисте, А. Таммик изучали кинетику старения. Была сделана попытка использовать новые пленочные герметизирующие пленки. В последние годы Э.К. Тальвисте и Л.Д. Матисен занимались исследованием влияния обработки поверхности на деградацию. К.-С. Ребане изучил действие диспергирования на деградацию и другие свойства электролюминесценции [22]. За разработку новых вариантов защищенных от влаги электролюминесцентных конденсаторов ряд сотрудников лаборатории во главе с заведующим А.А. Таммиком получили несколько авторских свидетельств.

Одновременно с изучением деградации (старения) электролюминесцентных конденсаторов В.П. Васильченко и его молодые коллеги выяснили ряд важных факторов, определяющих потемнение электролюминофоров [23].

К проблеме деградации относятся и вопросы формовки. Они особенно важны в физике и технике тонкопленочных электролюминесцентных панелей, о которых будет сказано в дальнейшем. Такие же проблемы возникают и в случае электролюминесцентных панелей постоянного тока. Некоторые работы нашего коллектива были посвящены и этим вопросам.

Тонкопленочные электролюминесцентные экраны и физика образования тонких пленок

Тонкопленочные электролюминесцирующие экраны представляли для нас интерес с самого начала организации ЛЭП (см., например, [18]). Предполагалось, что на их базе можно изготовить низковольтные электролюминесцентные источники света. Это ожидание не оправдалось, но идея стимулировала усиленное изучение тонкопленочных электролюминесцентных структур.

С целью разработки метода получения качественных пленок сульфида цинка для электролюминофоров было проведено основательное исследование образования начальных стадий пленок сульфида цинка, селенида цинка и теллерида цинка на подложках из щелочно-галоидных кристаллов. Это были в основном электронно-микроскопические исследования, которые позволили определить условия образования текстурированных пленок и природу образования их. Они были завершены к 1973 г. защитой

кандидатской диссертации И.Ф. Тигане 24. Позже И.Ф. Тигане изучил возможности создания гетерреструктуры на базе сульфида цинка и атомарных полупроводников. Недавно он разработал методику исследования электронным микроскопом микроскопического строения и его изменения в процессе перехода тонкопленочных структур типа Мита-Иногучи в состояние со стабильным ярким излучением [25]. К сожалению, эта его работа осталась последней. Одновременно с этими работами исследовались и свойства пленочных электролюминесцентных экранов. Например, было установлено, что наблюдаемые в пленках $ZnS-Cu$, Mn эффекты можно объяснить привлечением идеи о резонансных переходах энергии к ионам марганца [26]. Но низкая стабильность таких электролюминесцентных пленок существенно уменьшила интерес к этим структурам. Только с появлением работ Мита и Иногучи и возможности ознакомления с их работами на месте во время поездки автора данного обзора в Японию в 1977 году у нас вновь возник интерес к этим структурам. Скоро такие структуры появились в Москве и Киеве у Н.А.Власенко. В Тарту их изучал доцент В.П.Васильченко с сотрудниками. Был разработан новый эффективный метод определения спектра уровней захвата в тонкопленочных электролюминесцентных элементах (ТЭЭ), установлен механизм включения ТЭЭ, изучены поляризационные явления в этих структурах и выяснен еще ряд других свойств этих структур. Результаты исследований опубликованы в ряде статей. Обзор этих работ дан в виде ряда докладов на расширенном заседании секции электролюминесценции Научного совета по люминесценции АН СССР, посвященном 60-летию открытия электролюминесценции [27].

Кроме исследования физических свойств ТЭЭ, в ЛЕП в последние годы начаты работы по синтезу тонких пленок сульфида цинка методом послойной атомной эпитаксии [28]. Большое практическое значение имеют теоретические работы доцента кафедры теоретической физики Ю.Я. Лембра о росте пленки сульфида цинка методом молекулярных пучков. В этом направлении им с сотрудниками в течение последних лет опубликовано около десяти статей (см., например, [29]).

Изучение спектральных свойств и механизма электролюминесценции

Разные вопросы механизма электролюминесценции обсуждались при объяснении экспериментальных результатов. Среди них надо отдельно отметить некоторые исследования, выполненные

Э.К. Тальвисте и Т.Х. Кюльмоя. В работе [30] предложена модель многоступенчатого туннелирования носителей тока через барьер в гетеропереходах, образованных узкозонным и широкозонным полупроводниками, содержащий множество локальных энергетических уровней. В работе [31] приводится анализ модели электролюминесцирующей системы, где возбуждение центров свечения происходит туннельной эмиссией дырок с поверхностных уровней. Большой интерес представляет и предложенный Т.Х. Кюльмоя и Э.К. Тальвисте метод исследования распределения электрического поля в электролюминесцентном конденсаторе [32]. В работе [33] показано, что в ЭЛ системах существует критическое напряжение, выше которого развивается ЭЛ, связанная эмиссией носителей в кристаллы и характеризуемая постоянством квантового выхода.

В.П. Васильченко с сотрудниками установил, что слабое свечение с широким спектром излучения в тонкопленочных электролюминесцентных структурах обусловлено переходом горячих электронов внутри зоны проводимости. Изучен ряд характеристик этого свечения (спектр, кинетика) [34].

В течение ряда лет Л.А. Лембра проводила интересные исследования спектров ЭЛ при разных условиях возбуждения (см., например, [35]) и установила интересные отличия их от спектров излучения фотолюминесценции и фотоэлектролюминесценции. К сожалению, ее преждевременная смерть прервала эти работы.

Исследование свойств электролюминесцирующих материалов

Т.О. Уустаре провел большой цикл исследований, в ходе которых он изучил реконструкцию чистой поверхности InP , InAs , InSb , GaP , GaAs , GaSb . Им было также показано, что адсорбция кислорода при комнатной температуре приводит к образованию неупорядоченных слоев на (100) поверхности всех исследованных соединений. Изучались и другие явления, связанные с чистой поверхностью этих соединений. Результаты подытожены в кандидатской диссертации Т.О. Уустаре [36].

Большинство работ по исследованию свойств основных электролюминесцентных материалов, в том числе сульфида цинка, выполнены преподавателями и аспирантами кафедры экспериментальной физики. Подробно исследованы электрические и спектральные свойства, центры захвата, кинетика свечения, тушение и стимуляция, влияние ионного легирования и др. Эти результаты подытожены в кандидатских [37-44] и в докторской диссертациях [45], а также в монографических обзорах [46-49].

Хотя эти работы непосредственно не входят в тематику ЛЭП и выполнены вне лаборатории, их связь с работой лаборатории и влияние на результаты ее работы существенны.

Всеми этими работами ЛЭП внесен ощутимый вклад в развитие электролюминесценции в СССР. Подробнее с перечнем выполненных в ЛЭП работ можно ознакомиться по библиографии, опубликованной в данном сборнике. Обзор опытно-конструкторских работ, которые имеют очень большое значение в деятельности ЛЭП за все эти 25 лет, мы собираемся опубликовать в следующем сборнике трудов лаборатории.

Литература

1. Ребане К.-С.К. Об истории открытия явления электролюминесценции // Уч. зап. Тарт ун-та. - 1984. - Вып. 692: Образование электролюминесцирующих структур на сульфиде цинка. - С. 3-8.
2. Ребане К.-С.К. 60 лет электролюминесценции // Тез. докл. к расширенному заседанию секции электролюминесценции Научного совета по люминесценции АН СССР, посвящ. 60-летию открытия электролюминесценции (Тарту, 25-27 июня 1985). - Тарту, 1985. - С. 12.
3. Ребане К.-С.К. К двадцатилетию проблемной лаборатории электролюминесценции и полупроводников ТГУ // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1980. - Вып. 553: Электролюминесцирующие структуры. - С. 3-11.
4. Ребане К.-С.К., Таммик А.А., Тигане И.Ф. Об изготовлении и исследовании тонких пленок, применяемых для создания многослойных структур // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1975. - Вып. 346. - С. 73-86.
5. Список работ по электролюминесценции, выполненных сотрудниками лаборатории электролюминесценции и полупроводников Тартуского государственного университета за 1960-1970 гг. // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1971. - Вып. 271. - С. 123-127.
6. Васильченко В.Л. Формирование волны яркости предпробойной электролюминесценции: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. - Тарту, 1968. - 20 с.
7. Васильченко В.Л., Дайнола В.Н., Ребане К.-С. Вспышечное разгорание и усиление электролюминесценции, обуслов-

- ленное инфракрасным излучением // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1975. - Вып. 346. - С. 110-125.
8. Васильченко В.П., Уйбо Д.Я. Электролюминесцентный конденсатор как элемент электрической цепи // Тр. Ин-та физики и астрономии АН ЭССР. № 30. Исследования по люминесценции. - Тарту, 1964. - С. 78-87.
 9. Васильченко В.П., Тальвисте Э.К. Линейная эквивалентная схема электролюминесцентного конденсатора // Изв. вузов СССР. Физика. - 1970. - № II. - С. 82-88.
 10. Васильченко В.П., Тальвисте Э.К. Электролюминесцентный конденсатор как нелинейный электронный прибор. // Уч. зап. Тарт. ун-та - 1972. - Вып. 292. - С. 46-66.
 11. Васильченко В.П. Приборы для измерения электрических параметров электролюминесцентных конденсаторов // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1980. - Вып. 553: Электролюминесцирующие структуры. - С. 63-69.
 12. Васильченко В.П., Войханский М.А., Каск А.К. Аппаратура для исследования ТЭЭ // Тез. докл. к расширенному заседанию секции электролюминесценции Научного совета по люминесценции АН СССР, посвящ. 60-летию открытия электролюминесценции (Тарту, 25-27 июня 1985). - Тарту, 1985. - С. 77.
 13. Тальвисте Э.К., Калдер Х.Я. О распределении электрического поля в электролюминесцентном конденсаторе // В. прикл. спектр. - 1966. - Т. 5. - С. 751-755.
 14. Тальвисте Э.К. Влияние диэлектрической среды на электролюминесценцию ZnS-люминофоров: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. - Тарту, 1972. - 17 с.
 15. Реало К.В., Тальвисте Э.К., Фок М.В. Влияние обработки поверхности на электролюминесценцию порошковых ZnS-электролюминофоров // Тез. докл. на III совещ. по электролюминесценции. - Тарту, 1969. - С. 47-48; Электролюминесценция твердых тел. - Киев: Наукова Думка, 1971. - С. 284-286.
 16. Тальвисте Э.К. Особенности приповерхностной электролюминесценции поликристаллических люминофоров // Тез. докл. к расширенному заседанию секции электролюминесценции Научного совета по люминесценции АН СССР, посвящ. 60-летию открытия электролюминесценции (Тарту, 25-27 июня 1985). - Тарту, 1985. - С. 18-19.

17. Заботин В.М., Ребане К.-С.К., Саморуков В.Е. О некоторых вопросах электролюминесценции и электрофотолюминесценции // Тр. ин-та физики и астрономии АН ЭССР. - Тарту, 1962. - С. 102-106.
18. Пийр К.Д., Ребане К.-С.К., Реало К.В. О влиянии влаги и химического состава на старение сублиматфосфоров // Изв. вузов СССР. Физика. - 1967. - № 3. - С. 125-127.
19. Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1971. - Вып. 271: Тр. по электролюминесценции I. - 141 с.
20. Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1972. - Вып. 292: Тр. по электролюминесценции II. - 153 с.
21. Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1973. - Вып. 315: Тр. по электролюминесценции III. - 148 с.
22. Ребане К.-С.К. О действии диспергирования на электролюминесценцию // Изв. вузов СССР. - 1985. - № 6. - С. 99-101.
23. Васильченко В.П., Каск А.К. Роль проводимости связующего в процесс потемнения электролюминесцентных конденсаторов // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1982. - Вып. 592: Физика пленочных и гетероструктур. - С. 63-74.
24. Тигане И.Ф. Исследование образования эпитаксиальных пленок халькогенидов цинка на ионных кристаллах: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. - Тарту, 1973. - 18 с.
25. Тигане И.Ф. О микроструктуре электролюминесцентного слоя, заключенного между слоями Y_2O_3 // Тез. докл. к расширенному заседанию секции электролюминесценции Научного совета по люминесценции АН СССР, посвященному 60-летию открытия электролюминесценции (Тарту, 25-27 июня 1985). - Тарту, 1985. - С. 41.
26. Васильченко В.П., Пийр К.Д., Ребане К.-С.К. О механизме электролюминесценции тонких пленок // Электролюминесценция твердых тел и ее применение: Тр. IV совещ. по электролюминесценции (Черновцы, октябрь 1971). - Киев: Наукова Думка, 1972. - С. 225-228.
27. Тез. докл. к расширенному заседанию секции электролюминесценции Научного совета по люминесценции АН СССР, посвященному 60-летию открытия электролюминесценции (Тарту, 25-27 июня 1985). - Тарту, 1985. - С. 65, 66, 67, 77, 95.
28. Айдла А.К., Тамми А.-А.А. О новом методе изготовления тонкопленочных электролюминесцентных структур // Уч.

- зап. Тарт. ун-та. - 1983. - Вып. 655: Структура электролюминесцирующих материалов. - С. 120-130.
29. Лембра Ю.Я. К оценке неоднородности пленки в методе эпитаксии молекулярных пучков // Поверхность. Физика. Химия. - 1985. - № 9. - С. 81-85.
30. Тальвисте Э.К. Модель многоступенчатого туннелирования в широких барьерах // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1977. - Вып. 412. - С. 19-31.
31. Кюльмоя Т.Х., Тальвисте Э.К. Туннельное возбуждение электролюминесценции изолированных широкозонных кристаллов // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1982. - Вып. 592: - Физика пленочных и гетероструктур. - С. 9-15.
32. Кюльмоя Т.Х., Тальвисте Э.К. Метод исследования распределения электрического поля в электролюминесцентном конденсаторе // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1980. - Вып. 553: Электролюминесцирующие структуры. - С. 12-23.
33. Кюльмоя Т.Х., Тальвисте Э.К. О двух режимах возбуждения электролюминесценции // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1983. - Вып. 655: Структура электролюминесцирующих структур. - С. 86-91.
34. Битова Т.В., Васильченко В.П., Матисен Л.Л. Внутривозонная люминесценция в пленках ZnS // ЖПС. - 1982. - Т. 36. - С. 500-501.
35. Лембра Л.А., Селлиов Л.И. Об особенностях спектров излучения ZnS-электролюминофоров при совместном возбуждении фото- и электровозбуждением // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1982. - Вып. 632: Физические свойства электролюминесцирующих материалов. - С. 67-71.
36. Уустаре Т.О. Процессы реконструкции и взаимодействия с кислородом чистой (110) поверхности соединений АІІІВУ: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. - Тарту, 1984. - 13 с.
37. Нымм У.Х. Комплексное исследование фотоэлектрических и люминесцентных явлений в кристаллофосфорах типа ZnS: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. - Тарту, 1963. - 14 с.
38. Руттас В.И. Исследование инфракрасной стимуляции цинк-сульфидных люминофоров, содержащих различные примеси: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. - Тарту, 1967. - 10 с.
39. Раммо И.Х. ИК эффекты и строение центров свечения в фосфорах типа сульфида цинка: Автореф. дис. канд. физ.-

- мат. наук. - Тарту, 1970. - 17 с.
40. Отс А.Э. Исследование F-центров в сульфиде цинка методом ЭПР: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. - Тарту, 1971. - 18 с.
 41. Воолайд Х.Й. Центры свечения и центры окраски в фосфорах $\text{CaS} - \text{Cu}$: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. - Тарту, 1977. - 10 с.
 42. Семан В.О. Парамагнитные центры Pb^{3+} , Sn^{3+} и O_2^- в халькогенидах щелочно-земельных металлов: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. - Тарту, 1985. - 15 с.
 43. Лехто Т.П. Парамагнитные радиационные дефекты в рентгенизованных кристаллах SrO : Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. - Тарту, 1985. - 15 с.
 44. Тарклеа К.Э. Роль F- и F^+ -центров в электронных и ионных процессах сульфида цинка: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. - Тарту, 1985. - 12 с.
 45. Ребане К.-С.К. Центры захвата и рекомбинационные процессы в ZnS : Автореф. дис. д-ра физ.-мат. наук. - Тарту, 1972. - 27 с.
 46. Ньям У.Х. Хемосорбция и поверхностные свойства соединений $\text{AlIbVI} (\text{CaS})$ // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1975. - Вып. 346. - С. 14-72.
 47. Ньям У.Х. Инфракрасная люминесценция в сульфиде цинка и кадмия и центр меди в регулярном узле // Уч. зап. Тарт. ун-та. - 1979. - Вып. 509. - С. 95-138.
 48. Ньям У.Х. Природа люминесценции самоактивированных и активированных медью кристаллофосфоров типа сульфида цинка. - Тарту, 1980. - Деп. в ВИНТИ, № 4219-80.
 49. Ньям У.Х. Природа мелких доноров (акцепторов) в соединениях AlIbVI , индуцированное поглощение и инфракрасная стимуляция люминесценции и фотопроводимости в сульфиде цинка. - Тарту, 1981. - Деп. в ВИНТИ, № 2920-81.

THE SCIENTIFIC INVESTIGATIONS IN THE LABORATORY
OF ELECTROLUMINESCENCE AND SEMICONDUCTORS (LES)
DURING THE 25 YEARS

K.-S. Rebane

S u m m a r y

The paper gives a review of scientific work of the laboratory of electroluminescence and semiconductors during the 25 years. The main topics of the investigations are followings: 1. Infrared quenching of electroluminescence. 2. Equivalent schemes of electroluminescent condensers and metrology of electroluminescent condensers. 3. The distribution of the field in the electroluminescent condensers. Influence of the surface of crystals on the electroluminescence of condensers. 4. The maintenance of the electroluminescence. 5. Thin layer electroluminescent condensers. 6. Spectral properties and the mechanism of electroluminescence. 7. The properties of the electroluminescent materials.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ДЕВОЗБУЖДЕНИЯ
МАРГАНЦЕВЫХ ЦЕНТРОВ НА ВОЛЬТ-ЯРКОСТНУЮ ХАРАКТЕРИСТИКУ
ТОНКОПЛОСКОСЛОЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИНДИКАТОРОВ
НА БАЗЕ $ZnS:Mn$

В.П.Васильченко, Л.Л.Матизен

Показано, что вольт-яркостная характеристика (ВЯХ) тонкопленочных электролюминесцентных индикаторов (ТЭЛИ) в основном определяется двумя процессами: переносом заряда через активный слой и возбуждением марганцевых центров. При этом необходимо учитывать, что при больших плотностях возбуждения из-за медленной релаксации марганцевых центров число возбужденных центров перестает быть пропорциональным прошедшему заряду. Выведены формулы для расчёта зависимости средней яркости от частоты и амплитуды возбуждающего напряжения. Расчетные данные сравниваются с экспериментом. Обсуждаются вопросы, связанные с измерением степени возбуждения марганцевых центров и кинетических характеристик ТЭЛИ.

Вопросу изучения вольт-яркостных характеристик тонкопленочных электролюминесцентных индикаторов посвящено много работ (см., напр. [1,2]). Основное внимание при этом уделяется вопросам нелинейности ВЯХ при высоких возбуждающих напряжениях. В литературе часто используется термин "насыщение яркости". На неудачность этого термина обращено внимание еще в работе [1]. В ней указывается, что любая линейная зависимость в полулוגарифмических координатах дает т.н. "насыщение". По-видимому, следует говорить не о насыщении, а о сублинейной зависимости яркости от напряжения.

В данной работе будет показано, что все закономерности ВЯХ можно объяснить, исходя из самых очевидных предпосылок, не прибегая к введению дополнительных процессов, как например, кооперативные явления [2]. Яркость ТЭЛИ, в первом приближении, должна быть пропорциональна заряду, прошедшему через структуру. Об этом говорит малое изменение квантового

выхода в широком диапазоне напряжений [1] при низких рабочих частотах (до 200 Гц). Случай более высоких рабочих частот будет рассмотрен ниже. Поэтому сначала отметим основные закономерности процесса переноса заряда в ПЭЛИ.

Согласно электротехнической модели ПЭЛИ [3], величина переносимого заряда через слой полупроводника за время действия импульса возбуждающего напряжения будет равна:

$$Q = 2 C_d (U_0 - U_{пор}), \quad (1)$$

где C_d - емкость диэлектрика; $U_{пор}$ - амплитуда возбуждающего напряжения, при которой начинается резкий рост тока через структуру; U_0 - амплитуда импульса возбуждающего напряжения. Это означает, что, начиная с напряжения $U_0 = U_{пор}$, зависимость Q от U_0 будет представлять собой прямую линию.

Реальные вольт-зарядовые характеристики (ВЗХ) могут несколько отличаться от теоретических. Причины этих отклонений подробно проанализированы нами в [4]. Нелинейности ВЗХ будут отражаться и на ВЯХ, однако они не приводят к изменению квантового выхода. Их легко исключить из рассмотрения, изучая вместо ВЯХ, зависимость яркости от перенесенного заряда - зарядо-яркостную характеристику (ЗЯХ). ЗЯХ, как правило, более или менее сублинейна (рис.1).

Для того, чтобы понять причины этой сублинейности, проанализируем, как происходит процесс возбуждения марганцевых центров.

Обозначим через N_0 - число "активных", т.е. способных возбуждаться горячими электронами центров Mn^{2+} ; через n - поток электронов на единицу площади. Тогда скорость изменения числа возбужденных центров (N_t) за время возбуждения будет:

$$\frac{dN_t}{dt} = \sigma \alpha n (N_0 - N_t), \quad (2)$$

где σ - поперечное сечение ударного возбуждения марганцевых центров, α - число возбуждений, которое производит один электрон при проходе через пленку толщиной d . Решением этого уравнения будет

$$N_t = N_0 \left[1 - \exp \left(-\sigma \alpha \int_0^t n dt \right) \right]. \quad (3)$$

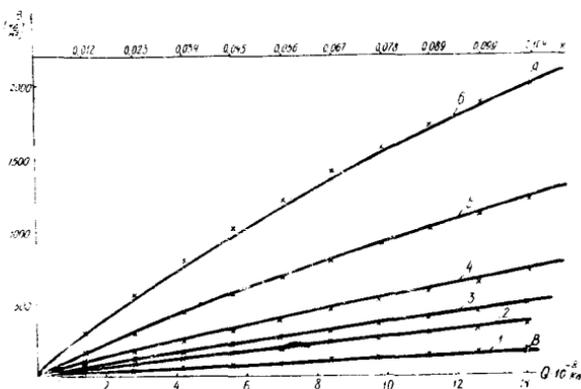


Рис. 1. Зависимость яркости электролюминесценции от прошедшего через структуру заряда для разных частот возбуждения: 1 - 250 Гц; 2 - 500 Гц; 3 - 710 Гц; 4 - 1000 Гц; 5 - 2000 Гц; 6 - 4000 Гц. А, В - точки нормировки. Сплошная кривая - экспериментальная зависимость, точки - расчетная зависимость.

Fig. 1. The dependence of the EL brightness on the charge transferred through the structure for different excitation frequencies. 1 - 250 Hz; 2 - 500 Hz; 3 - 710 Hz; 4 - 1000 Hz; 5 - 2000 Hz; 6 - 4000 Hz; A, B - rate setting points. Solid curves - experimental dependences, Points - calculated dependences.

Интеграл в показателе экспоненты дает число электронов, перенесенных за время возбуждения через единицу площади, т.е. $\int n dt = Q/es$, где Q - перенесенный заряд; e - заряд электрона; s - светящаяся площадь. Тогда выражение (3) можно записать в виде:

$$N_t = N_0 [1 - \exp(-\beta Q/es)]. \quad (4)$$

При выводе этой формулы мы не учитывали высвечивание Mn - центров за время возбуждения, что вполне оправданно, т.к. основной процесс возбуждения длится 5-10 мкс, а постоянная времени высвечивания основной массы центров составляет около 1 мс (при концентрации Mn около 1 вес.%), и даже для самых

быстрых центров, концентрация которых мала, постоянная времени составляет 0,04 мс [5].

Проследим за изменением количества возбужденных центров в случае перекрытия волн яркости. Обозначим через k отношение N_k/N_0 . Число возбужденных за полупериод центров будет $N_{k_1} = kN_0$, где k - доля возбужденных центров от невозбужденных при данном напряжении. В случае, если к приходу следующего импульса все возбужденные центры не успевают высветиться, а остается их некоторое количество N_k^1 , то общее число невозбужденных центров будет $(N_0 - N_k^1)$ и за время действия следующего импульса будет возбуждено $N_{k_2} = k(N_0 - N_k^1)$. Для простоты будем полагать, что высвечивание центров идет по экспоненте с одной постоянной времени τ . Тогда

$$N_k^1 = N_{k_1} \exp(-1/f\tau),$$

где f - частота следования волн яркости. При высоких частотах центры, возбужденные за время первого импульса, не успевают высветиться в течение ряда последующих импульсов, и вклад их в свечение и возбуждение необходимо учитывать. Число возбужденных центров будет уменьшаться и для n -го импульса оно составит:

$$N_{k_n}^1 = kN_0 [1 - \exp(-1/f\tau) - k(1-k)\exp(-2/f\tau) - \dots - k(1-k)^{n-2}\exp(-\frac{n-1}{f\tau})].$$

Кроме тех центров, которые возбуждаются n -ым импульсом, будем иметь остаток от первого импульса:

$$N_{k_1}^1 = kN_0 \exp(-\frac{n-1}{f\tau}),$$

от второго:

$$N_{k_2}^1 = kN_0 [1 - \exp(-1/f\tau)] \exp(-\frac{n-2}{f\tau}),$$

от $(n-1)$ -го:

$$N_{k_{(n-1)}}^1 = kN_0 [1 - k^2 \exp(-1/f\tau) - k(1-k)\exp(-2/f\tau) - \dots - k(1-k)^{n-3} \exp(-\frac{n-2}{f\tau})] \exp(-1/f\tau).$$

Сумма $\sum_{i=1}^{n-1} N_{k_i}^1 + N_{k_n}^1$ дает число возбужденных центров в начале n -го импульса. После некоторых преобразований нетрудно получить эту сумму в виде:

$$kN_0 \frac{1 - (1-k)^n \exp(-n/f\tau)}{1 - (1-k) \exp(-1/f\tau)}.$$

Средняя яркость равна числу высветившихся за период следования волн яркости центров, умноженному на число периодов в секунду, т.е.

$$B_{cp} = k N_0 \phi S^{-1} \beta \frac{1 - (1 - k)^n \exp(-n/\tau)}{1 - (1 - k) \exp(-1/\tau)} \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{\tau}\right) \right], \quad (5)$$

где β - отношение числа центров, излучающих свет, к общему числу возбужденных центров.

Проанализируем формулу (5). Член $(1 - k)^n \exp(-n/\tau)$ описывает разгорание свечения при подаче возбуждающего напряжения. Очевидно, что по мере увеличения n яркость будет возрастать, приближаясь к стационарному значению.

$$B_{cp} = k N_0 \phi S^{-1} \beta \frac{1 - \exp(-1/\tau)}{1 - (1 - k) \exp(-1/\tau)}. \quad (6)$$

Время такого разгорания будет равно времени послесвечения (рис.2).

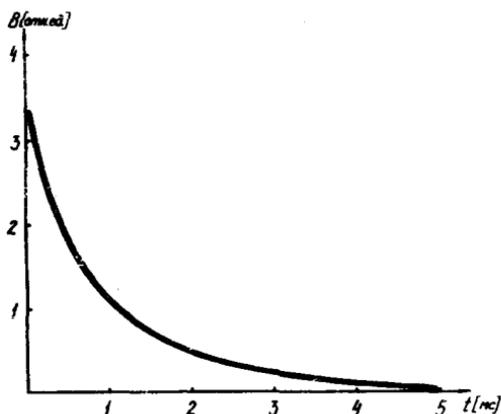


Рис. 2. Кривая послесвечения марганцевых центров

Fig. 2. The brightness decay curve.

Однако крутизна нарастания свечения будет зависеть и от k . С увеличением k свечение будет нарастать более резко. Знаменатель в выражении (6) ответственен за нелинейность ВЯХ. При низких частотах ($f < 1/\tau$) возбуждения выражение (6) переходит в зависимость:

$$B_{cp} = k N_0 \phi \tau^{-1} \beta. \quad (7)$$

Нелинейность характеристики будет в этом случае определяться зависимостью k от Q , согласно формуле (4).

Эксперимент.

Нами исследовались образцы, представляющие собой слой $ZnS : Mn$, толщиной 0,8 мкм, заключенный между двумя диэлектрическими слоями Y_2O_3 , толщиной 0,25 мкм каждый. Слой $ZnS : Mn$ испарялся из таблетки электронно-лучевым способом на стеклянную подложку с проводящим слоем $In_2O_3 - SnO_2$. Площадь исследуемых образцов составляла 0,16 см².

Величина перенесенного заряда измерялась по методике, описанной в [4]. Яркость измерялась ФЭУ, откалиброванным в кд/м². Полученные зарядо-яркостные характеристики представлены на рис.1 сплошными линиями. Прежде, чем приступить к сравнению теории с экспериментом, необходимо сделать несколько отступлений.

1. Определение величины τ .

При выводе формулы (6) мы предполагали одну экспоненту послесвечения, однако в действительности имеется несколько экспонент с разными постоянными времени, соответствующих одиночным центрам Mn^{2+} , либо их комплексам [5]. Кривая послесвечения для наших образцов достаточно хорошо (с точностью до 1%) описывается двумя типами центров свечения с постоянными времени $\tau_1 = 0,2$ мс и $\tau_2 = 1,2$ мс, причем доля центров первого типа составляет 0,22 от их общего количества (рис.2). Расчет яркости производится для каждого типа центров в отдельности, после чего они суммируются с соответствующими коэффициентами.

2. Определение величины k .

Величину k нетрудно определить, исходя из формулы (6). Для этого нужно измерить отношение яркостей при двух разных частотах возбуждения, но при одном и том же перенесенном заряде. Одна из частот должна быть достаточно высокой, чтобы появлялась нелинейность, определяемая знаменателем выражения (6). При наличии одной экспоненты затухания величину k нетрудно выразить аналитически, однако, в

случае нескольких экспонент это становится затруднительным. Мы определяли величину k численным методом, используя ЭМ ДВК-2М. При этом предполагалось, что время жизни центра в возбужденном состоянии не зависит от напряженности поля и вероятность возбуждения всех центров при ударном механизме одинакова. Основанием для последнего предположения является тот факт, что энергетические уровни центров, возникающих при большой концентрации M_i , мало отличаются от таковых для изолированных центров [6].

Точками на рис. I представлены результаты расчета ЭМ. Величина k определялась по отношению яркостей в точках А и В.

Как видно из рисунка, расчет хорошо согласуется с экспериментом в пределе погрешностей измерений.

3. Разгорание электролюминесценции (ЭЛ).

Как уже указывалось выше, числитель в формуле (5) будет описывать разгорание свечения. Это разгорание нетрудно рассчитать, предварительно определив величину k при данном возбуждающем напряжении. На рис. 3 представлено нарастающее волн яркости после подачи пачки импульсов возбуждающего напряжения. Промежуток времени между пачками импульсов был выбран такой, чтобы яркость успела практически полностью затухнуть, а поляризационное напряжение не успело бы сколь угодно значительно уменьшиться. Такой режим возбуждения необходим, чтобы исключить разгорание за счет передачи возбуждения в плоскости пленки, описанное нами в [8]. Точками обозначены амплитуды волн яркости, рассчитанные по формуле (5) по отношению к первому пику. Расчет производился только для волн яркости, соответствующих одной полярности возбуждающего напряжения. Волны яркости при другой полярности меньше даже в стационарном случае. Эта асимметрия волн яркости свойственна всем ПЭЛИ и, по-видимому, объясняется неоднородностью распределения M_i по толщине и неоднородностью возбуждения слоев, находящихся на разном расстоянии от катода, как показано в работе [7]. На преобладающую роль в асимметрии волн яркости указывает также тот факт, что в переносимом заряде асимметрии не наблюдается.

Обсуждение результатов.

Вернемся еще раз к формуле (7). Эта формула справедлива для тех частот, когда еще нет перекрытия волн яркости. Измеряя яркость в абсолютных единицах и предварительно оп-

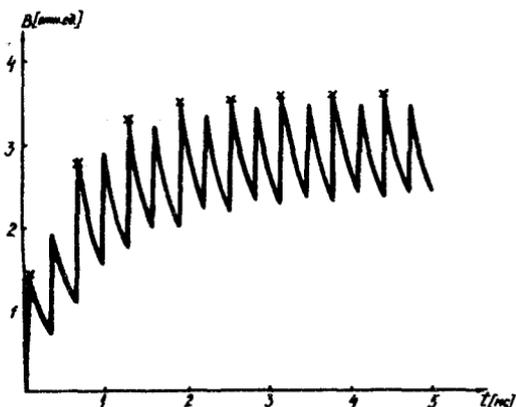


Рис. 3. Разгорание электролюминесценции после подачи возбуждения. Точками обозначены расчетные амплитуды пиков. Частота следования волн яркости 3000 Гц.

Fig. 3. The build-up of brightness after applying of excitation voltage. The points indicates the calculated brightness peaks magnitude. Brightness waves frequency is 3000 Hz.

ределив величину k , нетрудно рассчитать значение N_0 , т. е. концентрацию марганца, способного возбуждаться горячими электронами. Величина β составляет, по данным работы [1], $-0,41$. По нашим измерениям, на частоте 500 Гц при $k = 0,2$ яркость составляет 750 кд/м^2 . Учитывая, что 90% света выходит через торцы, получаем

$$B = 7500 \cdot 3,7 \cdot 10^{12} = 2,8 \cdot 10^{16} \frac{\text{квантов}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$$

Тогда
$$N_0 = \frac{B_0}{k \phi \beta} = 1,1 \cdot 10^{14} \text{ центров}$$

Средняя объемная концентрация центров составляет

$$\frac{N_0}{V} = 8,5 \cdot 10^{18} \text{ 1/см}^3.$$

Наши пленки легировались марганцем до 0,3 вес.%, что составляет $1,5 \cdot 10^{20}$ I/см³. Таким образом, средняя концентрация активного марганца составляет около 0,05 от введенной. Измерения на других образцах дают те же результаты, концентрация активного марганца от образца к образцу меняется не более, чем в 2 раза. Это вполне реально, учитывая, что, во-первых, свечение не однородно по площади, а сосредоточено в отдельных каналах (нитях) [8], во-вторых, распределение марганца в объеме неравномерно. Возможно, что имеется повышенная концентрация марганца вблизи граничных поверхностей между отдельными зернами, где эффективность их возбуждения значительно ниже. Механизм подобной концентрации рассмотрен, например, в [10].

Измеряя одновременно величину прошедшего заряда, нетрудно рассчитать квантовый выход η . Для наших образцов он составлял 3-4 кв/эл. Понижение температуры образцов приводит к увеличению квантового выхода. Однако при этом величина k остается неизменной, т.е. увеличение яркости происходит за счет увеличения β , что возможно из-за уменьшения роли температурного тушения.

Величина k , согласно формуле (4), равна $1 - \exp(-\beta \alpha Q / \epsilon)$. Отсюда площадь поперечного сечения δ будет равняться

$$\delta = \frac{-\ln(1-k)\epsilon s}{\alpha Q} \quad (8), \quad \alpha = \eta / \beta.$$

Расчет дает для наших образцов $\delta \approx 1 \cdot 10^{-15}$ см². Полученное значение δ в 2-4 раза больше, чем по данным работ I и [9], где оно равнялось геометрическим размерам атома марганца ($3-4 \cdot 10^{16}$) см².

Заключение.

Приведенные соображения позволяют производить расчет БЯХ ПЭЛИ, а также определять целый ряд их параметров. Для увеличения яркости ПЭЛИ необходимо более полное использование введенного в активный слой марганца. Этого возможно достичь за счет улучшения структуры пленок и более однородного распределения примеси. Особенно эффективен этот путь для повышения яркости на высоких частотах возбуждения.

Л и т е р а т у р а

1. Mach R., Müller G.O.- Efficiency and saturation in AC thin-film EL structure.-Phys.Stat.sol., 1984, A81, 609-623.
2. Smith D.H.- Modeling a.c.thin-film electroluminescent devices. - J. Lumin., 1981, v.23, 209-235.
3. Васильченко В.П., Матизен Л.Л., Войханский М.А. Тонкопленочные электролюминесцентные конденсаторы при импульсном возбуждении. - Уч.зап. Тартуск.ун-та, 1987, вып.
4. Васильченко В.П., Матизен Л.Л., Войханский М.А. - Изучение процессов переноса заряда в электролюминесцирующих структурах на основе ZnS.- Уч.зап. Тартуск.ун-та, 1987, вып.
5. Власенко Н.А., Копытко Ю.В., Куриленко Б.В., Савин А.К., Цыркунов Ю.А. Пленочные электролюминесцентные источники света повышенной яркости на основе ZnS.- Уч.зап.Тартуск.ун-та, 1979, вып.509, с.16-33.
6. Власенко Н.А., Копытко Ю.В., Пухлий Ж.А., Рыбалка Е.Ф. Влияние амплитуды и длительности возбуждающего импульса на кинетику электролюминесценции пленок ZnS: Mn.- В кн.: Вопросы физики электролюминесценции. Днепропетровск, 1979, с.88-96.
7. Marello V., Samuelson L., Onton A. - Probe layer measurement of electroluminescence excitation in a.c. thin-film devices.- J. Appl. Phys., v. 52, 5, 1981, 3590-3599.
8. Васильченко В.П., Матизен Л.Л. Влияние процесса формовки на свойства электролюминесцентных пленочных конденсаторов.- Ж.П.С., 1983, т.39, в.5, с.785-789.
9. Williams F. - High-Field electroluminescence. - J.Lumin., 1981, 23, 1-16.
10. Набережных В.П., Фельдман Э.П. Взаимодействие дефектов кристаллической решетки и свойства металлов и сплавов. Тула, 1983, 119-124.

THE INFLUENCE OF EXCITATION AND DE-EXCITATION
PROCESSES OF MANGANESE CENTRES ON THE BRIGHT-
NESS-VOLTAGE CHARACTERISTICS OF ZnS : Mn A.C.
THIN-FILM ELECTROLUMINESCENT DEVICES

V. Vasilchenko, L. Matisen

S u m m a r i

The article analyses the influence of charge transfer process through the electroluminescent layer and excitation process of manganese centres on the brightness of a.c. thin-film electroluminescent (ACTEL) devices. At the first approach the brightness of ACTEL devices is directly proportional to the transferred charge, but if the excitation density is large the number of the excited centres increases sublinearly in dependence of the transferred charge. This fact is conditioned by the long relaxation time of manganese centres in comparison with the excitation time. Taking into account the superposition of the brightness waves we derive a formula for calculation of the brightness versus excitation peak voltage and frequency. The calculated data are in good agreement with experimental data in the limits of measurements precision.

The questions connected with measurements of the excitation level of manganese centres and kinetic characteristics of ACTEL are discussed. It is shown that superposition of the brightness waves caused the build-up of brightness after the excitation voltage is applied. The formula for calculation of build-up characteristics has been derived.

These considerations make possible to calculate "active" manganese concentration i.e. such manganese centres which can be excited by hot electrons. The calculation shows that "active" manganese make only about 5 per cent from incorporated dopant. With the help of the formulas derived the quantum efficiency and cross section of manganese centres are estimated.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ Mn В
ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕЙ СТРУКТУРЕ
НА БАЗЕ ZnS

В.П.Васильченко, Л.Л.Матизен

В работе предлагается простой способ оценки концентрации марганца в тонкопленочном электролюминесцентном индикаторе, основанный на анализе кинетики послесвечения. В отличие от известного метода, основанного на разложении кривой послесвечения на экспоненты, предлагается простая формула, выведенная из анализа волн яркости при высокой частоте возбуждения (когда имеет место их наложение) и позволяющая легко определять весовые коэффициенты быстрой и медленной компонент по отношению переменной составляющей свечения к его амплитудному значению. Концентрация марганца оценивается по соотношению весовых коэффициентов.

Вопрос определения концентрации ионов марганца в электролюминесцирующей структуре на базе $ZnS:Mn$, заключенного между двумя диэлектрическими прослойками, до сих пор остается открытым. Различные методы испарения активного слоя (одновременное испарение ZnS и Mn , либо последовательное с последующим прогревом) не гарантируют получение пленки с заданной концентрацией активатора.

Известные химические методы определения концентрации Mn (см., напр. [1]) позволяют определить лишь количество всего Mn , содержащегося в пленке ZnS , львиная доля которого является пассивной, т.е. расположена в дефектной части ZnS и не может принимать активное участие в электролюминесценции [2].

Физически наиболее правильным методом следует считать определение концентрации Mn по кривой послесвечения. Имеется ряд работ, например [3, 4], в которых подробно исследована зависимость послесвечения пленок $ZnS:Mn$ от концентрации Mn . Несмотря на некоторый разброс данных, все

авторы приходят к выводу, что могут быть марганцевые центры свечения нескольких типов, включающие одиночные ионы марганца, парные и более сложные комплексы. Каждый из этих центров характеризуется экспоненциальным характером затухания со своей постоянной времени и своим весовым коэффициентом, характеризующим вклад свечения тех или иных центров в ход послесвечения. С изменением концентрации M_i происходит соответствующее изменение весовых коэффициентов, в частности, с ростом концентрации возрастает роль быстрых центров.

Этот факт можно использовать для оценки концентрации в структуре, тем более, что, анализируя затухание свечения после возбуждения электрическим полем, получаем информацию о концентрации активного M_i , принимающего участие в электролюминесценции.

Однако этот метод неудобен для практического применения, т.к. требует сложного анализа кривой послесвечения.

В работе [2] на основе анализа волн яркости в случае их наложения нами были определены основные закономерности вольт-яркостных (ВЯХ) и зарядо-яркостных (ЗЯХ) характеристик тонкопленочных электролюминесцентных индикаторов (ТЭЛИ). Получены основные формулы, описывающие с высокой точностью ВЯХ и ЗЯХ. В частности, получено выражение для амплитуды переменной составляющей волн яркости при возбуждении прямоугольными импульсами напряжения.

$$B_{\sim} = k N_0 \Delta^{-1} \beta \left[1 - k \frac{\exp(-1/f\tau)}{1 - (1-k)\exp(-1/f\tau)} \right], \quad (1)$$

где k - доля возбужденных M_i -центров от общего количества M_i -центров, N_0 - общее количество M_i -центров, Δ - площадь элемента, β - доля излучательного девозбуждения M_i -центра, f - частота следования возбуждающих импульсов, τ - постоянная времени послесвечения.

Максимальная яркость в амплитуде волны яркости определялась как

$$B_{\sim} = k N_0 \Delta^{-1} \beta \frac{1}{1 - (1-k)\exp(-1/f\tau)}. \quad (2)$$

На рис. I показан типичный вид волн яркости при возбуждении прямоугольными импульсами напряжения с достаточно высокой частотой, при которой наблюдается наложение всплесков свечения. Там же поясняется смысл B_{\sim} и B_{\sim} .

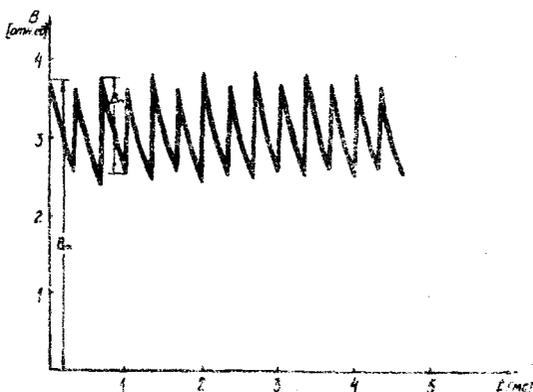


Рис. 1. Типичный вид волны яркости при возбуждении ПЭЭИ прямоугольными импульсами напряжения ($t_0 = 30$ мкс, $f = 4000$ Гц).

Fig. 1. Brightness waves under pulse excitation (pulse width - 30 μ s; frequency - 4000 Hz).

При наличии центров свечения с одним τ последний элементарно определяется из отношения B_{\sim} / B_{\sim}

$$\tau = - \frac{1}{f \ln(1 - B_{\sim} / B_{\sim})}$$

Поскольку в действительности имеются центры с различным временем послесвечения, то τ , определенное по этой формуле, естественно, зависит от частоты возбуждающих импульсов.

Для учета наличия Ми-центров нескольких типов, по-видимому, необходимо рассматривать их как независимые подсистемы с одним и тем же k , а результирующая яркость есть результат сложения яркостей подсистем. Тогда выражения (1) и (2) предстанут как суммы

$$\begin{aligned} B_{\sim} &= B_{\sim_1} + B_{\sim_2} + \dots + B_{\sim_n} \\ B_{\sim} &= B_{\sim_1} + B_{\sim_2} + \dots + B_{\sim_n}, \end{aligned} \quad (3)$$

где индексы означают принадлежность соответствующих величин к той или иной подсистеме. Разумеется, каждая подсистема характеризуется своими значениями β_i и $N_{0i}/N_0 = \gamma_i$ - долей центров данного типа от общего количества M_n -центров. Произведение $\beta_i \gamma_i$ и есть весовой коэффициент, характеризующий вклад данного типа центров в свечение. Для весовых коэффициентов справедливо условие нормировки

$$\sum_i \beta_i \gamma_i = 1. \quad (4)$$

В работе [3] указывается, что с достаточно высокой точностью послесвечение M_n -центров описывается двумя экспонентами с $\tau_1 \approx 1$ мс и $\tau_2 \approx 0,2 + 0,25$ мс. В работе [4] показано, что есть и третья компонента с $\tau \approx 0,02$ мс. Она проявляется при концентрациях выше 5 вес.% и ее весовой коэффициент незначителен. Т.е., с достаточной для практики точностью можно считать, что есть две подсистемы M_n -центров (одиночные и парные), весовые коэффициенты которых зависят от концентрации.

Представив B_{\sim} и B_{\approx} в виде соответствующих сумм и разделив B_{\sim} на B_{α} , нетрудно получить выражение для весовых коэффициентов (с учетом (4)).

$$\beta_2 \gamma_2 = \frac{(1-a_2 + k a_2)(1-a_1 - \alpha)}{(a_2 - a_1)(k + \alpha - \alpha k)} \quad (5)$$

$$\beta_1 \gamma_1 = 1 - \beta_2 \gamma_2,$$

где

$$\begin{aligned} a_1 &= \exp(-1/\tau_1), \\ a_2 &= \exp(-1/\tau_2), \\ \alpha &= B_{\sim} / B_{\approx}. \end{aligned}$$

Как видно из выражения (5), весовые коэффициенты зависят от k , что необходимо учитывать при точных измерениях. Однако при слабом возбуждении (средняя яркость не должна превышать 500 кд/м^2) k имеет значение $0,05 + 0,06$, что значительно упрощает задачу, т.к. в выражении (5) можно просто пренебречь членами, содержащими k . В таком случае получаем простые формулы для определения весовых коэффициентов быстрой и медленной компонент в послесвечении:

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_2 \gamma_2 = \frac{(1-a_2)(1-a_1-d)}{(a_2-a_1)d} \\ \rho_1 \gamma_1 = 1 - \rho_2 \gamma_2. \end{array} \right. \quad (6)$$

И еще одно замечание. При анализе процессов в ПИАЛИ в работе [2] мы не учитывали высвечивание центров во время действия возбуждающих импульсов. Следовательно, для повышения точности желательно возбуждать ПИАЛИ короткими импульсами (10 + 15 мкс).

Основываясь на результатах работы [3] (см. рис. 2), можно по полученным значениям весовых коэффициентов оценить концентрацию M_{II} . Например, для образца, волны яркости которого изображены на рис. 1, при частоте следования возбуждающих импульсов 4 кГц получено значение $\alpha = 0,3$. Отсюда весовой коэффициент медленной компоненты составляет $\sim 0,7$, а быстрой $\sim 0,3$, что соответствует примерно 0,3% - ной концентрации M_{II} -центров (при изготовлении данного образца планировалось получить концентрацию 1%).

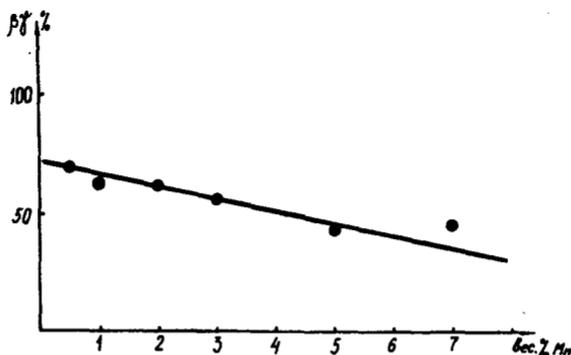


Рис. 2. Зависимость процентного содержания медленной компоненты послесвечения от концентрации M_{II} (по данным работы [3]).

Fig. 2. The dependence of pre-exponential factor of slow component from the manganese concentration (after ref. 3).

Л и т е р а т у р а

1. Кийслер А.Х., Теммо А.Л., Тигане И.Ф. - Химическое определение марганца и иттрия в электролюминесцентной системе $Y_2O_3 - ZnS:Mn - Y_2O_3$. - Уч. зап. Тартуск. ун-та, 1986, вып. 742, с.17.
2. Васильченко В.П., Матизен Л.Л. - Влияние процессов возбуждения и девозбуждения марганцевых центров на вольт-яркостную характеристику тонкопленочных электролюминесцентных индикаторов на базе $ZnS:Mn$. - См. настоящий сборник, с.
3. Walentynowicz E., Chimczak E. and Gordon W. - Emission Centres of DG Electroluminescence in $ZnS:Mn$ Thin Films J. Lumin., 1978, v.17, 109.
4. Власенко Н.А., Копытко Ю.В., Пухлий Ж.А., Рыбалка Е.Ф. - Влияние амплитуды и длительности возбуждающего импульса на кинетику электролюминесцентных пленок $ZnS:Mn$. - В кн. Вопросы физики электролюминесценции. Днепропетровск, 1979, с.88.

THE METHOD OF DETERMINATION OF MANGANESE
CONCENTRATION IN THE THIN-FILM ELECTRO -
luminescent STRUCTURE BASED ON ZnS

V. Vasilchenko, L.Matisen

S u m m a r y

The easy method for estimation of manganese concentration in a.c. thin-film electroluminescence device is proposed. The method bases on the analyse of the manganese decay kinetic. In contradistinction to well known method, based on the expansion of the decay curve in exponential components we propose the formula derived from the analysis of the brightness waves at high excitation frequency, when their superposition take place. The formula makes possible to determine easily the pre-exponential factors for slow and fast components by the ratio of the alternating brightness component to its peak value. The manganese concentration is estimated by correlation of the pre-exponential factors.

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР
 $Cu_xS-ZnS:Cu, Mn, Cl-Al$, РАБОТАЮЩИХ НА ПОСТОЯННОМ
ТОКЕ

А.Н.Горбань, А.П.Добрун, М.В.Фок

Теоретически и экспериментально выяснено влияние объемного заряда в высокоомном слое пленочных структур $Cu_xS-ZnS:Cu, Mn, Cl-Al$ на их электрические свойства и влияние разрыва в зоне проводимости кубического ZnS на электролюминесцентные свойства тех же структур. На основе развитой теории по параметрам вольт-амперной характеристики найден интервал возможных значений крутизны вольт-яркостной характеристики и верхняя граница квантового выхода электролюминесценции. Теоретические результаты согласуются с опытом.

Электролюминесцентные пленочные структуры, работающие на постоянном токе, имеют сравнительно низкое рабочее напряжение, легко согласуются электрически с полупроводниковыми управляющими схемами. В этом их большое преимущество перед аналогичными устройствами как пленочного, так и порошкового типа, работающими на переменном напряжении. Однако механизм их электролюминесценции изучен значительно слабее, вследствие чего разработка таких излучателей ведется в настоящее время практически на чисто эмпирическом уровне.

Как известно, знание механизма электролюминесценции (ЭЛ) какой-либо системы предполагает четкие ответы по крайней мере на три основных вопроса:

1. Откуда берутся те электроны (или дырки), движение которых в кристаллической решетке приводит в конце концов к возбуждению свечения?

2. Где сосредоточена та разность потенциалов, пройдя которую носители заряда приобретают необходимый для этого

возбуждения энергии?

3. Каким путем они передают свою энергию центрам свечения?

В данной работе предпринята попытка выяснить эти вопросы, сопоставив друг с другом ряд электрических и люминесцентных характеристик исследуемых пленок.

I. Барьер на границе $Cu_xS - ZnS$

Образцы готовились следующим образом [1]. На тонкую ситалловую подложку напылением в вакууме с последующей фотолитографией наносилась система полосковых электродов из алюминия. На эти электроды напылением в квазизамкнутом объеме наносился слой $ZnS:Cu, Mn, Cl$, в котором в дальнейшем и возбуждалось свечение. Поверх этого слоя наносился слой из Cu_xS , игравший роль второго электрода, сквозь который наблюдалось свечение. Свежеприготовленные образцы формовались при постепенном повышении напряжения вплоть до рабочего. Во время формовки прилегающая к аноду часть слоя ZnS освобождалась от шунтирующей его низкоомной фазы Cu_xS , в результате чего сопротивление пленки сильно возрастало, и она приобретала способность к электролюминесценции.

В такой структуре ток неизбежно проходит сквозь границу между фазой относительно высокоомного ZnS и фазой Cu_xS , шунтирующей зерна ZnS в незатронутой формовкой части электролюминесцентной пленки. Так как ZnS имеет электронную, а Cu_xS - дырочную проводимость, то электроны, двигаясь под действием приложенной к АИ структуре разности потенциалов из Cu_xS в ZnS , вынуждены преодолевать потенциальный барьер между валентной зоной Cu_xS и зоной проводимости ZnS (рис. 1).

Согласно [2], разрыв ΔE_c между зонами проводимости Cu_xS и ZnS равен

$$\Delta E_c = q\phi_k + \Delta\mu(Cu_xS) + \Delta\mu(ZnS) - \Delta E_g(Cu_xS), \quad (1)$$

где q - заряд электрона, ϕ_k - контактная разность потенциалов, $\Delta\mu(Cu_xS)$ и $\Delta\mu(ZnS)$ - расстояния уровней Ферми от ближайшей зоны соответственно в Cu_xS и ZnS , а $\Delta E_g(Cu_xS)$ - ширина запрещенной зоны Cu_xS . Высота барьера $q\phi_B$, который должны преодолевать электроны, над $\Delta E_g(Cu_xS)$

ВЫШЕ, ТАК КАК В Cu_xS ОНИ НАХОДЯТСЯ В ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЕ, ТО ЕСТЬ

$$q\varphi_{\delta} = q\varphi_{\kappa} + \Delta\mu(Cu_xS) + \Delta\mu(ZnS).$$

(2)

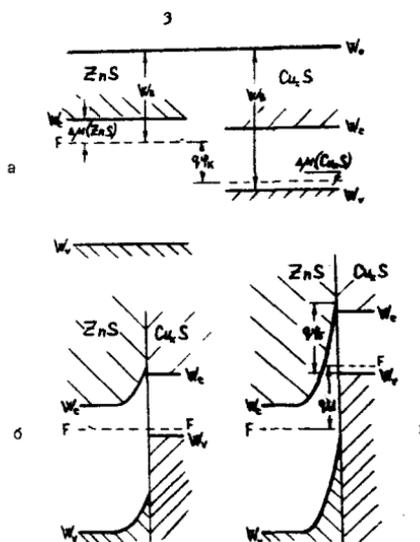


Рис. 1. Взаимное расположение энергетических зон ZnS и Cu_xS . а - без контакта (φ_{κ} - контактная разность потенциалов); б - при контакте, но без напряжения; в - при малом напряжении U, когда электролюминесценция еще не возбуждается ($q\varphi_{\delta}$ - высота потенциального барьера). $\Delta\mu(ZnS) = W_c - F$; $\Delta\mu(Cu_xS) = F - W_v$.

Fig. 1. The mutual arrangement of the energy bands of ZnS- Cu_xS . а - without contact (φ_{κ} - the contact potential difference); б - on the contact, but without applied voltage; в - at low voltage U, too small to the electroluminescence excitation ($q\varphi_{\delta}$ - the height of the potential barrier).

Согласно [3], $q\varphi_k = 1,1 - 1,3$ эВ. По поводу же $\Delta_M(\text{Cu}_x\text{S})$ и $\Delta_M(\text{ZnS})$ можно сказать следующее. Так как Cu_xS - вырожденный или близкий к вырождению дырочный полупроводник, то уровень Ферми в нем лежит близко к потолку валентной зоны, то есть можно положить $\Delta_M(\text{Cu}_x\text{S}) = 0$. Величину $\Delta_M(\text{ZnS})$ можно определить по электропроводности высокоомной области. Толщина её была найдена по величине емкости структуры, измеренной при нулевом постоянном напряжении и такой амплитуде переменного (0,1В), при которой электролюминесценция еще не возникает. Она оказалась близкой 0,1 мкм. Плотность тока при 20 В лежит в пределах 1 - 0,01 А/см². Если пренебречь падением напряжения на барьере, то при характерной для ZnS подвижности электронов около 100 см² В⁻¹ сек⁻¹ отсюда получается, что $\Delta_M(\text{ZnS}) = (0,6 \pm 0,1)$ эВ. Учет падения напряжения на барьере несколько уменьшает эту величину. Однако даже если вне барьера остается всего 10 % приложенного напряжения, это уменьшит Δ_M всего на 0,06 эВ и для оценки такой поправкой можно пренебречь.

Из всех этих данных получается, что барьер на границе ZnS - Cu_xS равен $q\varphi_g = 1,6 - 2,0$ эВ. Он настолько высок, что при комнатной температуре через него перевалить может лишь ничтожное количество электронов. Поэтому они поступают в ZnS - Cu_xS туннельным путем, а ток через структуру определяется формой потенциального барьера.

II. Распределение поля в высокоомной области

Обычно при рассмотрении предпробойной электролюминесценции сравнительно толстых (≥ 10 мкм) образцов предполагают, что поле в них неоднородно из-за объемного заряда, сосредоточенного на ионизованных донорах. С этой неоднородностью поля связывают, например, то, что предпробойную электролюминесценцию удается возбудить даже при средней напряженности поля порядка 10^4 В/см, хотя при такой напряженности электроны на длине свободного пробега в ZnS приобретут всего лишь около 0,01 эВ. В структурах, аналогичных исследуемым, однако, из-за малой толщины высокоомной области, где происходят основные процессы, связанные со свечением, даже среднее поле достигает 10^6 В/см. Поэтому рассеяние электронов не создает существенных препятствий для приобретения ими необходимой для ионизации энергии. Следовательно, для возбуждения электролюминесценции в тонких

пленках отпадает необходимость в концентрации поля в какой-то части высокоомной области. Но это вовсе не исключает тех процессов перезарядки центров, которые приводят к возникновению объёмного заряда.

В связи с этим возникает вопрос, какую же роль играет всё-таки объёмный заряд в исследуемых структурах.

Косвенно на его существование указывают данные по старению этих структур. Действительно, если поле однородно, то

$$E = \frac{U}{d} \quad (3)$$

и скорость $\frac{d \ln B}{d \ln U}$ уменьшения яркости B со временем t работы структуры определялась бы, согласно (3), скоростью расширения высокоомной области $\frac{d \ln d}{d \ln t}$ и крутизной вольт-яркостной характеристики $n_B = \frac{d \ln B}{d \ln U}$. Однако, как показали наши измерения, $\frac{d \ln B}{d \ln U}$ раза в 1,5 - 2 меньше, чем ожидалось, исходя из найденной по емкостным измерениям скорости расширения высокоомной области, при условии, что поле в ней неоднородно.

С другой стороны, по нашим данным, при увеличении постоянного напряжения вплоть до значения U_ϕ , при котором структура была сформирована, емкость C структуры не остается постоянной, а возрастает в несколько раз (рис. 2), что указывает на уменьшение толщины области, которая определяет эту емкость. Можно считать, что при $U < U_\phi$ толщина слоя znS , освобожденного от пунтирующей фазы Cu_xS , не зависит от U (это видно, например, по воспроизводимости результатов повторных измерений зависимости емкости структуры от рабочего напряжения). Поэтому изменяться под действием постоянного напряжения может лишь некоторая часть высокоомной области. А это свидетельствует о ее неоднородности. Возникающий в ней ещё более высокоомный слой может быть связан с пространственным зарядом вблизи гетероперехода $p-Cu_xS-n-znS$. Из этого слоя свободные носители заряда удаляются сильным электрическим полем и потому его сопротивление может быть значительно выше, чем у остальной части высокоомной области.

Так как при емкостных измерениях фиксируется лишь переменная составляющая тока, то омической проводимостью слоя пространственного заряда можно пренебречь и представить эквивалентную схему всей высокоомной области в виде, изображенном на рис. 3, где R и C_1 относятся к той её части, в которой пространственного заряда нет (I на рис. 3а), а C_2 -

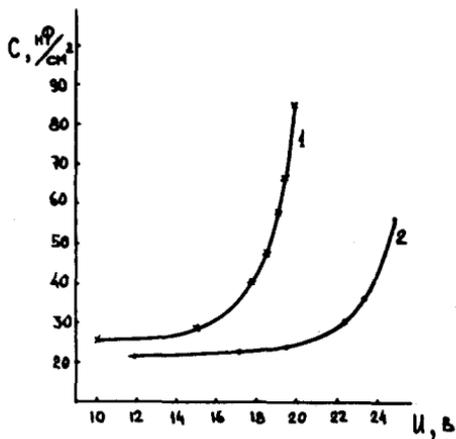


Рис. 2. Зависимость емкости электролюминесцентной пленочной структуры от рабочего напряжения. 1 - напряжение формовки структуры $U_{\phi} = 20$ В; 2 - $U_{\phi} = 25$ В.

Fig. 2. The dependence of the electro-luminescent film structure capacitance on the operational voltage. 1 - the forming voltage $U_{\phi} = 20$ V; 2 - $U_{\phi} = 25$ V.

к той части, где он есть (2 на рис. 3а). Как только напряженность поля в области I превысит $(I - 3) \cdot 10^5$ В/см, появится много электронов, способных ионизовать нейтральные доноры. Поэтому после того, как U достигнет нескольких вольт, величина R начинает уменьшаться с ростом U , её ёмкость C_1 становится все более и более зашунтированной. В результате на первый план выступает ёмкость $C_2 > C_1$, что и проявляется на опыте, хотя сама ёмкость C_2 несколько уменьшается с ростом U .

Как видно, объёмный заряд в высокоомной области существенно влияет на свойства пленочных структур, работающих на постоянном токе. Рассмотрим подробнее, как он распределен в высокоомной области при тех напряжениях, когда возникает достаточно яркая электролюминесценция. Пока напряжение таково, что электроны не имеют энергии, достаточной для ионизации кристаллической решетки или хотя бы освобождения электронов из акцепторов, все акцепторы в слое объёмного заряда будут заряжены отрицательно, а доноры - положительно, так что плотность объёмного заряда ρ будет постоянной на всем его протяжении

$$\rho = q (N_d - N_a), \quad (4)$$

где N_d и N_a - концентрации доноров и акцепторов соответственно. Такие условия, однако, интереса не представляют, так как свечения при этом ещё нет. Оно возникает при больших напряжениях, когда начинается ионизация и в ZnS появляются свободные дырки. При этом часть из них захватывается акцепторами, которые благодаря своему отрицательному заряду имеют большое эффективное сечение захвата дырок. В результате плотность заряда возрастает и может даже достигнуть $q N_d$. Поле в слое объёмного заряда при этом растёт линейно от $E_0 \ll E_{max}$ вне этого слоя до E_{max} на границе с Cu_2S . Однако в ещё более сильных полях с захватом дырок может конкурировать их туннельное освобождение [4], в результате чего плотность заряда возвращается к $q (N_d - N_a)$. В этой "конкурентной борьбе" захват дырок побеждает лишь в части слоя объёмного заряда, обращенной к аноду, так как поле там слабее, а поток дырок ещё не ослаблен захватом. Со стороны же катода "побеждает" освобождение дырок. Поэтому плотность пространственного заряда имеет максимум $q N_d'$ на некотором расстоянии от катода (то

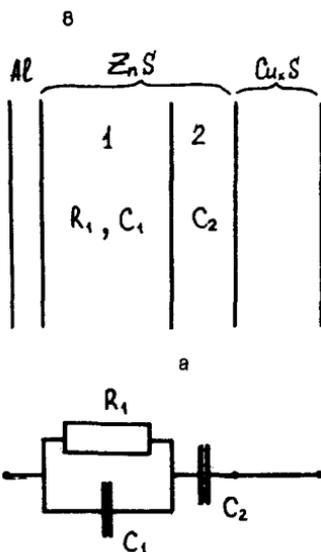


Рис. 3. Схематическое изображение разреза электролюминесцентной пленочной структуры (а) и её эквивалентная схема (б).

Fig. 3. The schematic picture of cross-section of the electroluminescent film structure (a) and its electrical equivalent scheme (b).

есть от границы с Cu_xS). Схематически такое распределение заряда изображено на рис. 4а, зависимость 2. На том же рисунке отмечена и величина qN_d , обеспечивающая при неизменном U то же E_{max} . Как видно, $N_d < N_d'$. На рис. 4б изображено распределение поля, соответствующее обоим случаям рис. 4а. При неоднородном объёмном заряде оно имеет два участка с разным наклоном и в обоих случаях очень сильно отличается от однородного.

Ш. Вольт-амперная характеристика

Как видно, единым образом описать вольт-амперную характеристику затруднительно, так как в разных интервалах напряжений распределение заряда в высокоомной области определяется разными процессами. Поэтому ограничимся рабочим интервалом напряжений от 15 до 25 вольт, где наблюдается достаточно яркая электролюминесценция и пленка ещё далека от пробоя.

Так как ток сквозь пленку определяется туннельной инжекцией из Cu_xS , то его плотность j пропорциональна прозрачности барьера D_1 и частоте A ударов электронов в этот барьер со стороны Cu_xS :

$$j = qAD_1. \quad (5)$$

Как известно (см., например [5])

$$D_1 = 4 \exp \left(- \frac{2\sqrt{m}}{\hbar} \int_{x_1}^d \sqrt{W(x) - W_0} dx \right), \quad (6)$$

где m - масса электрона, $W(x)$ - его потенциальная энергия в точке с координатой x , W_0 - энергия, которую электрон имел до туннелирования, а x_1 - координата места его выхода из под барьера ($W(x_1) = W_0$). Интеграл берется по всему интервалу, где $W(x) > W_0$, то есть от x_1 до d (рис. 5). Величину $W(x)$ легко найти, если известно распределение поля в высокоомной области:

$$W(x) = q \int_{x_1}^d E(x) dx. \quad (7)$$

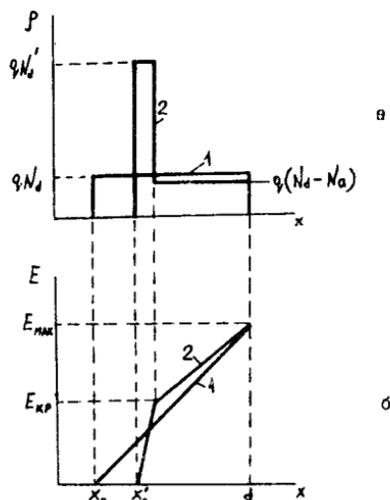


Рис. 4. Распределение плотности объёмного заряда (а) и напряженности электрического поля (б) в высокоомной области ZnS

1 - без учета, 2 - с учетом туннельного освобождения дырок с акцепторов; x_0 и x'_0 - граница слоя объёмного заряда для случая 1 и 2 соответственно.

Fig.4. The distribution of the charge density (a) and the field (б) in the high ohmic part of ZnS. 1 - without, 2 - with the tunneling of the holes from acceptors; x_0 and x'_0 - the boundaries of the space charge layer corresponding to the cases 1 and 2.

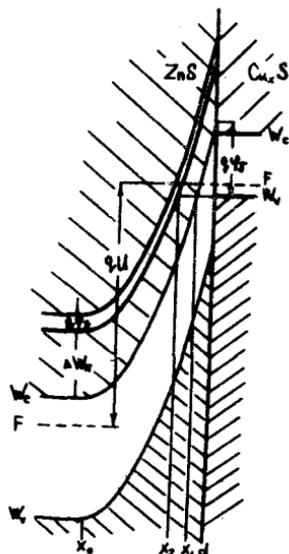


Рис. 5. Зонная схема гетероперехода $ZnS-Cu_xS$ при напряжении U , достаточном для возбуждения электролюминесценции.

d - координата границы между ZnS и Cu_xS ; x_1 - координата точки выхода электрона из-под первого барьера, x_2 - точки, где электрон достигает второго барьера, x_0 - границы слоя объемного заряда; ΔW_1 - ширина первой зоны проводимости; $q\phi_2$ - ширина второй запрещенной зоны.

Fig. 5. The band scheme of the Cu_xS-ZnS heterojunction when voltage U is sufficient for the excitation of the electroluminescence. d - the coordinate of the boundary between Cu_xS and ZnS ; x_1 - the coordinate of the exit point of the electrons from the first barrier; x_2 - point where the electron reaches the second barrier; x_0 - boundary of the space charge layer; ΔW_1 - the width of the first conduction band; $q\phi_2$ - the width of the second band gap.

Величина A равна произведению концентрации способных туннелировать электронов на их скорость. Так как и A и D_1 зависят от расстояния энергетического уровня электрона от потолка валентной зоны, в (5) следовало бы вместо произведения AD_1 взять интеграл от него по всей ширине валентной зоны. Однако, поскольку по мере удаления от потолка валентной зоны прозрачность барьера резко уменьшается, можно заменить этот интеграл произведением усредненной величины на значение D_1 для середины интервала энергий, эффективных для туннелирования.

Для численных оценок положим $U = 20$ В, что соответствует примерно середине рабочего интервала напряжений. Высота потенциального барьера ψ_δ составляет всего 10 % от этой величины. Поэтому можно считать поле однородным в пределах барьера и равным $E_{max} = E(d)$. Такой барьер называется треугольным. Его прозрачность равна

$$D_1 = 4 \exp\left(-\frac{g\psi_\delta^{3/2}}{E_{max}}\right), \quad (8)$$

где

$$g = \frac{4\sqrt{2}mq}{3\hbar}. \quad (9)$$

Из (5) и (8) получим вольт-амперную характеристику:

$$j = 4qA \exp\left(-\frac{g\psi_\delta^{3/2}}{E_{max}}\right), \quad (10)$$

а из нее - крутизну ВАХ:

$$n_1 \cong \frac{d \ln j}{d \ln U} = \frac{gU\psi_\delta^{3/2}}{E_{max}^2} \cdot \frac{dE_{max}}{dU}. \quad (11)$$

Учитывая, что в (10) и (11) слева стоят величины, получаемые непосредственно из опыта, выражения (10) и (11) можно использовать для нахождения значений E_{max} , а также $\frac{dE_{max}}{dU}$, которое позволит вычислить плотность объемного заряда вблизи гетероперехода.

Из (10) получим

$$E_{max} = \frac{q \varphi_0^{3/2}}{\ln(4qA/j)} \quad (12)$$

Величина A сама несколько зависит от E_{max} . Так численная оценка в предположении параболичности валентной зоны показывает, что при $E_{max} = 1 \cdot 10^7$ В/см свыше 60% туннельных переходов возникает в энергетическом интервале шириной 0,1 эВ от потолка валентной зоны Cu_xS , а при $E_{max} = 7 \cdot 10^6$ В/см этот интервал сужается до 0,08 эВ. Отметим, что по данным наших опытов, E_{max} близко к $7 \cdot 10^6$ В/см. Возьмем это значение за основу и зависимости A от E_{max} учитывать не будем, поскольку остальные параметры известны с меньшей точностью и к тому же величина A стоит под знаком логарифма. Объемная плотность состояний, приходящаяся на 0,026 эВ (кТ при комнатной температуре) равна, как известно, приблизительно $(1 - 5) \cdot 10^{19}$ см⁻³. На 0,08 эВ приходится примерно в 6 раз больше. Но из занимающих эти состояния электронов всего 1/6 движется в сторону границы с ZnS . Поэтому концентрацию способных туннелировать электронов можно принять равной $2,5 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Их среднюю скорость примем равной 10^7 см/сек. Отсюда получается, что $A = 2,5 \cdot 10^{26}$ см⁻² сек⁻¹.

Как уже отмечалось, плотность тока при $U = 20$ В в наших образцах лежала в пределах $1 - 0,01$ А/см². Подставив в (12) значения q , φ_0 , A и j , получим $E_{max} = 7,7(1 \pm 0,23) \cdot 10^6$ В/см, причем разброс в оценке плотности тока и неопределенность в оценке высоты барьера вносят одинаковый вклад в неопределенность значения E (которая вычислена как корень квадратный из суммы квадратов этих двух погрешностей). Полученное значение E_{max} почти в 4 раза превышает напряженность поля, вычисленную по формуле (3), то есть tu , которая была бы в высокоомной области при $U = 20$ В и $d = 0,1$ мкм в отсутствие объемного заряда. Это служит независимым доказательством неоднородности поля в высокоомной области и, следовательно, большой роли объемного заряда.

Величину $\frac{dE_{max}}{dU}$ можно найти не только из (II), но и задавшись распределением заряда в высокоомной области. Например, если в пределах от x_0 до d плотность заряда рав-

на ρ , а при $\alpha < \alpha_0$ - нулю и если поле вне слоя объёмного заряда пренебрежимо мало, то из элементарных электростатических соображений имеем

$$E_{max} = \sqrt{8\pi\rho q U}, \quad (13)$$

откуда

$$\frac{dE_{max}}{dU} = \frac{E_{max}}{2U}. \quad (14)$$

С другой стороны, из (II):

$$\frac{dE_{max}}{dU} = \frac{E_{max}^2 \cdot n_1}{q \cdot U \cdot \varphi_0^{3/2}}. \quad (15)$$

Это позволяет проверить, выполняется ли предположение о распределении заряда и поля, на основе которого получена формула (13), или же объёмный заряд неоднороден из-за туннельного освобождения дырок с акцепторов, как описывалось выше. Для этого достаточно проверить, насколько отличается от единицы отношение правых частей (15) и (14), которое обозначим через F .

Итак, имеем

$$F = \frac{2 \cdot E_{max} \cdot n_1}{q \varphi_0^{3/2}}. \quad (16)$$

Чтобы вычислить F , подставим в (16) выражение (12) для E_{max}

$$F = \frac{2 \cdot n_1}{\ln(4qA/j)}. \quad (17)$$

Среднее по 53 образцам значение $n_1 = 5 (1 \pm 0,24)$ (здесь указан среднеквадратичный разброс n_1 единичного образца, а не \bar{n}_1). Подставив в (17) величину A и найденные на опыте n_1 и j , получим, что $F = 0,47 (1 \pm 0,32)$. Величина неопределенности здесь также получена, как корень квадратный из суммы квадратов относительных погрешностей сомножителей.

То, что $\approx 0,5$, а не 1, указывает на неправильность предположений, использованных при выводе формулы (13). Поэтому рассмотрим случай неоднородного объёмного заряда. Будем считать, что пока E меньше некоего $E_{кр}$ (рис. 4,б), дырки вовсе не освобождаются с акцепторов, а при $E \geq E_{кр}$ они освобождаются полностью. Другими словами, будем считать, что $\rho = qN_d'$ при $E < E_{кр}$ и $\rho = q(N_d - N_a)$ при $E \geq E_{кр}$. Из тех соображений, из которых получена формула (13), найдём, что для этого случая

$$E_{max} = \sqrt{E_{кр}^2 \frac{N_a}{N_d} + 8\pi q (N_d - N_a) \cdot U}, \quad (18)$$

откуда

$$\frac{dE_{max}}{dU} = \frac{4\pi q (N_d - N_a)}{E_{max}} \quad (19)$$

Найдя теперь F как отношение правых частей (15) и (19):

$$F = \frac{E_{max}^3 n_1}{q U \varphi_0^{3/2} 4\pi q (N_d - N_a)} \quad (20)$$

получим, подставляя известные величины, что равенство единице правой части (20) наступает при $N_d - N_a = 3,8(I \pm 0,5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Как видно, эта величина лежит во вполне разумном интервале.

Таким образом, предположение о туннельном освобождении дырок с акцепторов, расположенных в прилегающей к Cu_xS части слоя объёмного заряда, позволяет объяснить наблюдаемую на опыте величину $\frac{dE_{max}}{dU}$, а согласно (II) и величину n_1 без каких либо натяжек и, тем более, противоречий. Само же предположение весьма естественно: ведь глубина акцепторных уровней в ZnS существенно меньше высоты барьера на границе с Cu_xS , а сквозь него электроны туннелируют достаточно интенсивно, о чем говорит большая плотность тока.

IV Вольт-яркостная характеристика

Прежде всего необходимо уточнить "судьбу" электронов, туннелировавших сквозь потенциальный барьер в высокоомную область. Так как, согласно предыдущим расчётам, поле в барь-

ере превышает 10^6 В/см, почти все они могли бы достигнуть энергии, достаточной для ионизации кристаллической решетки (не говоря уже об ионизации или возбуждении центров свечения), если бы зона проводимости ZnS имела достаточную ширину. Однако исследуемые пленки изготавливаются при температурах, когда устойчива кубическая модификация ZnS , а как показано в работе [6], ширина ΔW_n зоны проводимости кубического ZnS всего приблизительно 2 эВ. Далее следует (Рис. 5) разрыв (вторая запрещенная зона) шириной от нескольких десятых электронвольта для направления $[100]$ до 2,5 эВ для $[110]$ и 3,5 эВ для $[111]$. Поэтому после туннелирования энергия электрона может беспрепятственно увеличиваться лишь до ΔW_n . При этом он, разумеется, пройдет разность потенциалов, большую $\Delta W_n/q$, ибо часть энергии потеряет при рассеянии на примесях и фононах. Вообще говоря, эти потери могут быть столь велики, что некоторые электроны уйдут в электрод, так и не достигнув разрыва в зоне проводимости. Если же электрон достигнет разрыва, он либо туннелирует сквозь него, либо испытает эффект переброса, то есть изменит импульс на противоположный (без изменения энергии). Двигаясь вследствие этого в обратную сторону, он будет терять энергию как из-за отдачи её электрическому полю, так и из-за рассеяния. Потеряв всю кинетическую энергию, электрон снова изменит направление движения и будет двигаться так, будто он только что протуннелировал из Cu_xS , но попал в область с меньшей напряженностью поля. Он снова имеет две возможности - либо уйти в электрод, либо, достигнув разрыва в зоне проводимости, "попытаться" протуннелировать сквозь него. При этом из-за меньшей напряженности поля вероятность первого исхода больше, а второго - меньше, чем в первый раз. Электроны, протуннелировавшие сквозь второй барьер, продолжают приобретать энергию и могут в конце концов возбудить свечение. Те же электроны, которые не преодолели этого барьера, вклада в свечение не вносят, тогда как в протекающий ток вносят вклад все электроны, туннелировавшие из Cu_xS . Вероятность туннелирования через разрыв в зоне проводимости возрастает при увеличении напряженности поля. Поэтому яркость свечения должна более резко зависеть от напряжения, чем ток через структуру.

Рассмотрим описанные процессы подробнее. Зависимость яркости $B(U)$ можно представить как

$$B(U) = j(U) \cdot \eta(U), \quad (21)$$

где $\eta(U)$ - квантовый выход свечения, равный отношению числа испущенных квантов к числу прошедших электронов. Поскольку после второго туннелирования электроны остаются в сильном поле, почти все они достигают энергии, достаточной для ударной ионизации кристаллической решетки. Поэтому, если свечение возбуждается электронным ударом, то

$$\eta(U) \approx \bar{D}_2, \quad (22)$$

где \bar{D}_2 - проницаемость второго барьера, усредненная по всем ориентациям микрокристалликов относительно направления поля. В случае же рекомбинационного свечения

$$\eta = \eta_n \cdot \eta_p, \quad (23)$$

где $\eta_n \approx \bar{D}_2$ - квантовый выход ионизации, а η_p - квантовый выход излучательной рекомбинации. Величина η_p сама зависит от плотности тока, поскольку от нее зависит вероятность встречи электронов и дырок за время их пребывания в ZnS вне пространственного заряда (где поле относительно невелико и поэтому рекомбинация наиболее вероятна). Если поле в этой области не зависит от U , а рост тока определяется главным образом ростом концентрации свободных электронов, то

$$\eta_p \sim j. \quad (24)$$

Если же ток пропорционален напряженности поля, то (если не учитывать зависимость эффективного сечения рекомбинации от энергии электронов, то есть, в конечном счете, от напряженности поля).

Итак, вольт-яркостная характеристика имеет вид

$$B(U) \sim j(U)^\alpha \cdot \bar{D}_2(U), \quad (25)$$

где $1 \leq \alpha \leq 2$. Если, как это делалось при вычислении прозрачности первого барьера, считать поле в области второго барьера однородным (но, конечно, меньшим E_{max}), то для D_2 можно воспользоваться формулой (8), заменив в ней E_{max} на напряженность поля E_1 в точке (с координатой x_2), где электрон достигает разрыва в зоне проводимости (то есть

энергии ΔW_n), а φ_0 - на высоту φ_0 второго барьера, равную ширине второй запрещенной зоны z_{n0} (Рис. 5). Если кристаллики в пленке ориентированы хаотически, то \bar{D}_2 легко вычислить, усреднив D_2 по всем направлениям:

$$\bar{D}_2 = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \exp\left(-\frac{q\varphi_0^{3/2}(\vartheta, \psi)}{E_1}\right) \sin\vartheta d\vartheta d\psi, \quad (26)$$

где ψ и ϑ - азимутальный и полярный углы соответственно. Величину E_1 можно вычислить точно так же, как и E_{max} , заменив только в (18) U на U_0 , соответствующее разности потенциалов между точками x_0 и x_2 (см. рис. 5). В результате имеем:

$$E_1 = \sqrt{E_{кр}^2 \frac{N_a}{N_d} + 8\pi q (N_d - N_a) U_0}. \quad (27)$$

Разность $N_d - N_a$ найдем, подставив (16) в (15) и приравняв правые части полученного выражения и выражения (19)

$$N_d - N_a = \frac{E_{max}^2 \cdot F}{8\pi q U}. \quad (28)$$

Из (28) и (18) следует также, что

$$E_{кр} \sqrt{\frac{N_a}{N_d}} = E_{max} \sqrt{1-F}. \quad (29)$$

Подставив (28) и (29) в (27), получим

$$E_1 = E_{max} \sqrt{1-F (U-U_0)/U}. \quad (30)$$

По своему физическому смыслу разность $qU - qU_0$ есть

$$qU - qU_0 = q\varphi_0 + \Delta W_n + \Delta W, \quad (31)$$

где ΔW - потери энергии на рассеяние во время перехода электрона до разрыва в зоне проводимости. В поле, превышающем 10^6 В/см эти потери, по нашей оценке, не больше 0,1 эВ и при вычислении E_1 мы ими пренебрегаем. Подставив в (31) и (30) известные величины, получим, что $E_1 = E_{max} 0,96(1 - 0,01)$,

то есть $E_1 = 7,4(10,23) \cdot 10^6$ В/см.

Таким образом, все величины, входящие в (25) известны, однако для вычисления $B(U)$ необходим ещё масштабный множитель, определяемый неизвестными нам концентрацией центров свечения и их эффективными сечениями захвата электронов и дырок. Поэтому проверим теорию, вычислив не саму яркость, а крутизну n_B вольт-яркостной характеристики, на которую масштабный множитель не влияет. Согласно (25)

$$n_B = \frac{d \ln B}{d \ln U} \equiv \alpha \frac{d \ln j}{d \ln U} + \frac{d \ln \bar{D}_2}{d \ln U}. \quad (32)$$

Но $\frac{d \ln j}{d \ln U}$ есть просто крутизна вольт-амперной характеристики n_2 , так что остается вычислить лишь второй член в (32), который обозначим через

$$\Delta n_B \equiv \frac{d \ln \bar{D}_2}{d \ln U} = \frac{d \ln \bar{D}_2}{d E_1} \cdot \frac{d E_1}{d \ln U}. \quad (33)$$

Для вычисления первого сомножителя воспользуемся (26) и тем, что интегрирование и дифференцирование по параметру можно поменять местами:

$$\frac{d \ln \bar{D}_2}{d E_1} = \frac{g}{\bar{D}_2 \pi E_1^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \varphi_3^{3/2} \exp\left(-\frac{g \rho_3^{3/2}}{E_1}\right) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (34)$$

Второй сомножитель находится простым дифференцированием (27) с учетом (31), откуда находим U_0 . Воспользовавшись также (28), (17) и (12), получим в конечном итоге

$$\Delta n_B = \frac{n_2}{\varphi_3^{3/2} [1-F(1-U_0/U)]^{3/2}} \cdot \frac{S}{\bar{D}_2}, \quad (35)$$

где под S понимается деленный на π интеграл, стоящий в (34). Из (35) и (32) получаем соотношение, которое можно проверить на опыте:

$$n_B = n_2 \left\{ \alpha + \frac{S}{\bar{D}_2 \cdot \varphi_3^{3/2} [1-F(1-U_0/U)]^{3/2}} \right\}. \quad (36)$$

Для приближенного вычисления интегралов в (26) и (34) выберем полярную ось параллельной направлению [100], где $\varphi_3 = \varphi_{3 \min}$. Тогда направления [110] и [111] будут иметь полярные углы 45° и $54^\circ 44'$ соответственно. Их проекции на экваториальную плоскость будут повернуты друг относительно друга на 45° , причем направление с большим φ_3 имеет и больший полярный угол. Вследствие этого азимутальная зависимость φ_3 вблизи направления, соответствующего $\varphi_{3 \min}$, невелика, и ею можно пренебречь, положив

$$\varphi_3 = \varphi_{3 \min} + a(1 + \cos \psi \delta), \quad (37)$$

и выбрав a и δ так, чтобы $\varphi_3(45^\circ) = 2,5$ эВ или $\varphi_3(54^\circ 44') = 3,5$ эВ. Как показывает численный расчёт, в обоих случаях окончательный результат получается одинаковым. Интегрирование по ψ сводится тогда к умножению на 2π . Кроме того, так как осей [100] в кристалле три и у каждой по два направления, интегрировать достаточно в пределах $1/6$ поверхности сферы, то есть от 0 до примерно 48° . В действительности, однако, можно обойтись и раза в три меньшим интервалом, так как из-за роста φ_3 подинтегральное выражение быстро убывает с увеличением δ . Численный расчёт для $\varphi_{3 \min} = 0,5$ эВ показывает, что $\Delta n_B = 0,22$ ($\pm 0,14$).

Таким образом, согласно нашим расчётам, основанным на параметрах вольт-амперной характеристики, можно утверждать, что крутизна вольт-яркостной характеристики должна быть больше крутизны вольт-амперной характеристики, причём

$$1,2 \leq \frac{n_B}{n_T} \leq 2,2. \quad (38)$$

Здесь надо ещё отметить, что при оценке n_B не учитывалась возможность участия одного электрона в нескольких актах ионизации или возбуждения. Между тем, если после ионизации или возбуждения у него сохранится достаточно энергии, электрон останется во второй зоне проводимости, то есть по ту же сторону второго барьера, что и до ионизации, и весь процесс может повториться. Количественно оценить вероятность этого пока не удастся главным образом из-за отсутствия теории ударной ионизации, учитывающей сложную структуру зон и позволяющей вычислить, как распределится между тремя частицами (двумя электронами и одной дыркой) избыточная энергия, оставшаяся после ионизации. Однако несомненно, что вероят-

ность повторного участия в ионизации возрастает при увеличении напряженности электрического поля (из-за роста вероятности того, что к моменту ионизации у электрона накопится достаточный избыток энергии). Отсюда следует, что в действительности крутизна вольт-яркостной характеристики должна быть несколько большей, чем предсказанная согласно (38).

На опыте отношение средних значений $\bar{n}_e/\bar{n}_i = 2,5 (I \pm 0,33)$, что достаточно близко к предсказанному. Однако встречаются образцы, у которых это отношение превышает 3 и даже 4, что не укладывается в теорию. Это может быть следствием того, что у таких образцов по какой-либо причине сохранилась часть перемычек Cu_2S с проводимостью, близкой к омической. Они шунтируют участки высокоомного слоя ZnS и не дают свечения, но вносят вклад в общий ток. Этот вклад снижает крутизну вольт-амперной характеристики при неизменной вольт-яркостной. Действительно, если разделить образцы на две группы - с $n_e/n_i < 3$ и с $n_e/n_i \geq 3$, то оказывается, что в первой группе $\bar{n}_i = 5,5$, а во второй - $\bar{n}_i = 3,7$ (вместо $\bar{n}_i = 5$ для среднего по всем образцам). При этом для первой группы $\bar{n}_e/\bar{n}_i = 2,22$, что уже без натяжек укладывается в пределы (39). Шунтирующий ток неизбежно снижает квантовый выход электролюминесценции η . И действительно, у образцов второй группы $\bar{\eta}$ почти в два раза меньше, чем в первой ($1 \cdot 10^{-5}$ против $1,9 \cdot 10^{-5}$). Зная, насколько ниже средний квантовый выход у второй группы, можно найти, какая (в среднем) часть общего тока протекает через несветящиеся области и, считая их проводимость омической, найти \bar{n}_i для светящихся областей образцов второй группы. Оказывается, что найденное таким образом $\bar{n}_i = 6,1$. Величина \bar{n}_e для второй группы также несколько больше, чем для первой (13,8 против 12,2), так что после такого исправления для второй группы получается $\bar{n}_e/\bar{n}_i = 2,26$, что тоже можно считать согласующимся с неравенством (38) (с учетом обсуждавшейся выше возможной добавки к n_B).

Из проведенного сопоставления теории с опытом следует, что свечение в исследованных случаях возбуждалось рекомбинационным путем. Действительно, в подавляющем большинстве случаев $\bar{n}_e/\bar{n}_i > 2$. Это может быть только, если $\alpha \approx 2$, что характерно для рекомбинационного свечения, тогда как для ударного возбуждения $\alpha = 1$. Этот вывод согласуется с полученным нами в работе [7].

Из теории рекомбинационной люминесценции известно, что

близкая к квадратичной зависимость интенсивности свечения от плотности тока может быть только при малом квантовом выходе излучательной рекомбинации (то есть при $\eta_p \ll 1$). Поэтому для наших пленок должно быть

$$\eta < \eta_n \quad (39)$$

Но η_n можно вычислить по параметрам вольт-амперной характеристики, поскольку, как уже отмечалось $\eta_n \approx \bar{D}_2$. Расчет показывает, что $2 \cdot 10^{-4} \leq D_2 \leq 2 \cdot 10^{-3}$, тогда как наибольшее экспериментальное значение $\eta = 3,6 \cdot 10^{-5}$. Среднее же по первой группе $\bar{\eta} = 1,9 \cdot 10^{-5}$, то есть наименьшее значение более чем на порядок превышает $\bar{\eta}$. Выполнение неравенства (39) является ещё одним, хотя и косвенным подтверждением правильности физической картины, положенной в основу наших расчетов.

Таким образом, удовлетворительного согласия с опытом удалось достичь лишь при учете неоднородности пространственного заряда в направлении поля и неоднородности электрических свойств пленки в направлении, перпендикулярном полю. Пришлось так же учесть особенности структуры зоны проводимости ZnS.

Так как предпробойная электролюминесценция требует, как правило, сильных полей, то влияние туннельного освобождения зарядов с локальных уровней необходимо учитывать и в других случаях предпробойной электролюминесценции. То же можно сказать и о структуре зоны проводимости в связи с тем, что в предпробойной электролюминесценции всегда участвуют высокоэнергетичные электроны, поведение которых определяется структурой зоны вдали от её дна.

Литература

1. Горбань А.Н., Багинский А.М., Шаровский В.А. Электролюминесцентная матрица многоцелевого назначения. Семинар "Электролюминесцентные тонкопленочные излучатели и их применение". Тезисы докладов. Ровно, 1981г., с.54-56.
2. Алферов Ж.И. "Электролюминесценция гетеропереходов в полупроводниках".- в кн.: "Инжекционная электролюминесценция, конспект лекций весенней школы по электролюминесценции (Тарту, 3 - 6 июня 1968)". Тарту, изд. ТТУ, 1968, с. 142 - 175.
3. Vlasenko N.A., Gergell A.N. On the mechanism of DC electroluminescence in $pCu_xS-nZnS:Cu, Mn, Cl$ film structure. - *Phys. stat. solidi*, 1968, v.26, N 1, p.k77-k78.
4. Фок М.В. Свойства электролюминесценции как проявление отклонения системы от термодинамического равновесия. Труды ФИАН СССР им. Л.Н. Лебедева, 1983 г., Т. 138, с. 3 - 25.
5. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. - Изд. 4-е. - М.: "Высшая школа", 1963. - 620 с.
6. Cohen M.L., Bergstresser T.K. Band structures and pseudopotential forms factors for fourteen semiconductors of the diamond and zinc-blende structures.- *Phys.Rev.*, 1966, v.141, p.789-796.
7. Горбань А.Н., Добрун А.П., Фок М.В., Шаровский В.А. О механизме электролюминесценции структуры $Cu_xS - ZnS: Cu, Mn, Cl - Al$, работающей на постоянном токе - В кн.: "Краткие сообщения по физике ФИАН СССР", № 12, Москва, изд. ФИАН, 1982, с. 35 - 40.

THE MECHANISM OF DC ELECTROLUMINESCENCE
IN $Cu_xS-ZnS:Cu, Mn, Cl-Al$ FILM STRUCTURE

A.Gorban, A.Dobrun, M.Fok

S u m m a r y

The mechanism of the electroluminescence of the structure mentioned was established. It was theoretically and experimentally proved that: a) The space charge affects very much the electroluminescent properties of the structures researched. b) In spite of the small (about 0,1mkm) thickness of the ZnS layer, where the principal electroluminescence processes take place, the space charge occupies only a part of it. c) As the heterojunction is approached, the field in ZnS ingreases, but the space charge density drops due to the ingreasing of the tunneling probability for the holes localised on the acceptors.

The relation between current-voltage and brightness-voltage characteristics steepness was obtained theoretically and proved experimentally.

О ДВУХ ВИДАХ СТАРЕНИЯ
ПОРШКООБРАЗНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ

Л.Д. Матизен, К.-С.К. Ребане

Проведено экспериментальное исследование деградации ZnS - электролюминофоров при напряжениях, близких к пороговому. Делаются выводы о существовании двух видов старения, из которых одно проявляется при напряжениях, близких к пороговому.

При изучении старения электролюминоцентных элементов (ЭЛЭ) долгое время являлся спорным вопрос о зависимости кривых старения от приложенного к ЭЛЭ напряжения. Принято считать, что старение ускоряется с увеличением напряжения на ЭЛЭ. В работах Ю.Н. Веревкина убедительно показано, что в тщательно изготовленных ЭЛЭ кривые старения $\frac{\Phi}{\Phi_0}(t)$ не зависят от приложенного напряжения. Им установлено, что этот результат вытекает из разработанной им электродиффузионной теории старения (см., например, [1]). С другой стороны известно, что при отсутствии напряжения на ЭЛЭ старение также отсутствует (если не учитывать потемнение, которое появляется в присутствии влаги). Таким образом, естественно возникает вопрос о том, как происходит старение при напряжениях около порогового, близкого к нулевому напряжению. Для выяснения этого вопроса мы решили изучить старение при разных напряжениях на ЭЛЭ, в том числе и при тех, которые ниже порогового напряжения.* При этом было проведено изучение образцов, изготовленных из люминофора, обработанного прессовкой, и стандартного. При сравнении кривых старения этих двух видов ЭЛЭ ранее, нами были обнаружены некоторые особенности [2, 3], которые, по нашему мнению, могли бы быть полезными и при решении вопроса, изучаемого в данной работе.

*Под пороговым напряжением мы понимаем напряжение, при котором появляется электролюминесценция данного ЭЛЭ.

При изучении старения все исследуемые ЭЛЭ были помещены в герметичные коробки с силикагелем (0% влажности). Прессовка люминофора перед изготовлением образцов осуществлялась гидравлическим прессом под давлением 100 атм в течение 30 сек. При работе использовался стандартный люминофор ЭЛ-515. Кривые старения были получены при напряжениях 0, 20, 30, 85 и 115 В. Толщина ЭЛЭ-40 мкм. Частота напряжения 5кГц. Яркость ЭЛЭ на разных стадиях старения измерялась у всех элементов при одном напряжении, равном 115 В.

Следует ещё раз подчеркнуть, что качество результатов существенно зависит от присутствия следов влаги в изучаемых ЭЛК. Это наглядно проиллюстрировано на рис.1, где приведены кривые старения образцов, при изготовлении которых не были приняты меры по удалению влаги из них. Видно, что появившийся в начале старения быстрый и резкий спад яркости, обусловленный присутствием влаги [4, 5], маскирует все основные, присущие хорошо подготовленным образцам закономерности старения.

На рис. 2 приведены данные старения тщательно подготовленных ЭЛЭ. Из рисунка отчетливо видны три основные закономерности старения изучаемых образцов:

1) При напряжениях в нормальной рабочей области ход старения ЭЛЭ не зависит от приложенного к конденсатору напряжения в согласии с опытными и теоретическими результатами, развитыми Ю.Н. Вережкиным.

2) При напряжениях, близких к пороговому, образец стареет существенно медленнее, чем образцы при более высоком напряжении.

3) Во всех изученных случаях образцы, изготовленные из предварительно прессованного порошка, старели медленнее, чем необработанные образцы. Причиной медленного старения ЭЛЭ при низких напряжениях может быть падение яркости вследствие потемнения люминофора, действие кратковременных включений измеряющего напряжения 115 В или же дополнительное разрушение зерен порошка под действием звуковых колебаний за счёт приложенного поля с частотой 5 кГц. Дополнительно проведенные опыты показали, что без приложенного напряжения ЭЛК не стареют, несмотря на то, что время от времени включались измерительные напряжения - 115 В. Убывание яркости не наблюдалось также при выдержке ЭЛК под действием звукового генератора с частотой 5 кГц.

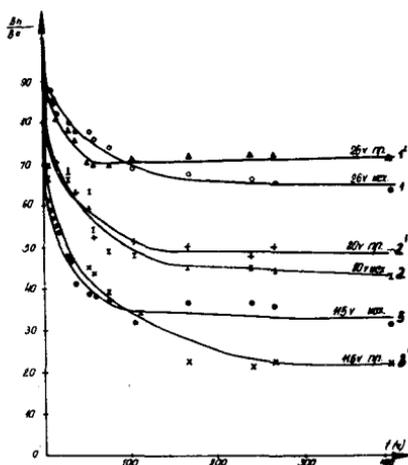


Рис. 1. Кривые старения ЭЛС со следами влаги при различных напряжениях возбуждения. 1, 2, 3 - старение ЭЛС из предварительно не-обработанного люминофора при 26, 80 и 115 В соответственно. 1', 2', 3' - старение ЭЛС из предварительно прессованных люминофоров при тех же напряжениях.

Fig. 1. The curves of degradation of electroluminescent (EL) capacitors with moisture at various voltages. 1, 2, 3 - degradation of capacitors produced from standard powder at 26, 80 and 115 V; 1', 2', 3' - degradation of EL capacitors produced from previously pressed EL powder at the same voltage.

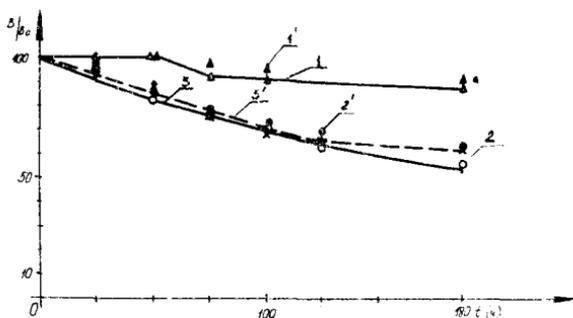


Рис. 2. Кривые старения сухих ЭЛС при разных напряжениях возбуждения. 1, 2, 3 - старение ЭЛС из предварительно необработанного люминофора при 30, 85 и 115 В; 1', 2', 3' - старение ЭЛС из предварительно прессованного люминофора при тех же напряжениях.

Fig. 2. The curves of degradation of dry EL capacitors at various voltages. 1, 2, 3 - degradation of EL capacitors, prepared from standard EL powder at 30, 85, and 115 V. 1', 2', 3' - degradation of EL capacitors prepared from previously pressed EL powder at the same voltages.

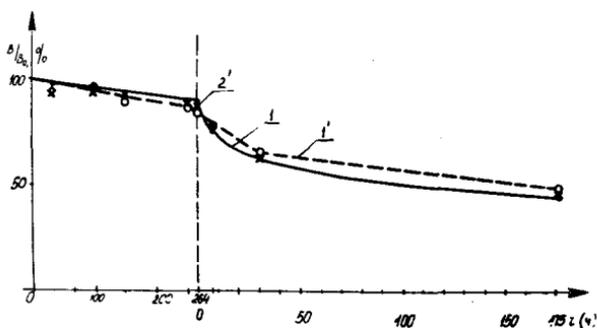


Рис. 3. Кривые старения ЭЛЭ при 20 В (264 часов), ход их дальнейшего старения при 115 В. 1, 2 - ЭЛЭ из необработанного порошка. 1, 2 - ЭЛЭ из прессованного порошка.

Fig. 3. The curves of degradation of EL capacitors at 20 V (first 264 hours) and the curves of continuing degradation at 115 V. 1 - of capacitors are prepared from standart EL powder, 2 - capacitors are prepared from previously pressed EL powder.

На рис. 3 представлены результаты старения, где первоначально ЭЛЭ держали под напряжением 20 В (ниже порогового появления ЭЛ) и частотой 5 кГц в течение 264 часов. В дальнейшем опыт продолжался при рабочем напряжении 115 В, 5кГц. Видно, что при 20 В происходит медленное убывание относительной яркости до 85-90% от исходного. При включении 115 В старение резко ускоряется. Если же сравнивать старение при 30 В (рис. 2) и при 20 В (рис. 3, начальная часть кривой), то оказывается, что при 30 В относительная яркость ЭЛК из предварительно прессованного люминофора выше относительной яркости ЭЛК из исходного люминофора, при 20 В (электролюминесценция отсутствует) положение кривых обратное. При продолжении старения при 115 В вначале ЭЛЭ из исходного люминофора стареют быстрее, но затем относительная яркость ЭЛЭ из исходного люминофора меньше, чем из прессованного.

Таким образом, изложенные результаты четко демонстрируют, что в ЭЛД существует два различных вида старения, из которых один проявляется только при рабочих напряжениях, больших порогового. Второй вид старения, который идет медленнее первого, проявляется в чистом виде только при напряжениях ниже порогового, но, очевидно, имеет место и при более высоких напряжениях.

Как уже указывалось выше, старение при высоких напряжениях достаточно хорошо объясняется электродиффузионным механизмом, основной причиной старения по которому является диффузия ионов меди в решетке сульфида цинка. Из наших опытов следует, что существует определенный порог напряжения, ниже которого диффузия ионов, определяющих старение электролюминофора, резко уменьшается до нуля или какого-то существенно более низкого значения. Опытные данные, полученные нами, не позволяют сделать дополнительные выводы о последней возможности. Кроме того, весьма вероятным является и возможность того, что медленное старение при низких напряжениях может быть обусловлено электрохимическим механизмом. Этот механизм детально рассмотрен Н.П.Социным [6]. Слабое старение при напряжениях ниже порогового и малое содержание примеси воды в ЭЛК не позволили нам на данном этапе провести проверку этого механизма. К сожалению, нам не удалось убедительно показать зависимость или независимость старения элементов при этих напряжениях от величины напряжения. По теории Социна [7], такая зависимость должна существовать.

В заключение выражаем нашу благодарность Н. Соверенюк, которой в своей дипломной работе были получены данные, представленные на рис. I и послужившие толчком для изучения старения при малых напряжениях.

Литература

1. Веревкин В.Н. Деградационные процессы в электролюминесценции твердых тел. Л., "Наука", 1983, 122 с.
2. Матизен Л.Д., Ребане К.-С.К., Тальвисте Э.К., Таммик А.-А.А. Способ обработки электролюминофора на основе сульфида цинка, активированного медью. Авт. свид. № 1067025 от 15 сентября 1983 г.
3. Ребане К.-С.К. О действии диспергирования на электролюминесценцию.- Изв. вузов. Физика 1985, № 6, с. 99-101.
4. Пийр К.Ю., Ребане К.-С.К., Реало К.Ю. О влиянии влаги и химического состава на старение сублиматфосфоров.-Изв. вузов, 1967, № 3, с. 125.
5. Матизен Л.Д., Тальвисте Э.К., Таммик А.А. Некоторые характеристики старения электролюминофоров с повышенной стабильностью.- Учен. записки Тартуск. ун-та, 1976, вып. 379, с. 97-111.
6. Социн Н.П., Орлов И.Н. Электрохимическая природа старения электролюминофора.- В кн.: Электролюминесценция твердых тел. Киев, "Наукова думка", 1971, с. 279-283.
7. Социн Н.П. К вопросу о старении электролюминесцентных конденсаторов. Учен. записки Тартуск. ун-та, 1973, вып. 315, с. 105-113.

ABOUT TWO TYPE OF DEGRADATION OF
ELECTROLUMINESCENT CAPACITORS (ELC)

L. Matisen, K.-S. Rebane

S u m m a r y

The investigation of ELC, prepared from standart EL powder and from previously pressed EL powder, indicated, that at high working voltages the degradation curves do not depend on voltages. When the voltage is low then the degradation rate is much more lower, when at high ELC working voltage(sk. fig.2 and 3). We suppose that the degradation process at high voltages is determined of by the electrodiffusion process of impurities 1. At low voltages the degradation rate is profably determined by the electrochemical machanism 7 .The influence of previous pressing of EL powder induces the lowering of degradation rate as it is mention in 2, 3. But it seems that at low voltages, there this previons powder treating gives an opposite efeect as cau ou on fig. 3 .

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СВЕТОИЗЛУЧАЮ- ЩИХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ.

Я.Д. Лебедев, М.В. Фок, М.Д. Шагалов

Приведены экспериментальные факты, а также особенности, отличающие структуры из $GaN : (Zn - O)$ от структур из $GaN : Zn$.

I. Введение

Совместное легирование цинком и кислородом полуизолирующего слоя i светоизлучающей структуры из нитрида галлия приводит к возникновению ряда характерных свойств. Электролюминесценция возникает при напряжениях (3,5–4) В и исключительно при одной полярности напряжения на структуре (положительный потенциал на слое вырожденного $GaN (n^+ - GaN)$). При этом степень поляризации электролюминесценции составляет ~ 60%, а коэффициент полезного действия структур достигает ~ 0,3 %.

Механизмы электролюминесценции в светоизлучающих структурах на основе нитрида галлия широко обсуждались [1–3]. Для структур из $GaN : (Zn - O)$ в литературе предполагается характерным образование нового типа центра люминесценции (например, кислородно-цинкового комплекса). Поскольку при легировании GaN акцепторной примесью удается получить лишь полуизолирующий слой, то рассмотрение способа возбуждения люминесценции в структурах ограничивается в первую очередь ударным механизмом. Отсюда вытекает, что и этот центр возбуждается электронным ударом. Однако малая величина напряжения, создающая в структурах электрические поля $\sim 4 \cdot 10^4$ В/см, свидетельствует о том, что электроны, вызывающие электролюминесценцию, практически не теряют энергию т.к. максимум интенсивности спектра излучения приходится на ~ 2,6 эВ, что не характерно для ударного механизма.

Использование инжекционного механизма электролюминесценции для описания свойств структур вызывает трудности по другим причинам. Во-первых, нитрид галлия относится пока что

к униполярным полупроводникам. Во-вторых, вольт-амперные характеристики структур с поляризованным излучением симметричны (практически отсутствует эффект выпрямления) и линейны даже в области возгорания электролюминесценции. Тем не менее, авторы [4,5], исследуя структуры методом инжекционной спектроскопии, пришли к выводу о существовании в i -слое включений с $-$ переходами, которые и отвечают за возникновение электролюминесценции. Если учесть, что GaN сильно неоднороден [6,7] и возможно существование в i -слое низкоомных включений, то при достаточно малой концентрации $-n$ включений, несмотря на их существенную роль в люминесцентных свойствах, выпрямляющие свойства структуры могут не быть обнаружены по вольт-амперным характеристикам. Наиболее эффективной методикой обнаружения потенциального барьера, ответственного за однополярную поляризованную электролюминесценцию, является исследование фотоэлектрических свойств.

2. Фотоэлектрические свойства структур из нитрида галлия

Фотоэлектрические свойства изучались нами на двух типах светоизлучающих структур при комнатной температуре. Для первого типа структур из GaN:Zn спектральная зависимость фотоздс и фотопроводимости совпадают и представлены на рис. 1 кривой 2. Потенциал металлического контакта к i -слою при возникновении фотоздс положителен, величина её не превышает ~ 100 мВ. Кинетика релаксационных процессов, как и фотопроводимости, проявляет долговременный характер.

Второй тип структур из GaN₁(Zn - 0) отличается более узкой спектральной областью фотоздс (рис. 1, кривая 1). Металлический контакт к i -слою при тех же освещенностях ($\sim 10^4$ люкс) заряжается отрицательно до $\sim 1,5$ В. Длительность нарастания и спада фотоздс не превышает 10^{-6} с. Для структур, имеющих наибольшее значение фотоздс, постоянная времени релаксации зависит от сопротивления внешней нагрузки (рис. 2.). Существенных изменений в кинетике фотоздс не наблюдается при уменьшении температуры до 77 К. Фотопроводимость структур имеет те же характеристики и особенности что и для GaN:Zn [7].

Приведенные экспериментальные результаты позволяют утверждать, что электропроводимость структур из GaN :

($Zn = 0$) осуществляется по низкоомным шунтирующим включениям из $GaN : Zn$, которые определяют вид вольт-амперной характеристики и спектра фотопроводимости.

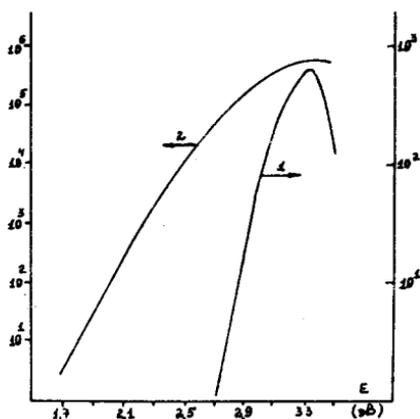


Рис. 1. Спектральная зависимость фотопроводимости и фотоэдс структуры из $GaN : Zn$ (2); фотопроводимости (2) и фотоэдс (1) структуры из $GaN : (Zn = 0)$.

Fig. 1. The spectral dependence of photoconductivity and photo-emf of the $GaN:Zn$ structure (2) and photo-e, f (1) of the $GaN:(Zn=0)$ structure.

Поскольку вид вольт-амперной характеристики не зависит от полярности приложенного напряжения, то диодная цепь структуры должна быть более высокоомной, чем шунтирующая. В наиболее простом виде электрическая схема замещения может быть представлена на рис. 3.а. Согласно схеме ток короткого замыкания ($I_{кз}$), напряжение холостого хода ($U_{хх}$) и сопротивление структуры при высоком напряжении на структуре ($R_{общ}$) могут быть записаны:

$$I_{кз} = \frac{E}{R_2}; \quad U_{хх} = \frac{E \cdot R_1}{R_1 + R_2}; \quad R_{общ} \approx \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \quad (1)$$

Однако фотопроводимость шунтирующей цепи и неизвестной проводимостью не позволяет точно оценить фотоэдс, возникающую на потенциальном барьере, а отсюда и его высоту. Существенное различие постоянных релаксационных процессов фотопрово-

димости (~ 10 с) и фотоэдс ($\sim 10^{-9}$ с) позволило измерить вольт-амперные характеристики фототока диодной цепи при импульсном освещении без помехи со стороны фотопроводимости. Измеренная таким образом фотоэдс структур из GaN ($Zn - 0$) существенно превышает напряжение холостого хода. Для различных образцов вольт-амперная характеристика пересекает ось напряжений при 2,8 + 3,2 В.

Для структур из GaN потенциальные барьеры могут возникать на поверхности (барьер Шоттки) и на переходе $i - GaN - n^+ - GaN$ и вырабатывают при освещении эдс соответственно E_n и E_1 . При таком расположении барьеров в структуре из GaN ($Zn - 0$) величина фотоэдс при освещении со стороны металлического контакта (E_2') должна отличаться от той (E_2''), которая возникает при освещении образца со стороны сапфировой подложки. С учетом прозрачности i -слоя (T_1) и $n^+ - GaN$ (T_2) можно записать следующую систему уравнений, соответствующую линейному участку люкс-вольтной характеристики:

$$\begin{cases} E_2' = E_n + T_1 \cdot E_1 \\ E_2'' = T \cdot E_n + E_2 \cdot E_1 \end{cases} \quad \begin{cases} T_1 = T^{d_1/d} \\ T_2 = T^{d_2/d} \end{cases} \quad (2)$$

Здесь T - прозрачность всего образца. d_1 и d_2 - толщины i -, n^+ -слоев соответственно, а $d = d_1 + d_2$.

Толщина i -, n^+ -слоя определялась с помощью микроскопа по сколу структуры, прошедшему анодное травление.

С целью уменьшения поглощения света металлическим контактом использовался полупрозрачный контакт из серебра, а измерения производились на длине волны 365 нм. При этом прозрачность серебра максимальна, а в образце наблюдается заметное поглощение.

Измерение фотоэдс производилось при низком уровне освещенности на линейном участке люксвольтной характеристики. Изменение направления освещения изменяет лишь величину фотоэдс, но не меняет её знак. Расчет с помощью (2) показал, что наибольший по высоте барьер расположен на переходе $n^+ - GaN - i - GaN : (Zn - 0)$.

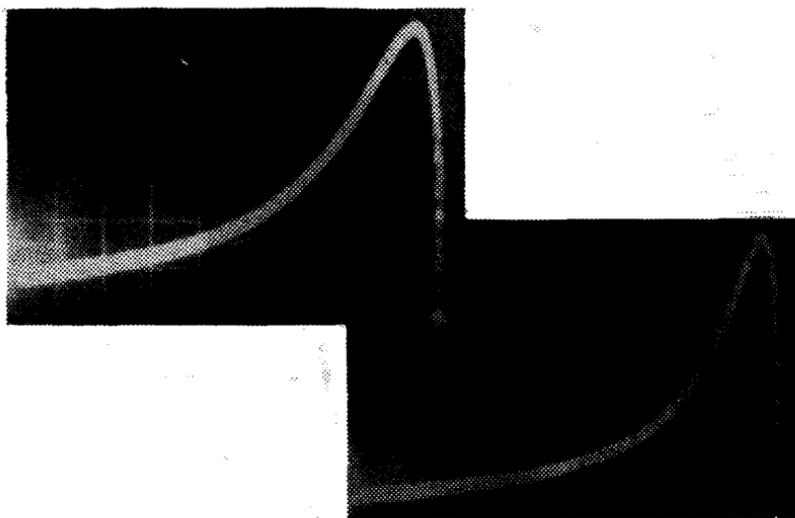


Рис. 2. Осциллограммы кинетики фотоэдс структур из $\text{GaN}:(\text{Zn}-0)$. Развертка 5 мкс/дел. Сопротивление нагрузки $R \rightarrow \infty$ (а) и $R = 13 \text{ кОм}$ (б).

Fig. 2. Oscillograms of photo-emf kinetics of the $\text{GaN}:(\text{Zn}-0)$ structures. Beam sweeping is $5 \cdot 10^{-6} \text{ s/cm.}$ Load resistance $R \rightarrow \infty$ (a) and $R = 13 \text{ k}\Omega$ (b).

3. Модель электропроводности структуры из $\text{GaN}:(\text{Zn}-0)$

Энергетическая диаграмма диодной цепи может быть представлена на рис.3.в. Для её построения учитывались высота потенциального барьера, знак фотоэдс и положение барьера в структуре. Большая высота потенциального барьера ($\sim 3 \text{ эВ}$) указывает на существование слоя с р-типом проводимости, расположенного в области перехода $i - \text{GaN}:(\text{Zn}-0) - n^+ - \text{GaN}$. Поскольку $n^+ - \text{GaN}$ при освещении структуры заряжается положительно, то контакт $p - \text{GaN}:(\text{Zn}-0)$ с вырожденным $n^+ - \text{GaN}$ обладает сопротивлением, малым, по сравнению с сопротивлением контакта с $\text{GaN}:\text{Zn}$, из-за возрастания роли туннельных процессов вследствие того, что $n^+ - \text{GaN}$ легирован сильнее. Поэтому в экспериментах проявляются свойства потенциального барьера на переходе $n - \text{GaN}:\text{Zn} - p - \text{GaN}:(\text{Zn}-0)$.

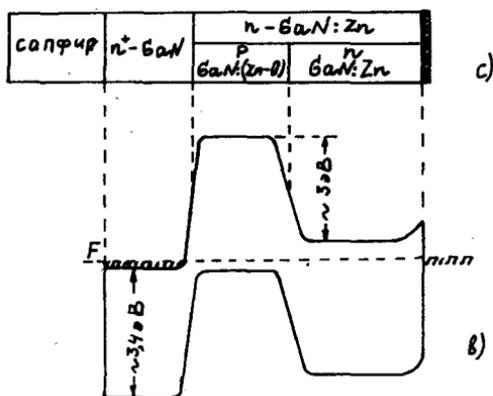


Рис. 3. а - эквивалентная схема замещения $\text{GaN}:(\text{Zn}-\text{O})$ структуры.
 R_1 - сопротивление шунтирующих включений.
 R_2 - объемное сопротивление диодной цепи.
 A - потенциальный барьер.
 б - диаграмма энергетических зон диодной цепи структуры из $\text{GaN}:(\text{Zn}-\text{O})$.
 в - реальная схема структуры из $\text{GaN}:(\text{Zn}-\text{O})$

Fig. 3. а) the equivalent diagram of the substitution of the $\text{GaN}:(\text{Zn}-\text{O})$ structure. R the resistance of the shunt inclusions. R the volumetric resistance of the diode circuit. A the potential barrier.
 б) the diagram of the energy zones of the diode circuit of the $\text{GaN}:(\text{Zn}-\text{O})$ structure.
 в) the real diagram of the $\text{GaN}:(\text{Zn}-\text{O})$ structure.

Из приведенной на рис. 3 эквивалентной схемы замещения следует, что выявить характеристики p -перехода исследуемых структур затруднительно. Тем не менее, ряд свойств структур хорошо описывается свойствами p - n перехода. Так для описания кинетики релаксационных процессов фотоздс вполне очевидна зависимость постоянной времени (τ) от внешней нагрузки (R) (рис. 2). Как показывают осциллограммы, после выключения возбуждающего света фотоздс спадает экспоненциально. Если считать, что время её релаксации при $1 \text{ мкс} \leq t \leq 25 \text{ мкс}$ определяется емкостью барьера и сопротивлением внешней (по отношению к барьеру) цепи, то принимая во внимание схему замещения рис. 3, можно написать следующую систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_1 = (R_1 + R_2) \cdot C \\ \tau_2 = \left(R_2 + \frac{R_1 \cdot R}{R_1 + R} \right) \\ \tau_3 = R_2 \cdot C \end{array} \right. \quad (3)$$

Первое уравнение записано для разомкнутой внешней цепи, т.е. $R \rightarrow \infty$. Для определения τ_2 во втором уравнении внешняя нагрузка подбиралась таким образом, чтобы наблюдалось заметное уменьшение постоянной времени релаксации фотоздс. Последнее уравнение записано при условии $R \ll R_1$. Найдя на опыте τ_1 , τ_2 и τ_3 можно из (3) найти R_1 и R_2 . Оказывается, несмотря на разброс, их отношение R_2/R_1 составляет 8 ± 10 . Этого достаточно, чтобы вольт-амперная характеристика была симметричной. Аналогичный результат согласно (1) следует и из измерений R_2/R_1 на постоянном токе.

Известно, что с момента снятия возбуждения фотоздс на p - n переходе изменяется по закону:

$$\varphi = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{I_f^{\max}}{I_A} \cdot e^{-t/\tau} + 1 \right). \quad (4)$$

Если на начальном участке выражение в скобках много больше единицы, то по экспериментальным данным легко оценить τ рекомбинационного процесса, которое $\approx 4 \cdot 10^{-7}$ с и приближается к постоянной спада электролюминесценции.

Другой экспериментальный факт, который может быть объяснен с помощью предложенной эквивалентной схемы замещения, состоит в уменьшении эффективности электролюминесценции с понижением температуры [8], несмотря на то, что эффективность поляризованной фотолуминесценции, возбуждаемой в области примесного поглощения, остается постоянной в диапазоне температур 77 – 300 К [9]. Измерение эффективности в [8] производилось при постоянном напряжении на структуре. Естественно, измерился общий ток через структуру, определяемый в основном сопротивлением шунтирующих включений. Поскольку для структур характерно существование двух каналов про-

текания тока, то есть основания утверждать, что температурные изменения эффективности электролюминесценции и сопротивления диодной цепи взаимосвязаны. Для проверки этого утверждения были проведены измерения температурной зависимости тока короткого замыкания, поскольку его величина определяется величиной R_2 и фотоздс барьера.

Как показали измерения фотоздс при импульсном освещении в диапазоне температур 77 - 300 К, величина E практически не изменяется. Таким образом, представленная на рис.4 температурная зависимость тока короткого замыкания полностью определяется температурным изменением сопротивления R_2 . При этом хорошо наблюдается, что изменения интенсивности электролюминесценции прямо пропорционально изменению тока короткого замыкания, в то время как общий ток через структуру изменяется крайне слабо, подчиняясь тем закономерностям, которые рассматривались для GaN : Zn [7].

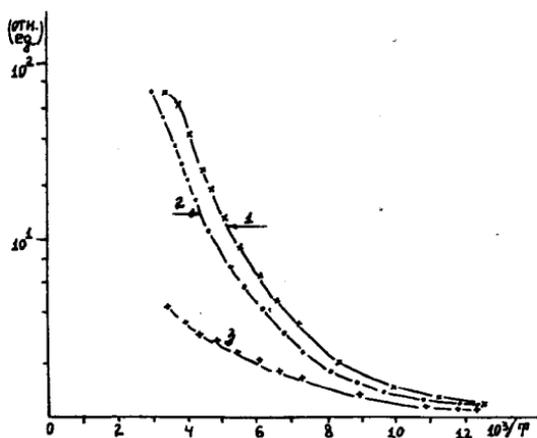


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности электролюминесценции (1), тока короткого замыкания фотоздс (2) и общего тока через структуру (3).

Fig. 4. The temperature dependence of the electro-luminescence intensity (1), of the short-circuit current of photo-emf (2) and of the total current through the structure (3).

Итак, электролюминесценция возникает там, где возникает фотоэкс. и с такой полярностью, которая бы определяла электролюминесценцию как инжекционную. В этом случае однополярность электролюминесценции достаточно очевидна.

Предложенная на рис. 3.с реальная схема светоизлучающей структуры позволяет сделать оценку характера распределения центров люминесценции по толщине структуры. Существование р-и перехода в структурах из GaN: (Zn - 0) делает возможной инжекцию неосновных носителей заряда, которая и вызывает электролюминесценцию. Очевидно, что она должна возникать при инжекции электронов в р-область, т.к. GaN: Zn не демонстрирует сколько-нибудь заметной поляризованной люминесценции. Отсюда следует, что центры поляризованной электролюминесценции должны располагаться преимущественно вблизи n^+ - GaN слоя. Проведенные в работе [10] микроструктурные исследования подтверждают это.

4. Кинетика электролюминесценции

При приложении прямоугольного импульса напряжения к структуре из GaN: (Zn - 0) кривая изменения интенсивности электролюминесценции имеет пилообразную форму. Постоянная времени нарастания интенсивности излучения τ_1 порядка 10^{-5} с; что в 50 + 100 раз больше постоянной τ_2 на спаде интенсивности [1]. Влияния электрического поля на эффективность излучательных процессов не наблюдается [8].

С учетом возможных контактов между слоями (рис. 3.с) эквивалентную схему замещения (рис.3.а) GaN: (Zn - 0) структуры в цепи переменного тока можно детализировать так, как это сделано на рис. 5. а. Переходы металл - n - GaN: Zn и n - GaN: Zn - n^+ - GaN определяют C^I и C^{II} . Объемное сопротивление пунтирующего слоя $R_1 = R_{об}^I + R_{об}^{II}$. Емкость C_A обусловлена р-и переходом. Природа C_2 аналогична природе емкости C^I . Существование электрического контакта между двумя каналами позволяет соединить их переходной емкостью C_{II} и диодом D_{II} . Анализ электропроводности предложенной схемы замещения довольно сложен. Наиболее простая схема, отражающая свойства структуры, представлена на рис. 5. в. При подаче между точками 3 и 2 импульс напряжения прямоугольной формы нужный импульс напряжения получается между точками 1 и 2, а подклю-

ченный между ними светодиод D_{II} в состоянии выработать необходимый по форме импульс света.

Перед сравнением двух приведенных схем (рис.5) необходимо отметить, что в исследованных структурах пилообразная форма светового импульса получается лишь для точечного металлического контакта, когда его размер не больше 15 мкм.

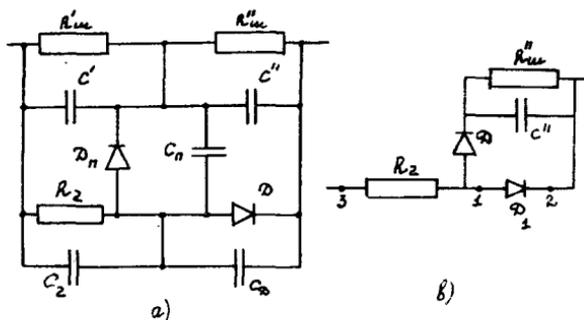


Рис. 5. Эквивалентная схема замещения структуры из GaN : (Zn - O) с учетом возможных соединений между слоями (А) и схема для получения пилообразного импульса напряжения (в).

Fig. 5. The equivalent diagram of the substitution of the GaN : (Zn-O) structure taking into account possible connections between the layers (a) and the diagram for obtaining a saw-tooth voltage impulse (b).

Плоский контакт, например напыленный в вакууме, позволяет получить достаточно симметричный световой импульс с постоянной времени нарастания и спада интенсивности электролюминесценции $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ с. Таким образом, для плоского контакта ток протекает как по шунтирующей, так и по диодной цепи, причем, как следует из настоящих исследований, преимущественно по шунтирующей. Диод D_{II} в проводимости структуры не участвует.

В случае точечного контакта доля проводимости через

шунтирующую цепь в общей проводимости структуры существенно уменьшается. Поэтому, если пренебречь сопротивлением R^1 и емкостью C_{II} , схема на рис. 5.а будет идентична схеме 5.в. Если схема 5. в достаточно реальна, то скорость нарастания интенсивности электролюминесценции $(I/\tau_1) - (R_2 \cdot C^M)^{-1}$, т.е. определяется зарядкой барьерной емкости, а время спада (τ_2) - скоростью рекомбинационных процессов в GaN : $(Zn - 0)$. Исследование температурной зависимости кинетики электролюминесценции показало, что τ_1 практически постоянно в диапазоне 77 - 600 К. Изменение τ_1 в указанном интервале следует температурному изменению сопротивления R_2 , подтверждая, таким образом, что кривая нарастания интенсивности электролюминесценции определяется зарядкой барьерной емкости. К тому же выводу приводит и изучение влияния скважности импульсов напряжения на форму светового импульса (рис. 6). Поскольку время рекомбинации неравновесных носителей существенно меньше времени зарядки барьерной емкости, то спадание интенсивности излучения происходит в условиях, когда барьерная емкость практически не успевает разрядиться. Поэтому при уменьшении времени задержки между импульсами напряжения волна яркости электролюминесценции должна приближаться к прямоугольной, что и наблюдается на опыте (рис. 6.а).

Наличие двух каналов протекания тока в структуре из GaN : $(Zn - 0)$, один из которых генерирует излучение, однозначно указывает на то, что интенсивность свечения должна быть неравномерно распределена по поверхности структуры. Проведенные ранее исследования микроструктуры свечения обнаружили, что излучение возникает в областях размерами 5 - 10 мкм [11]. Эта особенность характерна, как правило, для ударного механизма возбуждения электролюминесценции. Однако, как видно из сказанного, она может иметь и другое объяснение.

Заключение

Итак, особенности, отличающие структуру из GaN : $(Zn - 0)$ от структуры из GaN : Zn [12], хорошо описываются моделью, предполагающей существование включений с p-n переходом. При этом естественно возникает вопрос об униполярности нитрида галлия, поскольку прямые измерения (например, эффекта Холла)

не обнаруживают проводимости р-типа -слоя.

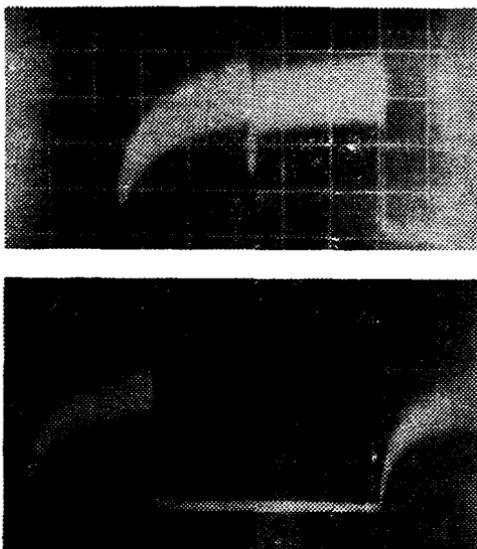


Рис. 6. Осциллограммы кинетики интенсивности электролюминесценции при различных временах сдвига между импульсами напряжения. Времени развертки - 20 мкс/дел.
а - ~4 мкс, б - ~ 80 мкс.

Fig. 6. Oscillograms of the kinetics of electro-luminescence intensity at a different time shear between the voltage impulses. Sweeping time $2 \cdot 10^{-5}$ s/cm.
а) $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ s; б) $\sim 8 \cdot 10^{-5}$ s.

Так как в нитриде галлия наблюдается явление самокомпенсации, и он относится к сильно легированным компенсированным полупроводникам [6, 7], то наиболее вероятной формой существования р-GaN могут быть включения в высокоомный и-GaN. Действительно, для нитрида галлия преобладающими собственными дефектами является азотные вакансии, выступающие в роли донора. Легирование GaN цинком позволяет получить полупроводящий слой GaN. Предполагается, что это результат захвата азотной вакансии цинка.

При соответствующем выборе акцепторной примеси можно добиться почти полной компенсации и даже перекомпенсации

собственных дефектов GaN. Настоящие результаты показали, что, по-видимому, наиболее активным акцептором являются электронейтральные Zn - O пары. Вероятно, это обусловлено тем, что кристаллические решетки GaN и ZnO имеют весьма близкие параметры и встраивание Zn - O пар не вызывает деформации решетки, стимулирующей образование вакансий. Учитывая, что GaN относится к полупроводникам, для которых характерно наличие модуляции энергетических зон случайным электростатическим потенциалом [7], то существование p-GaN реально.

Вообще говоря, обнаружение включений p-типа в полупроводнике n-типа (или наоборот) по электрическим характеристикам структуры встречает известные трудности из-за малости их размеров. Если нам и удалось обнаружить p-GaN в виде включений, то только благодаря тому, что они (включения) возникают на градиенте концентрации цинка в области перехода $n^+ - GaN$ — $n - GaN : Zn$. Это сопровождается тем, что потенциальные барьеры несимметричны и только за счет этого удается зафиксировать фотодс.

Литература

1. H.P. Maruska, D.A. Stevenson, Sol. Stat. Electr., 17, 1171 (1974).
2. G.Jacob, M. Boulou, D. Bois, J. of. lum., 17, 263 (1978).
3. Адонин А.С., Еременко В.А., Косляченко Л.А., Слетов М.М. ФТП, 16, 1834 (1982).
4. Зиганов А.Н., Зориков В.В., Михалашвили В.Н., Смертенко П.С., Чиковани Р.И. Письма в КТФ, 7, 1153, (1981).
5. Зиганов А.Н., Зориков В.В., Михалашвили В.Н., Матинова М.С., Чиковани Р.И. :—ий Всесоюзный семинар, Рига, 1984 г.
6. Neumann H., Kristal und Technik, 12, 961 (1977).
7. Lebedev Ja.D., Shagalov M.D., Phys.Stat.Sol., (a)97, 539 (1986).
8. Шагалов М.Д., Дрижук А.Г. ФТП, 14, 1213, 1980.
9. Шагалов М.Д., Дрижук А.Г. Оптика и спектроскопия, 61, 1034, 1986.
10. Шагалов М.Д., Лебедев Я.Д. ЖПС, 44, 488, 1986.
11. Шагалов М.Д., Дрижук А.Г. ФТП, 14, 400, 1980
12. Шагалов М.Д., Дрижук А.Г. Письма в КТФ, 30, 11, 1979.

ON THE PROBLEM OF THE MECHANISM OF ELECTROLUMINESCENCE IN THE GaN: (Zn-O) LIGHT-EMITTING STRUCTURES

J.D. Lebedev, M.V. Fok, M.D. Shagalov

S u m m a r y

Investigations of photoelectromotive force and photoconductivity have been made in order to find out the mechanism of electroluminescence in the GaN:(Zn-O) light-emitting structures. They enabled us to detect the existence of two canals of the current flow in the structures investigated. One of them is a diode circuit with the potential barrier of ~ 3 eV. This canal of conductivity is responsible for the unipolar electroluminescence with $E_{\max} \sim 2,6$ eV and with polarization degree up to ~ 60 %. The large value of the potential barrier height shows that gallium nitride may be of p-type conductivity. The analysis of the peculiarities of the growth and doping of GaN does not contradict this supposition.

О РЕАЛЬНОСТИ ИНЖЕКЦИОННОГО МЕХАНИЗМА
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СТРУКТУРАХ ИЗ
 $GaN:(Zn-O)$

Я.Д. Лебедев, М.В. Фок, И.Д. Шагалов

Приведены результаты исследования термо-э.д.с. в структурах из $GaN:(Zn-O)$ подтверждающие реальность существования нитрида галлия р-типа проводимости. Подтверждено наличие двух каналов протекания тока. Приведена оценка эффективности излучательных процессов в структурах, учитывающая два канала протекания тока.

1. Введение

Легирование нитрида галлия в процессе выращивания совместно цинком и кислородом приводит к образованию центров люминесценции, которые практически не возбуждаются при освещении полупроводника в области основного поглощения [1]. Однако при электролюминесценции (ЭЛ) именно эти центры принимают наиболее активное участие в процессе генерации света, причём к.п.д. $n-i$ структур из $GaN:(Zn-O)$ достигает $\sim 0,3\%$.

При изучении механизма возбуждения ЭЛ, как правило, руководствуются тем фактом, что GaN относят к униполярным полупроводникам, поскольку легирование его акцепторными примесями даже в сочетании с различными методами выращивания, включая выращивание кристаллов GaN при высоких давлениях [2], не позволило получить достаточно достоверных сведений о возможности существования р- GaN . Однако GaN сильно неоднороден [5], и для полуизолирующего слоя излучающей структуры характерно существование светящихся микроплазм и низкоомных областей, которые, шунтируя токи, не участвуют в генерации света. Исследование фотоэлектрических [3] и электрических [4] свойств структур из $GaN:(Zn-O)$ указывает на возможность существования в них включений р-типа.

Поэтому в работе [3] была предложена эквивалентная схема замещения структуры (рис. 1.), которая позволяет объяснить ряд экспериментальных данных лишь в рамках инжекционной модели электролюминесценции. Хотя имеется достаточно оснований утверждать, что совместное легирование цинком и кислородом способствует инвертированию типа проводимости в сильно легированном компенсированном GaN , тем не менее необходимы прямые опыты, подтверждающие существование р- GaN . Кроме того, для практических целей желательно оценить эффективность электролюминесценции с участием кислородно-цинкового комплекса.

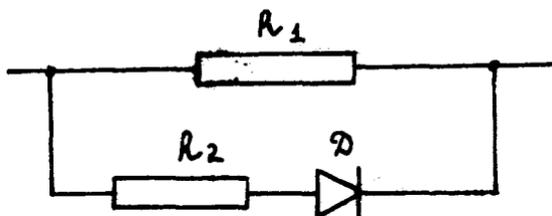


Рис. 1. Эквивалентная схема замещения светоизлучающей структуры из $GaN : (Zn - O)$. R_1 - сопротивление шунтирующих включений, R_2 - сопротивление диодной цепи, Д - потенциальный барьер.

Fig. 1. The equivalent diagram of the substitution of the $GaN : (Zn - O)$ structure. R_1 - the resistance of the shunt inclusions. R_2 - the volmetric resistance of the diode circuit. D - the potential barrier.

2. Термоэдс в структурах из GaN

Для проверки того, существует ли GaN p-типа, был определен знак термоэдс. Этот способ относится к прямым методам установления типа проводимости полупроводника. При исследовании термоэдс в слоях GaN:(Zn-O) использовалась установка с контролируемым подогревом термопар, аналогичная описанной в работе [6]. Конструкция нагревателя позволяла получать градиент температуры ~ 5 К/мм. Термоэдс измерялась с помощью электрометрического усилителя У5 - 9, что позволяло измерять образцы GaN у которых сопротивление между контактами термопар достигало $\sim 10^{13}$ Ом. Сопротивление сапфировой подложки превышало 10^{16} Ом и не влияло на результаты измерений.

Для исследования термоэдс использовались образцы размерами 10 x 5 мм с толщиной слоя GaN:(Zn-O) до 5 мкм. Причём, как следует из измерений удельного сопротивления GaN при послойном удалении полупроводника, мы, как правило, имели дело с n-i структурой. Дело в том, что при эпитаксиальном наращивании GaN на сапфире, независимо от технологии выращивания, вначале на границе раздела получается сильно дефектный слой толщиной $\sim 0,1$ мкм с высокой проводимостью, ~ 1 Ом·см n-типа. Это, вероятно, связано с различием параметров кристаллических решеток нитрида галлия и сапфировой подложки. В связи со сложностью образцов исследования термоэдс проводились и на n-i структурах, используемых для изучения электролюминесценции.

Результаты исследования термоэдс в диапазоне температур 0 - 200°C различны для трёх групп исследованных GaN:(Zn-O) структур. У первой группы, имеющей удельное сопротивление (ρ) полужолирующего слоя $< 10^2$ Ом·см, коэффициент дифференциальной термоэдс $\alpha < 0$ мВ/град, находится в диапазоне 20 - 500 мкВ/град. Для образцов второй группы $\rho > 10^5$ Ом·см, $\alpha > 1$ мВ/град и имеет положительный знак. К третьей группе относятся светоизлучающие структуры, для которых характерно изменение знака α при нагревании образца до ~ 200 °C, что также указывает на реальность существования GaN p-типа в этих структурах.

3. Визуализация каналов протекания тока.

Поскольку, согласно [3], диодная и шунтирующая цепи обладают различной проводимостью, то распределение электрического поля по поверхности структуры неоднородно. Поэтому по методике [7] была снята электротопограмма, позволяющая визуализировать каналы протекания тока. В качестве индикатора служила особоконтрастная рентгеновская плёнка ФТ - Ю1 П с чувствительностью 0,2 единицы. Эмульсия плёнки смачивалась раствором хлористого натрия и к её поверхности прижимался образец слоем нитрида галлия. Подаваемое напряжение составляло 7 - 12 В, а время экспозиции варьировалось в пределах 30 - 100 секунд. Выбор приведённого значения напряжения был обусловлен тем, чтобы не наблюдалась заметная электролюминесценция и исключалась возможность засветки плёнки. Таким образом, если при проведении эксперимента формируется скрытое изображение, это может быть обусловлено лишь внешним электрическим полем [8] и не связано с излучением света. Типичный позитив при ~50-кратном увеличении представлен на рис. 2. На нём видны характерные чёрные точки (некоторые из них отмечены стрелками), на электротопограмме отвечающие местным неоднородностям электрического поля. Следует заметить, что данный результат наблюдается только в том случае, если на полуизолирующий слой подан отрицательный потенциал. Это можно истолковать как следствие выпрямляющего эффекта во включениях, ответственных за появление чёрных точек на электротопограмме. Таким образом, представленные результаты подтверждают наличие двух каналов протекания тока в структурах из GaN : (Zn-O).

4. Эффективность структур из GaN: (Zn-O)

Структуры на основе GaN: (Zn-O) отличаются от других структур на основе нитрида галлия более "мягкими" характеристиками, т.е. значительно большим диапазоном изменения напряжения, где наблюдается ЭЛ. Так для структур из GaN : Zn отношение напряжения пробоя ($U_{пр}$) к напряжению возгорания (U_B) ЭЛ не превышает 1,5, тогда как для структур из GaN : (Zn-O) отношение $U_{пр}/U_B > 10$. При этом порог возгорания ЭЛ для структур с толщиной изолирующего слоя больше 1 мкм составляет 3,1 ÷ 3,5 В. Это означает отсутствие потерь энергии электронами, вызывающими ЭЛ, что для ударного меха-

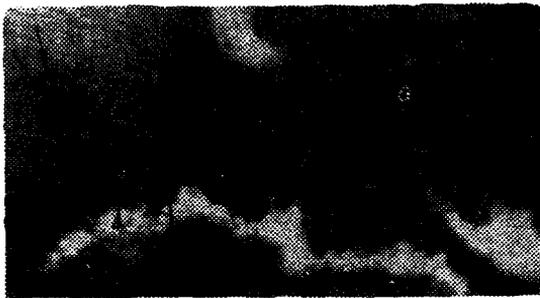


Рис. 2. Визуализация неоднородностей электрического тока в структурах из GaN : (Zn - O). Черные точки, отмеченные стрелками, соответствуют местам максимального почернения на плёнке. Электрическое поле перпендикулярно поверхности кристалла. Увеличение ~ 50 - кратное.

Fig. 2. Visualization of nonhomogeneities of electrical current in GaN : (Zn - O) structures. Black pointing marks are corresponding to position of maximum of absorption on film. Direction of electrical field is perpendicular to crystal surface. 50 times magnify.

низма маловероятно. Поэтому для объяснения столь низкого значения напряжения возгорания может быть использована лишь инжекционная модель электролюминесценции.

Одной из характерных черт ударного механизма ЭЛ является наличие микроплазм свечения, а также то, что зависимость к.п.д. ЭЛ от напряжения $\eta(U)$ имеет колоколообразный вид. Это, по-видимому, и явилось причиной рассмотрения люминесцентных свойств структур из GaN : (Zn - O) [9] в модели ударного механизма ЭЛ. Следует однако заметить, что известная для ударного механизма ЭЛ зависимость яркости $B = B_0 \cdot \exp(\beta/U^m)$ недостаточно убедительна из-за её широких интерполяционных свойств [10]. В то же время, если воспользоваться приведённой на рис. I. эквивалентной схемой замеще-

ния и включить в неё любой классический инжекционный светодиод, то зависимости $\eta(U)$ можно придать колоколообразный вид, характерный для ударного механизма, если под U понимать напряжение, приложенное не к светодиоду, а ко всей схеме в целом. Две зависимости $\eta(U)$ для $\text{GaAs} \langle \text{Si} \rangle$ светодиода представлены на рис.3. При этом экспериментальные данные (зависимость $\eta(I)$ и вольт-амперные характеристики) взяты из [11], а отношение R_2/R_1 , согласно [3], равнялось десяти. При увеличении R_1 в десять раз кривая $\eta(U)$ трансформируется так, что смещается в сторону аналогичной зависимости (рис.3.) для структур из $\text{GaN}:(\text{Zn}-\text{O})$ [9]. Как видно из рисунка, на энергетической характеристике включённого в схему замещения светодиода из $\text{GaAs} \langle \text{Si} \rangle$ при высоких напряжениях вместо горизонтального участка наблюдается спад эффективности, подобный спаду на характеристике структуры из $\text{GaN}:(\text{Zn}-\text{O})$. Таким образом, при некоторых условиях характеристика $\eta(U)$ инжекционного светодиода может быть тождественна характеристике источника света, в котором реализуется ударный механизм генерации ΔI .

Учитывая схему (рис.1.), можно оценить эффективность излучательных процессов в р-области структуры. Принимая во внимание схему замещения и выражение для мощности, потребляемой структурой от источника тока, получим следующее соотношение для расчёта к.п.д. ΔI :

$$\eta = \frac{\Phi}{(U^2/R_{\text{общ}}) - \frac{(U-U_D)^2}{R_2} - \frac{U^2}{R_1}} \quad (1)$$

Здесь Φ - световой поток, U_D - напряжение на светодиоде, а $R_{\text{общ}} = R_1 \cdot R_2 / (R_1 + R_2)$. Ранее определенное значение к.п.д. ΔI данных структур:

$$\eta' \approx \frac{\Phi}{(U^2/R_{\text{общ}})} \quad (2)$$

составляет $\sim 0,3\%$. Учитывая (1) и (2) можно выразить η через η' и R_1, R_2 . Поскольку $U_D \approx 3 \text{ В}$, а отношение R_2/R_1 порядка 8-10, то к.п.д. ΔI $\text{GaN}:(\text{Zn}-\text{O})$ структур составляет 4-12%. Коэффициент вывода света η_0 для плоской структуры из GaN составляет $\sim 4,5\%$ [13]. На практике η_0 несколько выше расчётного из-за отражения света

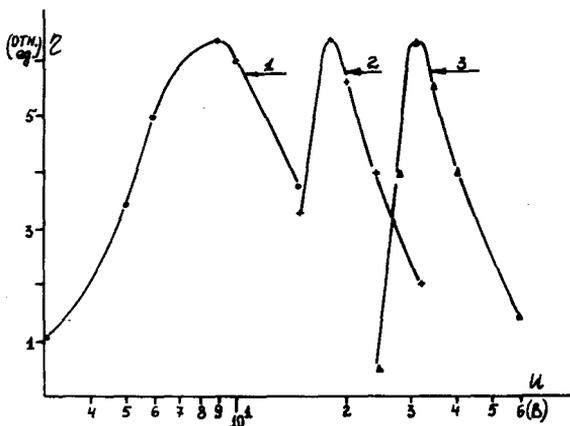


Рис. 3. Зависимость энергетического выхода от напряжения для схемы замещения с GaAs светодиодом [11].
 (1) - $R_1 = 5 \cdot 10^2 \text{ Ом}$; (2) - $R_1 = 5 \cdot 10^3 \text{ Ом}$.
 (3) - светодиода из GaN : (Zn - O) [9].
 Характеристики нормированы на максимум.

Fig. 3. Dependence of energy output of voltage for equivalent diagram with GaAs LED,
 (1) - $R_1 = 5 \cdot 10^2 \text{ Ом}$, (2) - $R_1 = 5 \cdot 10^3 \text{ Ом}$, (3) - GaN : (Zn - O) - LED 9.
 Curves are normalised to maximum.

от металлического контакта и низкого коэффициента поглощения материала в примесной области. Тем не менее, внутренний квантовый выход ЭЛ в структурах исключительно высок. Это связано с тем, что с одной стороны в исследуемых структурах имеет место самый эффективный - инжекционный - способ возбуждения ЭЛ, а с другой - температурное тушение примесной люминесценции не наблюдается практически до $\sim 310 \text{ К}$.

5. Заключение

Приведенные экспериментальные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. При легировании нитрида галлия в процессе выращивания цинком и кислородом происходит компенсация доноров, возникающих из-за дефектов кристаллической решетки GaN. При этом может получиться высокоомный ($\rho > 10^5$ Ом·см) нитрид галлия p-типа. Так как даже специально нелигированный GaN относится к сильно легированным компенсированным полупроводникам, p-GaN может существовать в излучающих структурах в виде включений.

2. Плотность тока через структуру из GaN:(Zn-O) существенно изменяется по поверхности. Имеются участки, где плотность тока в несколько раз превышает среднюю плотность тока через структуру. Эти участки играют роль шунтирующей цепи в эквивалентной схеме замещения.

3. Ряд экспериментальных результатов лишь косвенно подтверждает инжекционную модель ЭИ в GaN:(Zn-O) структурах. Тем не менее эта модель с участием эквивалентной схемы замещения неплохо описывает электрофизические свойства структур. Такой подход в модели ЭИ предполагает исключительно высокую эффективность излучательных процессов с участием кислородно-цинкового комплекса.

Литература

1. Шагалов М.Д., Дрижу А.Г. Спектры возбуждения голубой полосы люминесценции в нитриде галлия. - *Опт. и спектроск.*, 1986, т.61, в.5, с.1034-1036.
2. Karpinski I., and Porowakis. *J. of Crystal Growth*.1984, № 66, с.11-20.
3. Лебедев Я.Д., Фок М.В., Шагалов М.Д. К вопросу о механизме поляризованной электролюминесценции в светоизлучающих структурах на основе нитрида галлия. - *Учёные записки Тартуского университета*, вып.
4. Зюганов А.Н., Зориков В.В., Михелашвили В.Н., Смертенко П.С., Чиковани Р.И. О р-и переходных включениях в светоизлучающих $m-i-m$ приборах на основе нитрида галлия. - *Письма в ЖТФ*, 1981, т.7, с.1153.
5. Neumann H. *Kristall und Technik*, 1977, 12,961.
6. Клотынь Э.Э., Сидоров В.Г. Изв. АН СССР, сер.физических и технических наук, 1970, № 5, с.50-63.
7. Фок М.В. Общие вопросы визуализации изображений. - *Труды ФИАН СССР*, 1981, т.129, с.3.
8. Галашин Е.А., Фок М.В. Термодинамическая теория фотографического процесса. - *ЖН и ПФ и К*, 1972, № 5, с.359.
9. Шагалов М.Д., Дрижук А.Г. О свойствах цинкового комплекса в нитриде галлия. *Электр. техн., сер.материалы*, 1981, в.12, с.37-39.
10. Фок М.В. Бистабильный механизм возбуждения электролюминесценции в ZnS . - *Труды ФИАН СССР*, 1981, т. 129, с. 66.
11. Бусов В.М., Горелёнок А.Т., Марьяханов Б.Н., Маркова Р.В., Сейсян Р.П. Высокоэффективные диодные источники излучения на основе $GaAs < Si >$. - *ФТП*, 1974, т.8, в.10, с. 1883.
12. Шагалов М.Д., Дрижук А.Г. Поляризованная электролюминесценция в нитриде галлия. - *Письма в ЖТФ*, т.30, в.1, с. 11.
13. Шагалов М.Д., Дрижук А.Г., Кукушкин В.А. Оптическая эффективность структур с анизотропными центрами свечения. - *Деп. в ВИНТИ*, № 2537 - 80 от 20.06.80.

ON REALITY OF THE INJECTIONAL MECHANISM
OF THE ELECTROLUMINESCENCE IN GaN(Zn-O) STRUCTURES

J.D. Lebedev, M.V. Fok, M.D. Shagalov

S u m m a r y

The adduced here researches have shown the change of the sign of thermoelectrical e.m.f. for GaN:(Zn-O)O. This change indicates the reality of p-GaN existence. The visualization of the electrical field non-symmetry along the surface of the structure points out the existence of P-GaN in inclusions only.

The estimation of the efficiency of emitting processes with participation of oxygen-zinc complex is given. It is shown that the electroluminescence efficiency as high as 12% can be achieved. That high value of efficiency is caused by the injection mechanism and the absence of thermal quenching of luminescence at temperatures up to 310 K.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ НА ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ КАРБИДА КРЕМНИЯ

С.И. Власкина, М.А. Кадыров, В.Е. Родионов, Х.А. Шамуратов

Рассматривается процесс роста пленок карбида кремния на кремниевых подложках различной ориентации. Показана возможность получения светоизлучающих диодов на структурах Si-SiC-Au.

Карбид кремния является одним из наиболее перспективных радиационно-устойчивых электролюминесцентных материалов. Однако крупносерийное производство приборов на основе карбида кремния сдерживается высокой стоимостью приборов, обусловленной стоимостью монокристаллов SiC. Для создания электролюминесцентных приборов в качестве активной области используется тонкий слой карбида кремния [1], поэтому применение пленок SiC вместо монокристаллов позволяет решить ряд экономических и технических задач.

Целью настоящей работы является исследование возможности получения слоев карбида кремния на кремниевых подложках и выбор оптимальных условий роста монокристаллических пленок SiC.

Слои синтезировали химическим методом путем термического разложения метилтрихлорсилана в потоке водорода [2]. Исследования зависимости совершенства структуры от технологических параметров осаждения проводились методом электронографии "на отражение", морфология поверхности исследовалась на растровом электронном микроскопе.

Исследование зависимости совершенства структуры от температуры подложки при фиксированной толщине слоя ($d \sim 0,5$ мкм; 1 мкм; 1,5 мкм; 2 мкм) и ориентации подложки (001) и (111) Si проводилось в интервале температур подложки от 1200 до 1400 °C. Электронографические исследования показали, что пленки, выращенные при 1200 °C - аморфные, при 1370 °C - поликристаллические, при 1380 °C - представляют собой смесь

в равных количествах поликристаллических и монокристаллических блоков, при 1390°C - в основном монокристаллические, при $T = 1400^{\circ}\text{C}$ - монокристаллические со следами поликристалла. Растровая электронная микроскопия показала, что морфология поверхности изменяется от мелкодисперсной гладкой (даже без следов травления подложки) при температуре подложки 1200°C до сильно растравленной с характерной ориентацией осадка $(100)\text{SiC} \parallel (100)\text{Si}$ при температуре подложки 1380°C (рис. 1). При температуре 1390°C следы травления подложки, имевшие ограниченную форму, укрупняются (рис. 2) и наблюдаются срастания зерен. При температуре подложки 1400°C пленка состоит из сросшихся и сориентированных зерен.

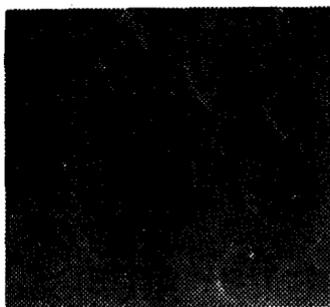


Рис.1. Микрофотография поверхности пленки карбида кремния на кремниевой подложке (100) со следами травления подложки. Увеличение $\times 300$.

Fig. 1. Optical micrograph of the surface of SiC film deposited onto the (100) oriented silicon substrate with the traces of the substrate etching profile (magnification $\times 300$).

Электроннографическое исследование пленок карбида кремния разной толщины при осаждении в оптимальных условиях, т.е. при $T_{\text{п.}} = 1400^{\circ}\text{C}$, показало, что структура пленок изменяется от поликристаллической с крупными, сильно разориентированными блоками, до монокристаллической, состоящей из блоков без разориентации (рис. 3). Ориентация зародышей на ранних стадиях роста пленок та же, что и на последней стадии, когда наблюдается в основном монокристаллическая фаза. Растровая электронная микроскопия свидетельствует об очень негладком

Одновременное осаждение слоев карбида кремния на кремниевые подложки с ориентациями (100) и (111) показало, что тогда как на (100) формируются монокристаллические слои $3C-SiC$, эпитаксии на кремнии (111) не происходит. На (111) Si растет только поликристаллический текстурированный осадок $3C-SiC$ с осью текстуры $\langle 111 \rangle SiC \parallel \langle 111 \rangle Si$. Этот факт можно объяснить тем, что несоответствие решеток $3C-SiC$ с указанным ориентационным соотношением относительно плоскости (100) меньше, чем для плоскости (111) Si .

Таким образом, структура пленок карбида кремния изменяется от аморфной при $T_{п.} = 1200^\circ C$ до монокристаллической при $T_{п.} = 1400^\circ C$. Мелкозернистый поликристаллический осадок начинает формироваться с температуры подложки (1350–1370) $^\circ C$. Дальнейшее повышение температуры до 1380 $^\circ C$ сопровождается значительным ростом зерна и появлением ориентированных относительно подложки и упорядоченных относительно друг друга монокристаллических блоков. При $T_{п.} = 1400^\circ C$ слои целиком состоят из монокристаллических блоков с практически нулевой разориентацией относительно друг друга с ориентационным соотношением: $(100) 3C-SiC \parallel (100) Si$, $\langle 110 \rangle SiC \parallel \langle 110 \rangle Si$. При этом средний диаметр блока ~ 1 мкм. Изучение процесса формирования и роста эпитаксиального слоя по его толщине, синтезируемого в выбранных оптимальных условиях, показало, что на ранних стадиях роста идет одновременное возникновение как хаотически ориентированных мелких кристаллитов, так и зарождение блоков, ориентация которых относительно подложки и относительно друг друга сохраняется на протяжении всего процесса наращивания. Дальнейший рост осуществляется преимущественно путем роста этих блоков и подавлением роста поликристаллической массы.

Исследования зависимости люминесцентных свойств полученных пленок от структуры показали, что при осаждении на пленки карбида кремния Au полученная структура проявляет диодные свойства, однако электролюминесценция не наблюдалась. На монокристаллических слоях карбида кремния получены диодные структуры на основе барьеров Шоттки ($Au-3C-SiC-Si$) с максимумом свечения при $h\nu \sim 3,1$ эВ ($U_{раб.} \sim 20$ В; $I_{раб.} \sim 100$ мА; $S_{диода} \sim 1$ мм 2).

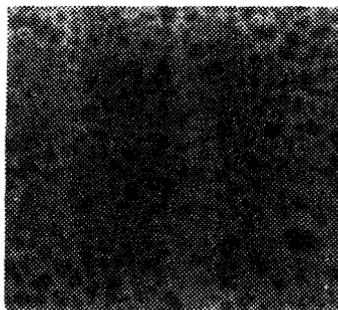


Рис.2. Микрофотография поверхности пленки карбида кремния, осажденной при $T_p = 1390^{\circ}\text{C}$. Увеличение $\times 1200$.

Fig. 2. Optical micrograph of the surface of SiC film deposited at $T_p = 1390^{\circ}\text{C}$ (magnification $1200\times$).

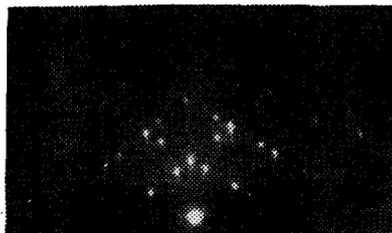


Рис.3. Электронограмма пленки карбида кремния, осажденной при $T_p = 1400^{\circ}\text{C}$ на кремнии (100) марки КДБ-10.

Fig. 3. Electron diffraction pattern of SiC film deposited onto the (100) oriented КДБ-10 silicon substrate at $T_p = 1400^{\circ}\text{C}$.

рельефе подложки, что является следствием термического травления и, возможно, причиной неоднородности в размерах кристаллитов. По мере поступления массы материала неравномерность рельефа зарастает, что приводит к выравниванию (монодисперсности) кристаллитов при сохранении их взаимной ориентации.

Литература

1. Власкина С. И., Литвинов Ю.Н., Свечников С.В., Сергеев О.Т. Оптоэлектронные приборы на карбиде // Техника средств связи. Сер. общетехническая.- 1982.-Вып.5. - С.74-85.
2. Саидов М.С., Шамуратов Х.А., Мирталипов М., Умурзаков А. Кристаллизация и некоторые свойства карбида кремния кубической модификации // Карбид кремния. - Ташкент: ФАН, 1977. - С. 9-45.

ON THE POSSIBILITY OF OBTAINING LIGHT-EMITTING DIODES ON HETERO-EPI-TAXIAL FILMS ON SILICON CARBIDE

S. Vlaskina, M. Kadinov, V. Rodionov
H. Shamuratov

S u m m a r y

A-SiC single crystal films have been grown by chemical vapour deposition using an $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ system on silicon substrates. The grown layers of (100) orientation silicon substrates of 2 μm thickness have been considered as a single crystal by examination with reflecting electron diffraction and REM. The crystallinity of the deposited layers has been strongly affected by the temperature of chemical vapour deposition and the thickness of the layer.

The diode structures at the base of Schottky barriers (Au-SiC-Si) with the electroluminescent maximum at $h\nu = 3,1 \text{ eV}$ ($V_w = 20 \text{ V}; I_w = 10 \text{ A/sm}^2$) have been received at the SiC signal crystal layers.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИЗЛУЧАТЕЛИ ПОСТОЯННОГО ПОЛЯ НА ОСНОВЕ CaS-Ce

Т.П. Лехто, К.В. Реало, А.Д. Теммо, Т.В. Пузенко

Приводится методика синтеза порошкового электролюминофора постоянного поля CaS-Ce . Представлены основные характеристики опытных конденсаторов, изготовленных на основе этого люминофора.

1. Введение

В последнее время, наряду с таким достаточно изученным материалом, как сульфид цинка, значительно возрастает интерес к новым электролюминоесцирующим материалам. Одной из причин является то, что на базе ZnS до сих пор не созданы достаточно эффективные электролюминофоры с синим и красным свечением, необходимые для изготовления цветных дисплеев [1]. Неоднократно высказывалось мнение о том, что сильное легирование сульфида цинка различными трехвалентными редкоземельными ионами не всегда дает результаты, поскольку ионные радиусы редких земель и цинка слишком различны. Условие приближенного равенства ионных радиусов хорошо выполнимо в системах щелочноземельный сульфид - редкоземельный ион. На базе таких систем уже разработаны разноцветные порошковые электролюминоесцентные индикаторы постоянного поля значительной яркости [2]. Первые работы на пленках с переменным возбуждением также подтверждают перспективность этих электролюминоесцентных систем [3-5].

Начатые нами в 1986 г. исследования направлены на выяснение физических и химических особенностей электролюминесценции (ЭЛ) в CaS и на поиски способов получения практически используемых ЭЛ индикаторов на этой основе.

В настоящем сообщении приведены наши первые результаты в этом направлении. Представлены методика изготовления порошкового электролюминофора постоянного поля CaS-Ce характеристики опытных ЭЛ конденсаторов.

2. Методика синтеза и измерений

CaB-Ce - электролюминофоры синтезировались в атмосфере серы при температуре $1150 \pm 1200^\circ\text{C}$ в течение 1 ± 2 часов. Основанием служил сульфид кальция (с фазовой чистотой 96-98%), синтезированный в Тартуском госуниверситете восстановлением сульфата кальция в водороде [6]. Активатор *Ce* (0,01 + 1 мол %) вводился в виде сульфата. В качестве плавня использовался хлористый аммоний или литий (2 + 4%).

Обработка поверхности зерен полученного люминофора проводилась в спиртовом растворе бромиды или ацетата меди. Концентрация ионов меди составляла 0,1 + 1 мол %; время обработки 10 ± 30 мин. при температуре раствора $50 \pm 70^\circ\text{C}$.

Опытные конденсаторы были изготовлены методом шелкографии. В качестве связующего использовался разбавленный лак ЭП-096. Прозрачным электродом служила пленка SnO_2 на стекле. Второй электрод ($\text{Al} + \text{Ag}$) был изготовлен вакуумным напылением. Для измерений готовые конденсаторы помещались в камеру, снабженную поглотителем водяных паров.

Электрическое сопротивление опытных конденсаторов (площадь около 1 см^2 , толщина 100 мкм) в зависимости от варьирования условий синтеза составляло $1 \pm 50 \text{ кОм}$.

При измерении спектральных характеристик использовался спектрофотометр модели 650-40 фирмы "Хитачи". Абсолютные яркости были измерены с помощью фотометра ВМ-57.

Для исследования инерционных характеристик свечения приложенное к ЭЛК постоянное напряжение $U = 145 \text{ В}$ модулировалось переменным напряжением прямоугольной формой с частотой 10 кГц. Временное изменение яркости регистрировалось осциллографом.

3. Экспериментальные результаты

Яркость исследуемых электролюминоесцентных конденсаторов (ЭЛК) сильно зависит от условий и напряжения формовки, а также от того, в какой момент времени после начала формовки она измеряется. Типичная кривая старения ЭЛК приведена на рис. 1. Через несколько минут после начала формовки яркость составила 373 кд/м^2 , после 3 часов старения она составила $35,3 \text{ кд/м}^2$ и после 8 часов - $16,35 \text{ кд/м}^2$.

Спектр электролюминесценции одного из исследуемых ЭЛК приведен на рис. 2 (кривая I). Наблюдаемые максимумы около

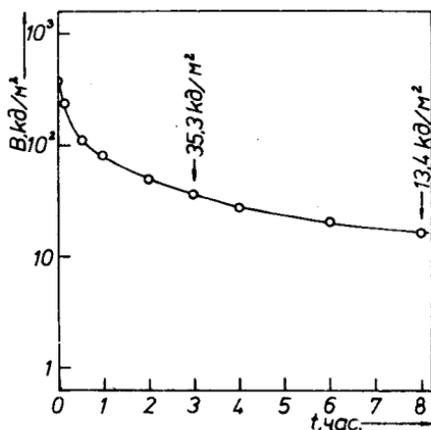


Рис. 1 Кривая старения ЭЛК CaS-Ce постоянного тока при $U = 200$ В.

Fig. 1. The ageing curve of DC CaS-Ce electroluminescent cell at $U = 200$ V.

510 и 566 нм можно приписывать разрешенным переходам ${}^2D(5d) \rightarrow {}^2F_{5/2}(4f)$ и ${}^2D(5d) \rightarrow {}^2F_{7/2}(4f)$ иона Ce^{3+} . На том же рисунке (кривая 2) представлен спектр фотолюминесценции люминофора CaS-Ce 0,5 мол.%, непокрытого фазой Cu_2S . Небольшое смещение коротковолнового максимума в спектре ЭЛ относительно того же максимума в спектре фотолюминесценции можно связать с поглощением в фазе Cu_2S .

Типичные для исследуемых ЭЛК вольт-яркостные характеристики приведены на рис. 3. Нелинейность этих характеристик может быть связана с отношением размеров зерен порошка к толщине активного слоя в ЭЛК, а также с диэлектрическими параметрами люминофора и связующего [7]. Обращает на себя внимание сильная зависимость яркости от напряжения. Изменение приложенного к ЭЛК напряжения на 5% при 200 В сопровож-

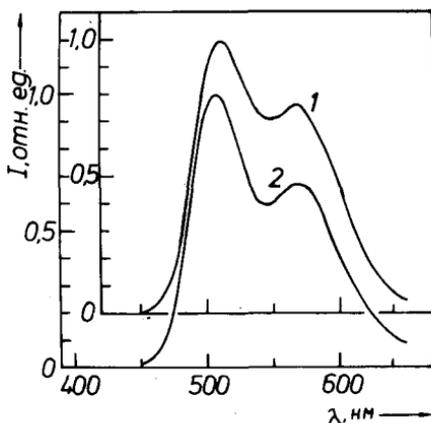


Рис. 2. Спектры ЭЛ ЭЛК CaS-Ce постоянного тока (кривая 1) и фотолуминесценции люминофора CaS-Ce 0,5 мол.% при возбуждении $\lambda = 279$ нм (кривая 2).

Fig. 2. The spectra of electroluminescence of DC CaS-Ce cell (curve 1), and the spectra of photoluminescence of CaS-Ce 0,5 mol.%, excited by $\lambda = 279$ nm (curve 2).

дается более чем двукратным изменением яркости.

Вольт-амперная характеристика сформованного при 250 В ЭЛК представлена на рис. 4. В полулוגарифмических координатах она довольно хорошо аппроксимируется прямой, что характерно для порошковых ЭЛК постоянного тока.

Изучение кинетики разгорания и послесвечения ЭЛ показало, что она характеризуется постоянными времени $\tau_1 = 2,2$ мкс (послесвечение) и $\tau_2 = 1,5$ мкс (разгорание). Полученное значение $\tau_1 = 2,2$ мкс велико по сравнению со временем жизни возбужденного состояния иона Ce^{3+} в CaS равным по литературным данным 40 нс [8]. Оно может быть частично обусловлено емкостью изучаемого ЭЛК и наружной электрической цепью. С другой стороны, оно на два порядка меньше соответствующего значения в системе ZnS-Mn. Это может представлять интерес в практическом применении.

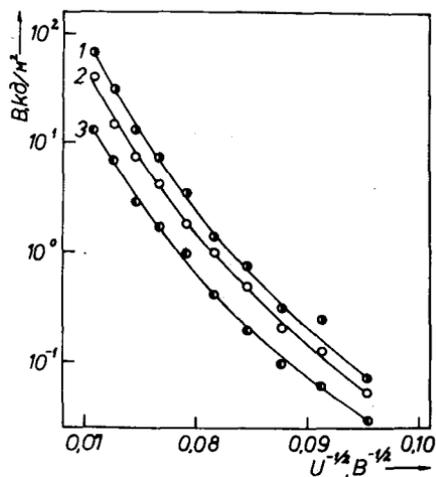


Рис. 3. Вольт-яркостные характеристики ДЛР CaS-Ce постоянного тока после 1 (кривая 1), 2 (кривая 2) и 8 (кривая 3) часов старения при 200 В.

Fig. 3. The voltage-brightness characteristics of DC CaS-Ce electro-luminescent cell after 1 (curve 1), 2 (curve 2) and 8 (curve 3) hours of ageing at 200 V.

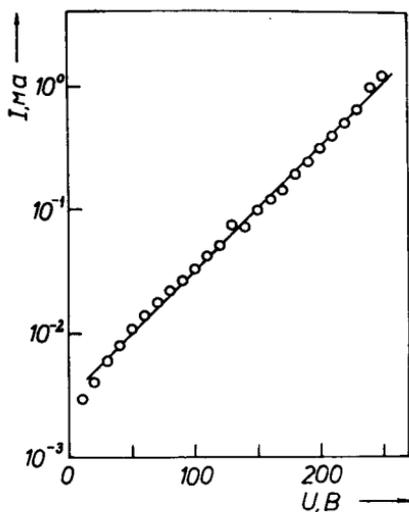


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика сформованного при 250В ЭЛК CaS-Ce постоянного тока.

Fig. 4. The voltage-current characteristics of DC CaS-Ce electro-luminescent cell formed at 250 V.

4. Краткие выводы

1. Разработана методика синтеза порошкового электролюминофора $\text{CaS}-\text{Ce}$ постоянного тока.
2. Изготовлены опытные ЭЛК постоянного тока на люминофоре $\text{CaS}-\text{Ce}$, параметры которых при дальнейшей оптимизации условий синтеза электролюминофора могут достичь значений, приемлимых в практических применениях.
3. У исследуемых ЭЛК наблюдается необычно сильная зависимость яркости от напряжения.
4. Исследуемые ЭЛК являются быстродействующими с $\tau \approx 2,2$ мкс.

Литература

1. King C.N. Progress in achieving full-color EL displays. - In: Conf. Rec. Int. Display Res. Conf., San Diego, Calif., Oct. ;5-17, 1985, N.-Y., 1985, pp.155-158.
2. Vecht A. Developments in electrluminescent panels.- J. Crystal Growth, 1982, vol.59, No.1-2, pp. 81-97.
3. Tamura Y., Ohwako J., Kozawaguchi H., Tsujiyama B. Bright blue electroluminescence in $\text{SrS}:\text{CeCl}_3$ thin-films.- Jap. J.Appl. Phys., 1986, vol.25, No.2, pp.L105-L107.
4. Kobayashi H., Tanaka S., Shanker V., Shiiki M., Deguchi H. Evaporated CaS thin films for AC electroluminescence devices. - Cryst. Growth, 1985, vol.72, No 1-2, pp.559-562.
5. Kane J., Harty W.E., Ling M., Vocom P.N. New electroluminescent phosphors based on strontium sulphide.- In: Conf. Rec. Int. Display Res. Conf., San Diego, Calif., Oct, 15-17, 1985, N.-Y., 1985, pp. 163-166.
6. Педак Э., Кантер М., Аллсалу М.-Л., Когер А. О возможности получения сульфида кальция с низким содержанием побочных продуктов. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 1968, вып. 217, с. 178-191.
7. Прикладная электролюминесценция. Под ред. М.В. Фока. М., 1974, 414 с.

8. Shanker V., Tanaka S., Shiiki M., Deguchi H., Kobayashi H., Sasakura H. Elektroluminescence in thin-film CaS-Ce. - Appl. Phys. Lett., 1984, vol 45, No.9, pp.960-961.

DC ELECTROLUMINESCENT DEVICES BASED
ON CaS-Ce

T. Lehto, K. Realo, A. Tammo, T. Puzenko

S u m m a r y

A synthesis technique of DC powder CaS-Ce electrolumiphore has been developed. The main characteristics of experimental cells with this luminophore - such as voltage - brightness, voltage-current and ageing, as well a spectra and kinetics of the luminescence, accompanied by electro - excitation, have been studied.

F⁺-ЦЕНТРЫ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ОКСИДИ ЦИНКА

К.Э. Таркпеа, А.Э.-Р. Отс

В работе рассмотрены некоторые дискуссионные вопросы по центрам окраски оксиди цинка. Проанализирована модель междуузельного кислорода, как альтернативная интерпретация спектра ЭПР, принадлежащего F⁺-центрам. Показано что ν - полоса поглощения монокристаллов нефоточувствительна в интервале температур 4 + 300 K и поэтому она не может быть приписана фоточувствительным F⁺-центрам. Согласно предложенной модели, ν -полоса соответствует электронным переходам из валентной зоны в донорную зону междуузельного цинка.

Оксиди цинка является весьма типичным представителем широкозонных полупроводников A²B⁶. Высокие люминесцентные и пьезоэлектрические качества, радиационная стойкость, фотопроводимость и многие другие ценные свойства этого соединения находят широкое практическое применение [1]. ZnO используется, в частности, для создания электролюминесцирующих диодов, МШП-структур и гетеропереходов [2], параметры которых во многом определяются электропроводностью материала. Проводимость и оптическое поглощение ZnO, в свою очередь, сильно зависят от стехиометрического состава кристаллов и поэтому, как правило, связываются с собственными дефектами решетки [1]. Например, уменьшение удельного сопротивления и светопропускания монокристаллов ZnO при их аддитивном окрашивании в парах цинка приписывается междуузельному цинку или же центрам F-типа (вакансия кислорода с одним или двумя локализованными электронами).

Несмотря на широкую распространенность этой точки зрения, природа центров, конкретно ответственных за проводимость и поглощение, до сих пор неизвестна.

Резюмируя литературные данные по F и F⁺-центрам оксиди

цинка, можно из общей совокупности нерешенных вопросов выделить два основных. Это, во-первых, вопрос о достоверности идентификации спектра ЭПР F^+ -центра и, во-вторых, при рода ν -полосы поглощения окрашенных кристаллов ZnO . Рассмотрению этих вопросов посвящена настоящая работа.

Спектр ЭПР F^+ -центра

F^+ -центрам окиси цинка приписаны два совершенно различных спектра ЭПР. Один из них, принадлежащий F^+ -центрам, по мнению авторов работ [3,4], представляет собой широкую одиночную линию ЭПР с анизотропным g -фактором $g_{\parallel} = 1,9557$ и $g_{\perp} = 1,9576$. Линия приписана F^+ -центрам на основе того факта, что её интенсивность увеличивается при термообработке исследуемых кристаллов ZnO в парах цинка и уменьшается при аналогичной обработке в атмосфере кислорода. По мнению других авторов [5-8], этот спектр ЭПР принадлежит электронам либо в зоне проводимости, либо в близкой к ней донорной зоне. Эффекты термообработки можно в таком случае объяснить сильным смещением уровня ферми, которое связано с изменением концентраций доноров или акцепторов. Например, одним хорошо изученным мелким донором в ZnO является междоузельный цинк [I], который возникает при аддитивном окрашивании кристаллов. Интерпретация [5-8] подтверждается полным отсутствием СТС в спектре ЭПР, а также данными по ЭПР мелких доноров в других соединениях A^2B^6 . Именно у мелких доноров $g \approx 1,95 + 1,96$ [4], зато F^+ -центры в тех же соединениях имеют g -фактор, близкий к чисто спиновому значению 2,0023 [9].

Широкий круг авторов [8, 10-12] связывает с F^+ -центром спектр ЭПР, который регистрируется после облучения монокристаллов ZnO быстрыми частицами и характеризуется значениями g -фактора $g_{\parallel} = 1,9948$ и $g_{\perp} = 1,9963$. Этот спектр состоит из интенсивной центральной линии и двух групп линий СТС, по шесть компонент в каждой. СТС обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с ядром Zn^{67} (распространенность 4,11%, спин $I = 5/2$), принадлежащим одному из ближайших атомов цинка. Две группы линий СТС с отношением интенсивностей 1:3 возникают из-за специфики гексагональной структуры ZnO , в которой каждый атом кислорода тетраэдри -

центр окружен одним аксиальным атомом цинка, расположенным в направлении гексагональной оси C и тремя неаксиальными атомами. Все эти факты подтверждают интерпретацию [8,10-12]. Рассматриваемый спектр ЭПР регистрируется только после облучения кристаллов квантами с энергией $h\nu \geq 2,2$ эВ, причем максимальная интенсивность достигается при 2,6 эВ, а при $h\nu \geq 3,0$ эВ спектр полностью гасится [8,11,12]. На основе этих фактов принято считать, что F^+ -центры окиси цинка возникают в результате ионизации F^- -центров квантами с энергией 2,6 эВ, а сами F^+ -центры ионизируются при подсветке $3,0 + 3,2$ эВ. Существование F^+ -центров в условиях отсутствия подсветки 2,6 эВ возможно лишь при низких температурах, когда электроны, освобожденные при ионизации F^- -центров, локализованы на центрах захвата [8,12].

Вышеизложенная интерпретация спектра ЭПР с $g_{\parallel} = 1,9948$ и $g_{\perp} = 1,9963$ подвергнута критике Шалленбергером и Хаусманом [4,13,14], по мнению которых этот спектр принадлежит ионам кислорода в тетраэдрических междоузлиях. Аргументы авторов [4,13,14] против F^+ -центра базируются в основном на развиваемой ими аналогии между ZnO и щелочногалогенидными кристаллами (ЩК). Следует отметить, что эта аналогия слабо обоснована. ЩК и окись цинка существенно различаются по кристаллической структуре, степени ионности химической связи, ширине запрещенной зоны и магнитным параметрам ядер. Выводы на основе аналогии оправданы лишь в случае соединений, близких по всем названным свойствам. Таким наиболее родственным веществом для ZnO прежде всего является сульфид цинка. В монокристаллах ZnS методами ЭПР и оптического поглощения подробно изучены термо- и фотостимулированные процессы перезарядки между центрами F^- -типа [15 - 17]. Эти центры возникают не только при высокоэнергетическом облучении кристаллов ZnS , но и при их аддитивном окрашивании. Идентификация спектра ЭПР F^+ -центра в случае сульфида цинка не вызывает обоснованных сомнений. Как в ZnS , так и в ZnO , F^+ -центр тетраэдрически окружен атомами цинка, а магнитные свойства кислорода и серы почти одинаковы, т.е. магнитные изотопы у обоих практически отсутствуют. Поэтому можно ожидать крайне малых различий в спектрах ЭПР F^+ -центров сульфида и окиси цинка.

Рассмотрим подробнее аргументы Шалленбергера и Хаусмана [14] в пользу модели междоузельного кислорода.

Во-первых, из-за малой ширины линий ($\Delta B = 2 \times 10^{-5} \text{Г}$) рассматриваемый спектр ЭПР, по их мнению, не может быть связан с центром F-типа, так как линии ЭПР F-центров ШПК на несколько порядков шире. В ШПК линия ЭПР F-центра широкая по следующим причинам: во-первых, F-центр является в ШПК нейтральным относительно решетки, вследствие чего электрон F-центра менее локализован, чем в соединениях A^2B^6 . Во-вторых, а это основное для спектра ЭПР, все ядра собственных катионов ШПК (K, Na, Qb) имеют большой магнитный момент, и в природном составе этих элементов отсутствуют немагнитные изотопы. Все это приводит к сильному неоднородному уширению линии ЭПР F-центра в ШПК.

В соединениях A^2B^6 , к которым относится и ZnO , электрон F^+ -центра сильно локализован на анионной вакансии, о чем свидетельствует слабое взаимодействие электрона даже с ближайшими соседними ядрами катионов. Это имеет место не только в ионных кристаллах MgO , CaO и SrO [9], но и в более ковалентном ZnS [15-17]. Как видно по табл. I, значения констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона F^+

Таблица I.

Значения констант изотропного и анизотропного СТВ для F^+ -центров в некоторых соединениях A^2B^6

Table 1.

Values of isotropic and anisotropic hyperfine interaction constants for the F^+ -centers in some A^2B^6 compounds.

Соединение	Соседний катион	Константа изотропного СТВ	Константа анизотропного СТВ	Литература
		$\frac{1}{2}a_1$ $\times 10^{-4} \text{см}^{-1}$	$\frac{1}{2}b_1$ $\times 10^{-4} \text{см}^{-1}$	
ZnO	аксиальный	15,6	1,7	10, 14
	неаксиальный	27,4	2,1	
ZnS	аксиальный	19,1	1,2	17
	неаксиальный	4,1	0,67	
BeO	аксиальный	1,9	0,33	18
	неаксиальный			

центра ZnS и ZnO с ближайшими ядрами Zn^{67} — небольшие и различаются мало. Природная распространенность магнитного изотопа цинка Zn^{67} также мала (4,11%), вследствие чего следует ожидать узких линий в спектрах ЭПР F^+ -центров ZnS и ZnO .

Ширина линий ЭПР в случае F^+ -центра ZnO действительно не превышает 2×10^{-5} Г [15], и это значение хорошо совпадает с шириной линий в рассматриваемом нами спектре окиси цинка, имеющем $g_{\parallel} = 1,9948$ и $g_{\perp} = 1,9963$. Следует еще отметить, что анизотропия g -фактора этого спектра сравнительно мала (разность g_{\perp} и g_{\parallel} составляет лишь 0,0015). Кстати, в спектре ЭПР F^+ -центра сульфида цинка анизотропия g -фактора вообще отсутствует [15, 17]. Эти факты свидетельствуют о доминирующем характере волновой функции неспаренного электрона. Парамагнитный электрон междоузельного кислорода (или серы) должен находиться в p -состоянии, для которого характерна значительная анизотропия g -фактора. Парамагнитные центры с неспаренными p -электронами, например, O_2^- - или V^- -центры, имеют в окислах $g_{\perp} - g_{\parallel}$ порядка $10^{-2} + 10^{-2}$ [9]. Этот факт также говорит против модели междоузельного кислорода и в пользу F^+ -центра.

В качестве второго доказательства своей модели авторы работы [14] приводят несферический характер волновой функции центра. Эта особенность волновой функции проявляется в более сильном СТВ неспаренного электрона с магнитными ядрами Zn^{67} неаксиальных (базисных) лигандов по сравнению с аксиальными лигандами. По мнению авторов [14], электронное облако F^+ -центра должно быть строго сферическим. Обоснованность такого утверждения крайне сомнительна. Даже в ШГК, имеющих простую кубическую решетку, проявляется некоторая анизотропия волновой функции F -центра. Сферической симметрии уже никак не может быть в гексагональном ZnO , где F^+ -центр находится в аксиальном кристаллическом поле. Одним близким к ZnO по типу кристаллической решетки соединением является окись бериллия BeO , в котором F^+ -центры подробно изучены методами ЭПР и ДЭЯР [18]. Как видно по табл. I, константы СТВ неспаренного электрона F^+ -центра с аксиальными и неаксиальными лигандами в случае BeO различаются еще больше, чем в ZnO . Следовательно, различие констант СТВ не может служить веским доводом против F^+ -центра.

Еще следует отметить, что согласно модели Шалленбергена и Хаусмана, основной энергетический уровень F^+ -центра должен располагаться в запрещенной зоне ZnO вблизи дна зоны проводимости [13]. Этот вывод находится в явном противоречии с результатами всех экспериментальных работ по F^+ -центрам в соединениях A^2B^6 , согласно которым F^+ -центр является

глубоким донором с энергией ионизации несколько эВ.

2. ψ -поглощение окиси цинка.

Как в результате электронного [10, 19], нейтронного [8, 19] или протонного [12] облучения монокристаллов ZnO , так и при их аддитивном окрашивании [20] в спектрах поглощения этих кристаллов появляется так называемая ψ -полоса, которая расположена у края собственного поглощения ($h\nu < 3,4$ эВ) и не имеет четко выраженного максимума. Увеличение дозы высокоэнергетического облучения, а также температуры или длительности аддитивного окрашивания почти одинаково приводят к увеличению интенсивности ψ -полосы. В литературе имеются некоторые данные [10] о совпадении дозовых зависимостей сигнала ЭПР F^+ -центра ($g_n = 1,8848$, $g_a = 1,9963$) и ψ -полосы поглощения. Также отмечено, что спектр ЭПР F^+ -центра и ψ -полоса проявляют в термостимулированных ионных процессах одинаковую стабильность [10]. К сожалению, авторы работы [10] не приводят подробных результатов, и поэтому связь между ψ -полосой и F^+ -центрами пока однозначно не доказана. Для решения этого вопроса, на наш взгляд, необходимо исследовать фоточувствительность F^+ -центров и центров ψ -поглощения, а также роль этих центров в термостимулированных процессах переноса заряда.

С целью уточнения возможной связи ψ -поглощения с F^+ центрами нами исследовались монокристаллы ZnO , которые были выращены гидротермальным методом и облучены протонами с энергией 7,7 МэВ, или же окрашены аддитивно в парах цинка при температурах 900 - 1200 °С. Длительность окрашивания варьировалась от пяти минут до трех часов.

Спектры ЭПР регистрировались при помощи спектрометра трехсантиметрового диапазона с частотой модуляции магнитного поля 100 кГц. Температура образца при этом поддерживалась гелиевым криостатом "Oxford Instruments CF 204". Для регистрации спектров оптического поглощения использовался спектрофотометр "Hitachi 340" с азотным проточным криостатом или с гелиевым криостатом "Oxford Instruments CF 204". В ходе экспериментов по фоточувствительности кристаллы облучались светом, который выделялся монохроматором из спектра ксеноновой лампы.

Увеличение проводимости окиси цинка при аддитивном окрашивании серьезно затрудняет исследование окрашенных монокристаллов методом ЭПР. Добротность резонатора с проводящим образцом мала, и поэтому эксперименты по ЭПР осуществимы лишь при умеренном окрашивании монокристаллов ZnO . Подходящие для ЭПР исследований кристаллы были в нашем случае окрашены при температурах не выше $1000^{\circ}C$ в течение десяти минут. При более высокой температуре или длительности аддитивного окрашивания наблюдалось резкое уменьшение чувствительности спектрометра ЭПР.

В окрашенных кристаллах, подходящих для экспериментов по ЭПР, F^+ -центры нами обнаружены не были, хотя в спектрах поглощения тех же кристаллов четко регистрировалась ν -полоса (рис. I).

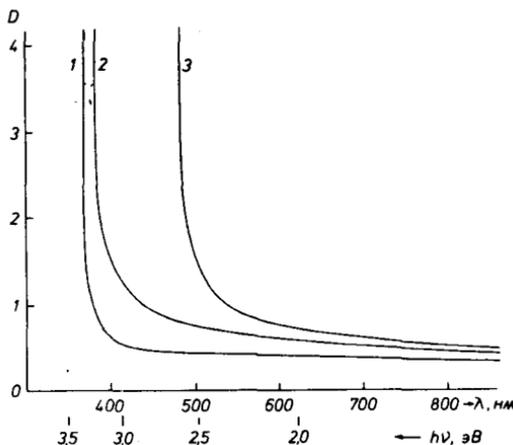


Рис. I. Спектры оптического поглощения неокрашенного монокристалла ZnO (1), окрашенного при $1000^{\circ}C$ в течение 10 минут (2) и окрашенного при $1100^{\circ}C$ в течение 3 часов (3). Температура регистрации спектров 5 К, толщина образцов 1 мм.

Fig. I. Optical absorption spectra of ZnO single crystal that is not additively coloured (1), coloured 10 minutes at $1000^{\circ}C$ (2), coloured 3 hours at $1100^{\circ}C$ (3). Recording temperature is 5 K, thickness for the samples 1 mm.

Этот факт вынуждает сомневаться в связи ψ -поглощения с F^+ -центрами, но, к сожалению, не позволяет решить вопрос о роли F -центров в поглощении. Полученный результат можно объяснить не только отсутствием центров F -типа в исследуемых кристаллах, но и нестабильностью F^+ -центров. Эта нестабильность может быть связана со значительной n -проводимостью аддитивно окрашенного ZnO , у которого уровень ферми расположен высоко в запрещенной зоне, электронные ловушки заполнены и электроны F -центров после ионизации немедленно релаксируются. В результате этого F^+ -центры не возникают даже при непрерывной подсветке в предполагаемой полосе ионизации F -центра (2,6 эВ).

В кристаллах ZnO , облученных протонами, F^+ -центры возникают при низкотемпературном ($T = 20 + 30$ K) облучении квантами 2,6 эВ и разрушаются при подсветке 3,2 эВ. Отжиг возбужденных при $T = 30$ K квантами 2,6 эВ кристаллов до комнатной температуры приводит к термостимулированной перезарядке F^+ -центров в F -центры [12]. Зато ψ -поглощение тех же кристаллов совершенно не изменяется с подсветкой 2,6 или 3,2 эВ при температурах $4 + 300$ K, а также и в результате отжига. Концентрация возникающих парамагнитных F^+ -центров не превышает 10^{15} см.⁻³. Оценка нижнего предела концентрации центров ψ -поглощения, по формуле Смакулы, дает значение порядка 10^{17} см.⁻³. Настолько большое различие в концентрациях позволяет понять, почему фоточувствительность F^+ -центров не отражается в спектре поглощения. Отсутствие фоточувствительности ψ -поглощения свидетельствует о том, что ψ -полоса не связана с F^+ -центрами. Но ψ -полоса поглощения не может быть приписана также и F -центрам, поскольку её интенсивность максимальна именно при 3,0 эВ и больше, а не в предполагаемой полосе ионизации F -центра 2,6 эВ (рис.2). Отсюда следует, что интерпретация ψ -полосы как суперпозиции полос ионизации F -центра (2,6 эВ) и F^+ -центра (3,0 эВ) находится в противоречии с экспериментальными фактами.

Против гипотезы о наличии в облученных протонами кристаллах ZnO большого количества F -центров, которые не могут перезарядаться в F^+ -центры, говорит также следующий результат. Создание F^+ -центров квантами 2,6 эВ в этих кристаллах сопровождается генерацией дырочных $[Li]^0$ -центров [2]. Парамагнитный центр $[Li]^0$ возникает в результате ионизации $[Li]$ -центра, представляющего собой ион Li^+ в узле цинка

[21]. При этом $[Li]^0$ -центры возникают в концентрациях порядка 10^{16} см.⁻³, что на целый порядок превышает концентрацию F^+ -центров. Существование $[Li]^0$ - и F^+ -центров одинаково требует наличия в кристалле "работоспособных" электронных ловушек. Если предположить, что ловушек не хватает для перезарядки $F \rightarrow F^+$, то остается непонятным, почему отсутствие центров захвата не препятствует возникновению $[Li]^0$ центров.

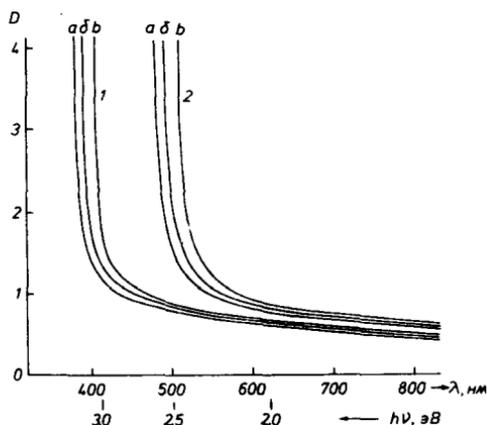


Рис. 2. Спектры оптического поглощения монокристаллов ZnO , облученного протонами с энергией 7,7 МэВ (1), окрашенного аддитивно в парах цинка при $1100^\circ C$ в течение 3 часов (2). Температуры регистрации спектров 5К (а), 77 К (δ) и 300 К (b). Толщина образцов 1 мм.

Fig. 2. Optical absorption spectra of ZnO single crystals that are irradiated by 7,7 MeV-protons (1), that are additively coloured 3 hours at $1100^\circ C$ (2). Recording temperatures are 5 K (a), 77 K (δ) and 300 K (b), thickness of the samples is 1 mm.

Остается сделать вывод, что F -центров все-таки слишком мало для того, чтобы обуславливать ψ -поглощение.

Со всеми экспериментальными результатами согласуется модель, согласно которой при аддитивном окрасивании окиси цинка возникают преимущественно не вакансии кислорода, а другие собственные дефекты (например, междоузельные атомы цинка Zn). ψ -поглощение в таком случае соответствует электронным переходам из валентной зоны ZnO на мелкие донорные уровни междоузельного цинка, откуда электроны термически

переходят в зону проводимости. При достаточно высоких концентрациях междоузельного цинка (10^{18} см⁻³ и выше) донорная зона уширяется и перекрывается с зоной проводимости, что проявляется в смещении "края" собственного поглощения в длинноволновую сторону (рис. 1).

Хорошо известно, что полосы поглощения глубоких локальных центров, в том числе и центров F-типа, сужаются при понижении температуры образца в результате подавления электронфононного взаимодействия. В случае ψ -поглощения окиси цинка ничего подобного не наблюдается. В спектрах поглощения проявляется лишь температурная зависимость ширины запрещенной зоны, но форма самой ψ -полосы совершенно не изменяется при охлаждении кристалла от 300 К до 4 К (рис. 2). Этот результат также говорит о том, что ψ -поглощение связано с мелкими донорными уровнями а не с F- или F⁺-центрами.

Образование дефектов по Шоттки в соединениях A²B⁶, как правило, требует гораздо большей энергии активации, чем диффузия атомов металла по междоузлиям [22]. Поэтому вполне понятно, что температура окрашивания 1000°C недостаточна для создания центров F-типа в регистрируемых концентрациях. Зато имеет место уже значительная диффузия междоузельного цинка. Кстати, наличие F-центров в кристаллах ZnO, окрашенных при температурах выше 1000°C, не исключено. Метод ЭПР в случае настолько проводящих образцов просто неприменим. В заключение следует отметить, что дальнейшее уточнение природы ψ -поглощения окиси цинка требует варьирования дозы высокоэнергетического облучения в широких пределах.

Авторы благодарны В.А. Никитенко за предоставление монокристаллов ZnO и за полезные дискуссии.

Литература

1. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984. - 165 с.
2. Верещагин И.К. Электролюминесценция кристаллов. М.: Наука, 1974. - 279 с.
3. Hausmann A. Ein "F-Zentrum" als paramagnetischer Donator in Zinkoxid. Z. Physik, 1970, Bd. 237, S. 86 - 97.
4. Hausmann A., Schallenberger B. Interstitial oxygen in zinc oxide single crystals. - Z. Physik B, 1978, vol. 31, pp. 269 - 273.
5. Müller K.A., Schneider J. Conduction spin resonance in group II - VI semiconductors and phosphors. - Phys. Lett., 1963, vol. 4, pp. 288 - 291.
6. Kasai P. H. Electron spin resonance studies of donors and acceptors in ZnO. - Phys.Rev., 1963, vol.130, pp. 989 - 995.
7. Mizokawa Y., Nakamura S. Electron spin resonance study of the $g = 1,96$ signal of zinc oxide. - Jap.J.Appl. Phys., 1977, vol. 16, pp 1073 - 1074.
8. Черный В.Д. Оптические свойства и электронный парамагнитный резонанс локализованных дефектов в окиси цинка: Автореф. дисс. на соиск. уч.степени канд.физ.-мат.наук М.: МИЭТ, 1977.
9. Hughes A.E., Henderson B. Color centers in simple oxides. - In: Point Defects in Solids. Ed.by J.H.Crawford and L.M. Slifkin. New York: Plenum, 1972, pp. 381-489.
10. Smith J.M., Vehse W.E. ESR of electron irradiated ZnO confirmation of the F^+ center. - Phys. Lett. A, 1970, vol. 31, pp. 147 - 148.
11. Soriano V., Galland D. Photosensitivity of the EPR spectrum of the F^+ - center in ZnO. Phys.Stat.Sol. B, 1976, vol. 77, pp. 739 - 743.
12. Никитенко В.А., Таркпеа К. Э., Никульшин С.Ф. F^- и F^+ -центры в окиси цинка. ЖПС, 1987, в печати.
13. Schallenberger B., Hausmann A. Eigenstörstellen in elektronenbestrahltem Zinkoxid. - Z. Physik B, 1976, Bd.23, S. 177 - 181.

- I4. Schallenberg B., Hausmann A. Über Eigenstörstellen in Zinkoxid. - Z. Physik B, 1981, Bd. 44, S. 143 - 153.
- I5. Schneider J., Räuber A. Electron spin resonance of the F-centre in ZnS.- Sol. St. Commun., 1967, vol. 5, pp. 779 - 781.
- I6. Таркпеа К.Э., Отс А.Э.-Р. Термостимулированная перезарядка F^+ -центра в F-центр в аддитивно окрашенных монокристаллах ZnO. - ФТТ, 1985, т. 27, с. 3306 - 3309.
- I7. Таркпеа К.Э. Роль F- и F^+ -центров в электронных и ионных процессах сульфида цинка : Автореф. дисс. на соиск. уч. степени канд. физ.мат.наук. Тарту.: ТИУ, 1985.
- I8. Du Varney R.C., Garrison A.K., Thorland R. H. Electron paramagnetic and nuclear double resonance of centers in BeO single crystals. - Phys. Rev., 1969, vol. 188, pp. 657 - 661.
- I9. Vehse W.E., Sibley W.A., Keller P.J. Chen Y. Radiation damage in ZnO single crystals. - Phys. Rev., 1968, vol. 167, pp. 828 - 836.
20. Heiland G., Mollwo E., Stöckmann F. Electronic processes in zinc oxide.- Advan. Solid. State Phys., 1959, vol. 8, pp. 191 - 323.
21. Schirmer O.F. The structure of the paramagnetic lithium center on zinc oxide and beryllium oxide. J.Phys. Chem. Sol., 1968, vol. 29, pp. 1407 - 1429.
22. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. - 384 с.

F^+ - CENTRES AND OPTICAL ABSORPTION OF ZINC OXIDE

K. Tarkpea, A. Ots

Summary

In this paper some uestionable points of the problem of colour centres of zinc oxide are discussed. There is analysed a model of interstitial oxygen as an alternative interpretation of EPR spectrum of F^+ - centre. It is pointed out that the ψ absorption band of ZnO single crystals is not photosensitive between the temperatures 4 + 3000K and therefore it cannot be ascribed to the F^+ - centres that are photosensitive. Supposedly the ψ - band corresponds to the electronic transitions from the valence band to the donor levels of the interstitial zinc.

О ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ТЕМПОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

Л.И. Кромонов

Описывается технология изготовления тонкопленочного термопреобразователя

Измерение среднеквадратического значения (СКЗ) переменных напряжений требует применения измерительного преобразователя переменного напряжения в постоянное. Преобразователь должен иметь квадратичную характеристику. Градуировка вольтметра с квадратичным преобразователем в СКЗ не зависит от формы напряжения, с помощью которого проводилась градуировка. Поэтому вольтметры СКЗ обеспечивают наиболее высокую точность при измерении СКЗ переменных напряжений, имеющих большое число гармоник.

Одним из наиболее широко применяемых измерительных преобразователей с квадратичной характеристикой является термоэлектрический преобразователь (термопреобразователь). Конструктивно термопреобразователь состоит из нагревателя и одной или нескольких соединенных в батареи термопар, в которых под действием тепла, выделяемого в нагревателе измеряемым током, возникает термо-эдс. В бесконтактном термопреобразователе нагреватель изолирован от термопар и не имеет с ними гальванической связи.

Измерительная техника нуждается в точных, с высокой идентичностью параметров, быстродействующих и серийно-способных термопреобразователях. Серийно выпускаемые отечественные вакуумные термопреобразователи типа ТВБ [1] обладают малой чувствительностью, малой перегрузочной способностью, значительной инерционностью, большой погрешностью асимметрии. Кроме того, исполнение на основе микропровода усложняет технологию изготовления.

Развитие микроэлектроники привело к возможности создания термопреобразователей в тонкопленочном исполнении. Тонкопленочная технология микроэлектроники позволяет применить групповой метод обработки, контролируемые и надежные технологические процессы, новые материалы для элементов устройств.

При этом следует учитывать взаимосвязь между свойствами, конфигурацией каждого из тонкопленочных элементов и всей схемы в целом и методами и технологией формирования слоев и рисунков элементов.

В работе над тонкопленочным термопреобразователем (ТП) мы считаем важным разработку такой технологии изготовления, которая дает возможность совершенствования ТП путем конструктивно-топологических схемных решений и реализации в условиях серийного производства.

Как правило, в бесконтактных тонкопленочных термопреобразователях нагреватель и термодпары расположены на противоположных поверхностях диэлектрической подложки [2, 3]. Кроме определенной противоречивости путей улучшения параметров, подобная конструкция усложняет технологию изготовления из-за необходимости формирования тонкопленочных структур на обеих поверхностях подложки.

Разработанный нами ТП представляет собой расположенную на одной поверхности подложки многослойную тонкопленочную структуру, содержащую нагреватель, взаимодействующие с ним через слой диэлектрика термодпары, контактные площадки и защитный слой [4]. Данная конструкция, кроме облегчения путей улучшения параметров, упрощает формирование тонкопленочной структуры.

Тонкопленочные элементы изготавливаются в однопозиционных вакуумных установках методами термовакуумного испарения и ВЧ распыления. Для создания рисунка совмещенных тонкопленочных элементов применяется метод свободной маски с использованием ферромагнитных прецизионных масок с магнитным держателем. В межоперационный период, вне вакуума, проводится визуальный контроль совмещения слоев, смена масок и совмещение их с подложкой.

На материал подложки, ввиду значительного влияния теплопереноса на подложке на параметры ТП, накладываются существенные ограничения. Она должна быть тонкой и обладать достаточной механической и тепловой стойкостью. Для ТП используется слюда толщиной от 10 до 20 мкм.

При формировании структуры ТП подложка для равномерного распределения температуры размещена на медном подложкодержателе. С обратной стороны подложкодержателя находится магнитный держатель масок. Причем наличие металлической маски, плотно прижимаемой к подложке, также

способствует равномерности ее температуры. Температура подложкодержателя измеряется проволочной термопарой.

Для изготовления тонкопленочного нагревателя используется нихром. Напыление нихромовых пленок производится резистивным проволочным испарителем из вольфрама. Температура подложки при этом составляет 200°C . Необходимо отметить, что дальнейшее повышение температуры подложки ухудшает удержание масок магнитным держателем. Нихромовая пленка имеет поверхностное сопротивление около $1,6 \text{ Ом/см}$. Такое довольно низкое сопротивление объясняется необходимостью получения сопротивления 120 Ом нагревателя, имеющего число квадратов около 75.

Для улучшения тепловой связи между нагревателем и термопарами слой промежуточного диэлектрика между ними желательно иметь более тонкий, а для уменьшения емкостной связи материал диэлектрика должен иметь малую диэлектрическую проницаемость. В качестве диэлектрика используется двуокись кремния, получаемая ВЧ распылением в атмосфере аргона с примесью кислорода. Другим материалом, применяемым нами в качестве промежуточного диэлектрика, является пленка политетрафторэлена, получаемая также ВЧ распылением. Частота ВЧ возбуждения разряда - $13,56 \text{ МГц}$, мощность - до 130 Вт . Толщина пленки промежуточного диэлектрика - до 2 мкм . Пленка политетрафторэлена толщиной до $0,5 \text{ мкм}$ используется и в качестве защитного слоя.

Для изготовления ветвей термопар используются одни из самых доступных и технологичных термоэлектрических материалов - сурьма и висмут. Эти материалы имеют низкие температуры испарения - ниже 1000°C - и могут быть испарены из испарителей, изготовленных из тугоплавких окислов [5]. В качестве испарителей нами используются кварцевые тигли с наружным спиральным проволочным нагревателем из вольфрама. Температура подложки при нанесении ветвей термопар не превышает 100°C . Скорость роста пленок $100 \pm 200 \text{ Å/с}$.

Контроль сопротивления напыляемых проводящих пленок осуществляется по методу "свидетеля", который укреплен рядом с подложкой. При достижении выбранного сопротивления процесс напыления прекращается с помощью заслонки с электромагнитным управлением. Контроль толщины диэлектрических пленок реализуется воспроизводимостью мощности обработки и временем осаждения.

Применение метода свободной маски с использованием фер-

ромагнитных прецизионных масок для формирования рисунка тонкопленочной структуры позволило получить ТП с довольно высокой плотностью спаев термопар на малой площади нагревателя. Использование этого метода позволяет получать тонкопленочные элементы "сухими" процессами, без применения химических реактивов. Метод не требователен к конфигурации и размерам подложки [6]. В ТП нагреватель изготавливается шириной 30 мкм, ветви термопар - шириной 50 мкм. На одной подложке одновременно формируется 60 ТП. После нанесения всех слоев и контроля параметров подложку разрезают на отдельные платы размером 6x6 мм. На рис. 1 изображен общий вид маски одной из ветвей термопар; на рис. 2 - фрагмент одного из вариантов структуры ТП, где размещены нагреватель и ветви термопар.

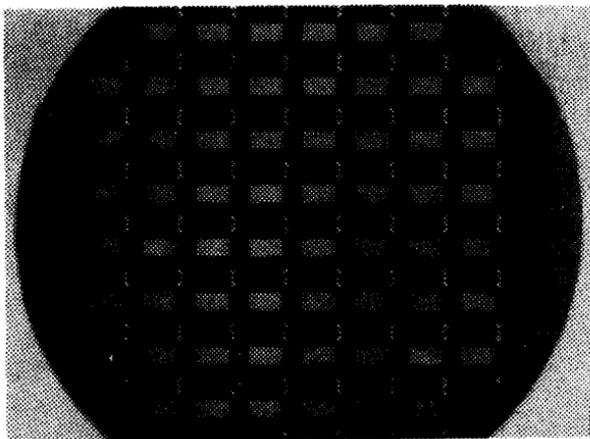


Рис. 1. Общий вид маски одной из ветвей термопар

Fig. 1. General view of the mask of one of the branches of thermocouple.

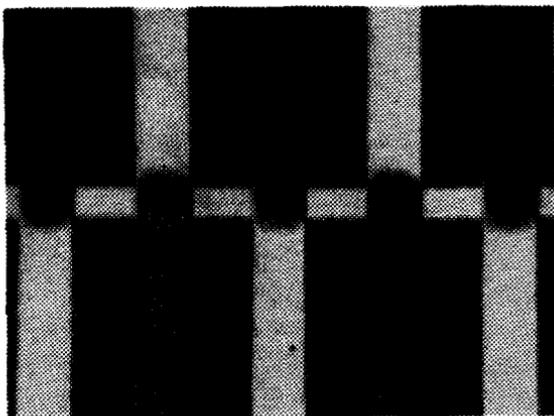


Рис. 2. Фрагмент ТПП
1-нагреватель, 2-термопары,
3-слой диэлектрика

Fig. 2. A fragment of TCC.
1. the heater. 2. thermocouple.
2. dielectric layer.

Приведенная технология изготовления ТПП позволила реализовать несколько вариантов конструктивно-топологических схемных решений. Изготовлены ТПП с чувствительностью до 4 В/Вт, с постоянной времени до 50 мс, выходным сопротивлением (термобатарей) до 500 Ом. Подобные ТПП могут применяться например, в вольтметре СКЗ по принципу одновременного сравнения на общем термопреобразователе неизвестного измеряемого и известного образцового напряжений [7].

Из приведенных сведений видно, что применение разработанной технологии позволит реализовать ТПП в серийном производстве. Интерес представляет доработка технологии, нацеленная на использование новых материалов для тонкопленочных элементов и подложки.

Л и т е р а т у р а

1. Анатъчук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. Киев, "Наук. думка", 1979, с. 492-495.
2. Гуревич М.Л., Кудрявцев О.А., Муравьев Б.Д., Русейкин П.Н. Автоматизированный прибор для точного измерения широкополосных напряжений. - Техника средств связи. Сер. Радиоизмерительная техника, 1979, вып. 7, с. 102-108.
3. Арчаков А.А., Вельдер Д.Р., Горбачев В.И., Григоришин И.Л., Сенько Е.К., Черняев П.А. Дифференциальный пленочный термоэлектрический преобразователь для измерительной техники. - Техника средств связи. Сер. Радиоизмерительная техника, 1983, вып. 5, с. 30-37.
4. Кромонов Л.И., Таммик А.-А.А. Тонкопленочный термопреобразователь. - Учен. зап. Тарт. ун-та, вып. 779, Тарту, 1987, с. 137-142.
5. Технология тонких пленок: Справочник. Под ред. Л. Майсела, Р. Глэнга. Нью-Йорк, 1970. пер. с англ. Под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. т. I. М: Сов. радио. 1977, с. 65.
6. Черный Б.И. Применение свободных масок в технологии изготовления ИЭТ. - Электронная промышленность, 1980, вып. 3(87), с. 24-27.
7. Киппер Р.А. Прецизионный вольтметр среднеквадратического значения переменного напряжения. - В кн.: Вопросы теории и проектирования электронных вольтметров и средств их поверки. Тезисы докладов республиканской научно-технической конференции. Таллин: НПО РЭС им. А.С. Попова, 1985, с. 23-25.

ON THE TECHNOLOGY OF PREPARING THIN-FILMED
THERMAL CONVERTER

L.I. Kromonov

S u m m a r y

The technology of preparing thin-filmed thermal converter (TTC), which can be used in AC voltmeter (RMS), has been described. TTC has been prepared on mica substrate, with methods of thermovacuum evaporation and HF sputtering; for the formation of the design ferromagnetic precision masks, with magnetic holders, have been used. Conclusion has been drawn concerning the applicability of the worked-out technology for the perfection of TTC using optimal constructive-topological schemes, as well as its realization for serial production.

К ТЕОРИИ ВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНКИ НА
ВРАЩАЮЩИЙСЯ ЦИЛИНДР ИЗ АССИММЕТРИЧНО РАСПОЛОЖЕН-
НОГО ИСТОЧНИКА

Э.Я. Лембра, У.Э. Кальклайд

Излагаются основы теории вакуумного на-
несения пленки на вращающийся цилиндр из асим-
метрично расположенного косинусного источника
в форме узкой ленты. Более подробно изучается
случай бесконечно длинной узкой ленты.

В работах [1, 2] изучается изготовление ферромагнитных
пленок методом вакуумного испарения. Найдено, что высокую
коэрцитивность пленки можно получить при наклонном падении
пучка. В связи с этим представляет интерес теоретическое ис-
следование вакуумного нанесения пленки на вращающийся ци-
линдр из асимметрично расположенного источника. В [1, 2]
используется источник с электроннолучевым испарением. Посколь-
ку в этом случае индикатриса направленности пучка из источ-
ника еще мало изучена, мы выбрали объектом исследования ко-
синусный источник в форме узкой ленты.

Исходные положения

Исходим из установки с асимметричным расположением
источника, схема которой приведена на рис. 1. Расположение
ленты определяется условием, что нормаль, восстановленная
в произвольной точке её средней линии, касается соответствую-
щей окружности цилиндра. Случай симметричного расположения
источника исследован нами ранее в статье [3].

Сначала рассмотрим неподвижный цилиндр. Введем декарто-
ву систему координат $\{\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\}$ с началом O в центре ци-
линдра радиуса s . Ось Ox направим перпендикулярно к плос-
кости ленты. Расстояние этой плоскости от оси цилиндра обо-
значим через H . Длину ленты обозначим через $2a$.

Пусть E — произвольная точка источника с координатами
($H, -s, l$) и R — произвольная точка поверхности цилиндра
с координатами ($s \cos \alpha, s \sin \alpha, L$). Для вектора \vec{r} ,
направленного из точки E в точку R , имеем

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

Если по аналогии с [3,4] ввести единичный вектор

$$\vec{e}_n = \frac{\vec{r}}{r}, \quad (2)$$

то методом скалярного произведения можем найти углы испарения φ и падения Θ :

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

$$\cos \Theta = -\vec{e}_s \vec{e}_n, \quad (4)$$

где

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

является единичным вектором нормали к поверхности цилиндра.

Из (I)-(5) следует, что

$$\cos \varphi = \frac{H - s \cos \alpha}{r}, \quad (6)$$

$$\cos \Theta = \frac{H \cos \alpha - s(1 + \sin \alpha)}{r}. \quad (7)$$

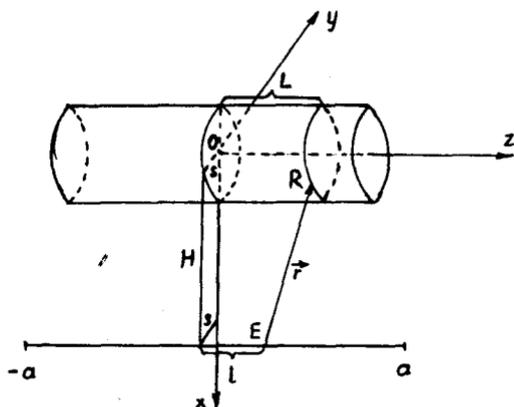


Рис. I. Схема установки нанесения пленки на поверхность цилиндра.

Fig. I. The scheme of the device for the deposition of the layer on surface of the cylinder

O - central of the cylinder

s - radius of the cylinder

H - distance of the plane of the source from cylinder axis.

Рассмотрим вопрос, в каких пределах изменяется параметр α . Если $H \leq s$, то край ленты-источника, является помехой осаждению массы. Поэтому α изменяется на отрезке $[-\frac{\pi}{2}, \alpha_0]$, (см. рис. 2), где

$$\alpha_0 = -\arcsin \frac{H}{s}. \quad (8)$$

Здесь и в дальнейшем удобно использовать безразмерное расстояние до источника

$$\alpha = \frac{H}{s}. \quad (9)$$

Если $H > s$, то α изменяется на отрезке $[-\frac{\pi}{2}, \alpha_1]$, где α_1 находится из соотношения $\alpha_1 + 2\delta = \frac{\pi}{2}$ (см. рис. 2б). Так как $\operatorname{tg} \delta = 1/\alpha$, то

$$\alpha_1 = \frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{2\alpha}{\alpha^2 - 1}. \quad (10)$$

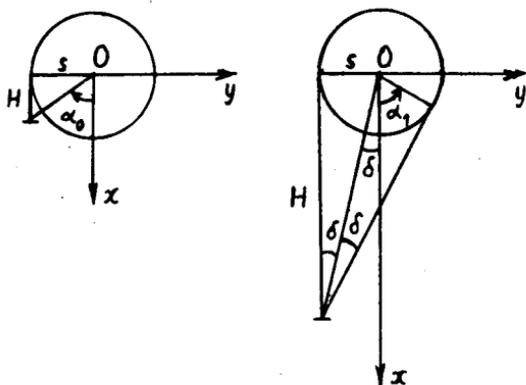


Рис.2. Вид схемы установки в плоскости, перпендикулярной к оси цилиндра.

Fig. 2. The view of the scheme of the device in the plane perpendicular to cylinder axis.

Согласно [5, с. 47], в случае косинусного источника на элемент поверхности dA_n , окружающий точку R поверхности цилиндра, осаждается масса

$$dM'_n = \frac{dA_n dM_e \cos \varphi \cos \theta}{r^2} \quad (II)$$

здесь dM_e — масса вещества, испаренного в течение времени dt с элемента поверхности dA_e , который окружает точку E ленты-источника.

Интегрирование формулы (II) по поверхности ленты и времени дает полную массу, осажденную на элемент поверхности dA_n . Деление этой величины на dA_n дает поверхностную плотность δ_n осажденной массы в точке R на поверхности цилиндра

$$\delta_n = \frac{1}{\pi} \int \frac{dM_e \cos \varphi \cos \theta}{r^2} \quad (I2)$$

Путем введения скорости испарения масс Γ можно написать $dM_e = \Gamma dt dA_e$. Так как $dA_e = dy_e dt$, получаем $dM_e = \Gamma dt dy_e$, где $\Gamma = \Gamma dy_e$ есть масса, испущенная с единицы длины ленты в единицу времени. Величина имеет размерность $\frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}}$. Подстановка выражений для r , $\cos \varphi$ и $\cos \theta$ соответственно из формул (1), (6) и (7) в (I2) дает при постоянной скорости испарения масс, что

$$\delta_n = \frac{\Gamma \tau}{\pi} J, \quad (I3)$$

где τ — время испарения, а величина J есть произведение двух множителей

$$J = GK. \quad (I4)$$

Величина G находится по формуле

$$G = (H^2 + \Delta^2) \cos \alpha - H \Delta (1 + \sin \alpha + \cos^2 \alpha) + \Delta^2 \sin \alpha \cos \alpha, \quad (I5)$$

а интегрирование вдоль ленты включено в множитель

$$K = \int_{-a}^a \frac{dl}{[H^2 + 2\Delta^2 - 2\Delta(H \cos \alpha - \Delta \sin \alpha) + (L - l)^2]^2} \quad (I6)$$

Так как по физическому содержанию в (I6) выражение в квадратных скобках всегда положительное, то интегрирование идет по способу положительного дискриминанта и дает следующий результат

$$K = \frac{1}{2A^3} \left[\arctg \frac{L+a}{A} - \arctg \frac{L-a}{A} - \frac{2A\Delta(A^2 + a^2 - L^2)}{(A^2 + a^2 + L^2)^2 - 4a^2L^2} \right] \quad (I7)$$

где

$$A = \sqrt{H^2 + 2\lambda^2 - 2\lambda(H \cos \alpha - \lambda \sin \alpha)}. \quad (18)$$

Учёт вращения цилиндра

Применим теперь полученные выше результаты к изучению случая, когда цилиндр-подложка вращается вокруг своей оси Oz с постоянной угловой скоростью ω .

Чтобы вычислить поверхностную плотность массы δ_v на вращающемся цилиндре, надо учесть что при вращении цилиндра угол α изменяется с течением времени по закону

$$\alpha = \omega t + \beta, \quad (19)$$

где β - начальное значение. Ввиду условия (19) величина J зависит от времени. В результате этого вместо формулы (13) получим

$$\delta_v = \frac{v}{\pi} \int_0^{\pi} J dt. \quad (20)$$

Далее будем аналогично [3] считать, что время испарения намного больше периода вращения цилиндра. Тогда из (20) получим

$$\bar{\delta}_v = \frac{v\bar{v}}{2\pi^2} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} J d\alpha, \quad (21)$$

где следует считать

$$\alpha^* = \begin{cases} \alpha_0 & \text{при } H \leq \lambda \\ \alpha_1 & \text{при } H > \lambda. \end{cases} \quad (22)$$

Из сравнения формул (13) и (21) получим свойство

$$\bar{\delta}_v = \frac{1}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \delta_v d\alpha. \quad (23)$$

Бесконечно длинная лента-источник

При $a \rightarrow \infty$ из формулы (17) вытекает (24)

$$K = \frac{\pi}{2A^3}.$$

Подстановка этого результата в формулу (14) с учетом формул (9), (13), (15) и (18) дает следующую формулу для поверхностной плотности массы на неподвижном цилиндре:

$$\delta_v = \frac{\psi \Gamma}{2\lambda} \cdot \frac{(1 + \alpha^2) \cos \alpha - \alpha(1 + \sin \alpha + \cos^2 \alpha) + \sin \alpha \cos \alpha}{[\alpha^2 + 2(1 + \sin \alpha - \alpha \cos \alpha)]^{3/2}}. \quad (25)$$

Поверхностную плотность массы на вращающемся цилиндре можно на основе соотношения (23) и (25) найти из формулы

$$\bar{\delta}_v = \frac{\psi \Gamma I(\alpha)}{4\pi\lambda}. \quad (26)$$

Здесь вся проблема сводится к нахождению интеграла

$$I(\alpha) = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{[(\alpha^2 + 1) \cos \alpha - \alpha(1 + \sin \alpha + \cos^2 \alpha) + \sin \alpha \cos \alpha] d\alpha}{[\alpha^2 + 2(1 + \sin \alpha - \alpha \cos \alpha)]^{3/2}}. \quad (27)$$

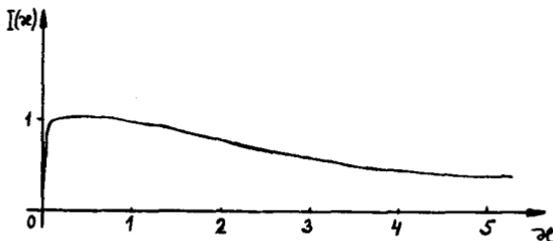


Рис. 3. Зависимость поверхностной плотности массы на вращающемся цилиндре от расстояния источника.

Fig. 3. Dependence of surface density of evaporated mass on the rotating cylinder on the source distance. Dimensionless distance is defined by the formula (9).

Можно доказать, что интеграл типа (27) приводится к нормальным эллиптическим интегралам [6, с. 751]. Однако — фактическое проведение соответствующих преобразований является достаточно сложным. В связи с этим мы использовали ЭВМ

Таблица I.
Зависимость поверхностной плотности массы на вращающемся цилиндре от расстояния источника. Случай малых расстояний.

Table 1.
Dependence of surface density of evaporated mass on the rotating cylinder on the source distance. The case of small distances.

ε	I
0	0
0,0001	0,192
0,0002	0,368
0,0005	0,758
0,0008	0,933
0,001	0,979
0,002	1,004
0,003	1,001
0,004	1,000
0,005	1,000

для вычисления этих интегралов. Если результаты численного интегрирования толковать на основе формулы (26), то сначала при увеличении безразмерного расстояния источника ε поверхностная плотность массы $\bar{\delta}_v$ на вращающемся цилиндре увеличивается и достигает максимального значения при $\varepsilon \sim 10^{-3}$. После этого при увеличении ε величина $\bar{\delta}_v$ монотонно уменьшается.

Для иллюстрации приведен рис. 3, где изображена зависимость I (ε). Вдобавок к этому для малых значений ε приложена табл. I. С точки зрения практических приложений отметим, что большие значения I соответствуют эффективному использованию источника.

В заключение отметим, что нахождение оптимального значения расстояния источника требует, кроме изучения вышеизложенной закономерности I (ε), еще более подробного знания условий образования ферромагнитной пленки в зависимости от угла падения пучка. Поскольку в широком интервале расстояний величина I близка к единице, то можно ожидать, что оптимальное значение ε соответствует также рациональному использованию источника.

Литература

1. Schiller S., Neumann M. Hochrate Elektron-strahlbedampfung für die Bandschichtung - Vakuum - Technik. 1985, Bd 34, N^o 4, S 99-109.
2. Röhl K. The impact of process parameters and coating source on the properties of magnetic recording layers - J. Vac. Sc. Techn., 1986, Vol. A 4, N^o 1, p. 14-18.
3. Лембра Ю.Я., Кальвлайд У.Э. К теории вакуумного нанесения пленки на вращающийся цилиндр. - Уч. зап. Тарт. ун-та, 1987. вып. , с. - .
4. Лембра Ю.Я., Сиймон Х.В. К теории вакуумного нанесения пленок на подложку при наклонном положении источника. - Уч. зап. Тарт. ун-та, 1982, вып. 592, с. 35-46.
5. Технология тонких пленок. Справочник Под ред. Л.Майссела, Р.Глэнга.Т. I. М., 1977.
6. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. 4-е изд. М. 1977. 832 с.

ON THE THEORY OF VACUUM DEPOSITION OF LAYER ON
THE ROTATING SYLINDRICAL SUBSTRATE ASYMMETRICALLY
LOCATED SOURCE

J. Lembra, U. Kaljulaid

S u m m a r y

In connection with magnetic recording layer technology the theory of vacuum deposition of layer on the rotating cylindrical substrate from asymmetrically located source is studied. The cosine source in form of the narrow band which is located outside of cylinder is assumed. The normal which is constructed at arbitrary point of the midline of the band osculates the corresponding ring of the cylinder. For surface density of evaporated mass on the rotating cylinder the formula (21) is derived, where the function J and the angle α_n are defined by formulae (14) and (22) correspondingly (see Fig. 2 also). In the special case of infinite long narrow source formula (26) is deduced, where τ is the time of evaporation and \dot{v} is the evaporated mass per unit source length and unit time. Integral in the formula (26) is calculated numerically. Results are in Table I and Fig. 3 represented.

ОБ ОДНОЙ РАЗНОВИДНОСТИ УСТАНОВКИ ВАКУУМНОГО ИСПАРЕНИЯ В МЕТОДЕ ПОСЛОЙНОЙ АТОМНОЙ ЭПИТАКСИИ

Ю.А. Лембра, Х.В. Сиймон

Изучается разновидность установки вакуумного испарения с косинусным источником и с вращающейся подложкой, которая позволяет при подходящем выборе параметров получить однородные пленки на значительных расстояниях от центра подложки

Метод послойной атомной эпитаксии, изложенный в статье [1], дает повод для изучения вакуумной установки испарения с вращающейся подложкой, схема которой приведена на рис. 1.

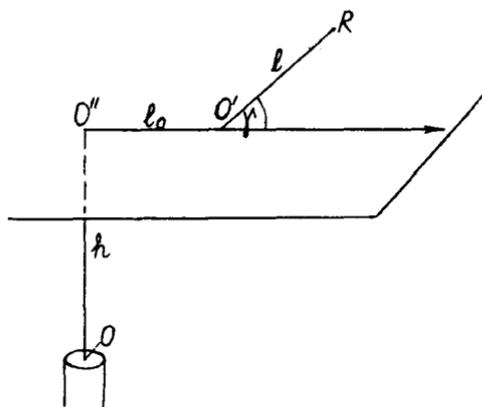


Рис. 1. Схема расположения источника и подложки в вакуумной установке.

Fig. 1. The scheme of arrangement of the source and substrate in the vacuum device.

Эта же схема представляет интерес также с точки зрения метода эпитаксии молекулярных пучков (см., напр., [2]).

Дисковой косинусный источник с центром O расположен на расстоянии h от плоской подложки. Поверхности источника и подложки параллельны. Центр подложки обозначим через O' , а точку пересечения нормали источника с подложкой через O'' . Расстояние между точками O' и O'' обозначим через l_0 . Для описания произвольной точки подложки R введем полярные координаты (l, ν) с полюсом в точке O' . Полярную ось выберем вдоль прямой, соединяющей точки O' и O'' .

Интересующей нас величиной, которая определяет однородность пленки, является относительная поверхностная плотность атомов δ , т.е. отношение поверхностной плотности атомов в точке (l, ν) к поверхностной плотности в центре подложки. Согласно [3, с. 46], а также [4], $\delta(l, \nu)$ выражается формулой

$$\delta(l, \nu) = \frac{\int_0^{s_0} \Phi(s, l, \nu) s ds}{\int_0^{s_0} \Phi(s, 0, 0) s ds}, \quad (1)$$

где s_0 — радиус источника и

$$\Phi(s, l, \nu) = \frac{2\pi h^2 n}{(n^2 - \mu^2 - q^2)^{3/2}}; \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} n &= l^2 + l_0^2 + s^2 + h^2 + 2ll_0 \cos \nu \\ \mu &= -2sl \sin \nu \\ q &= -2s(l_0 + l \cos \nu) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Далее рассмотрим источник с малой площадью, для которого $s_0 \ll h$. Этот случай рассматривается также в статье [5]. Условие малости источника выполняется в многих реальных установках молекулярных пучков. Тогда из (1) получим

$$\delta(l, \nu) = \frac{\Phi(0, l, \nu)}{\Phi(0, 0, 0)}.$$

Обозначим $l/h = \lambda$ и $l_0/h = \lambda_0$, тогда с учетом (2) и (3) получим

$$\delta(\lambda, \nu) = \left(\frac{1 + \lambda_0^2}{1 + \lambda_0^2 + \lambda^2 + 2\lambda\lambda_0 \cos \nu} \right)^2. \quad (4)$$

Предположим еще, что подложка вращается с угловой скоростью ω вокруг её центра O' так, что ось вращения перпендикулярна к поверхности подложки. Тогда величина δ зависит от точки подложки, а также от времени наблюдения. Время от открытия источника обозначим через τ . Предположим, что поток атомов, испущенных из источника, является постоянной величиной во времени. В этом случае относительная плотность в точке с начальными координатами (l, ρ) выражается формулой

$$\delta(\lambda, \rho, \tau) = \int_{\rho}^{\rho + \omega\tau} \frac{(1 + \lambda_0^2)^2 d\nu}{(1 + \lambda_0^2 + \lambda^2 + 2\lambda\lambda_0 \cos \nu)^2 \omega\tau}. \quad (5)$$

Этот интеграл вычисляется элементарно. При этом представим время τ в форме $\tau = nT + \Delta t$, где n — целое неотрицательное число, T — период вращения подложки и Δt удовлетворяет условию $0 \leq \Delta t < T$. Так получим

$$\delta = \frac{2\pi(n\delta_a + \delta_m)}{2\pi n + \omega \Delta t}, \quad (6)$$

где

$$\delta_m = \frac{(1 + \lambda_0^2)^2 (\lambda^2 + \lambda_0^2 + 1)}{[(\lambda^2 - \lambda_0^2 + 1)^2 + 4\lambda_0^2]^{\frac{1}{2}}}, \quad (7)$$

$$\delta_a = A \left\{ \frac{B}{(B^2 - C^2)^{\frac{1}{2}}} \left[B\pi + \right. \right. \\ \left. \left. + a \operatorname{arctg} \left(\left(\frac{B-C}{B+C} \right)^{\frac{1}{2}} \operatorname{tg} \frac{A+2\mu}{2} \right) - a \operatorname{arctg} \left(\left(\frac{B-C}{B+C} \right)^{\frac{1}{2}} \operatorname{tg} \frac{A}{2} \right) \right] - \right. \\ \left. - \frac{C \sin \mu [B \cos (\rho + \mu) + C \cos \mu]}{(B + C \cos \rho) [B + C \cos (\rho + 2\mu)]} \right\}. \quad (8)$$

Здесь введены обозначения

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{(1 + \lambda_0^2)^2}{\pi (B^2 - C^2)} \\ B &= 1 + \lambda_0^2 + \lambda^2 \\ C &= 2 \lambda \lambda_0 \\ \mu &= \frac{\omega \Delta t}{2} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

а величина k определяется по правилу: $k = 0$, если $\beta + 2\mu \leq \pi$ и $k = 1$, если $\beta + 2\mu > \pi$. Предполагается, что β изменяется в промежутке $-\pi < \beta \leq \pi$.

Как показывают формулы (6), (7) и (8), плотность атомов можно рассматривать как сумму симметричной и асимметричной частей, которые описываются с помощью величин δ_s и δ_a соответственно. Слово "симметричное" употребляется здесь в смысле центральной симметрии.

Из формулы (8) вытекает, что величина δ_a увеличивается монотонно с увеличением времени Δt . Если $\Delta t = 0$, то $\delta_a = 0$, а если $\Delta t = T$, то $\delta_a = \delta_s$.

С практической точки зрения ценным является частный случай, когда $\Delta t = T$, т.е. время испарения является целым кратным периоду вращения подложки. Тогда из (6) получим центрально-симметричное распределение плотности атомов: $\delta = \delta_s$. Такой же результат получим при произвольном Δt в том случае, когда время испарения намного превышает период обращения подложки ($\mu \gg 1$). В связи с этим исследуем сначала более подробно величину δ_s , рассматривая её как функцию безразмерного расстояния λ .

Из анализа формулы (7) вытекает, что функция $\delta_s(\lambda)$ является монотонно убывающей, если $\lambda_0 \leq 1/\sqrt{2}$. При $\lambda_0 > 1/\sqrt{2}$ она возрастает от центра подложки до расстояния

$$\lambda_m = \left[\frac{1}{2} (\lambda_0 \sqrt{9\lambda_0^2 + 8} - \lambda_0^2 - 2) \right]^{1/2}, \quad (10)$$

на котором она имеет максимальную величину. При $\lambda > \lambda_m$ функция $\delta_s(\lambda)$ монотонно убывает. Значение λ_0 , при котором δ_s после максимума снова обращается в единицу, обозначим в целях дальнейших выкладок через λ_u , т.е. $\delta_s(\lambda_u) = 1$. Максимальные значения δ_s получим, если λ_m подставим из формулы (10) в формулу (7):

$$\delta_{\lambda_m} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{(1 + \lambda_0^2)^2 (\sqrt{9\lambda_0^2 + 8} + \lambda_0)}{\lambda_0^2 (3\lambda_0^2 + 4 - \lambda_0 \sqrt{9\lambda_0^2 + 8})^{3/2}} \quad (II)$$

Рис. 2 представляет зависимость максимальной плотности δ_{λ_m} и соответствующего расстояния λ_m от параметра λ_0 . Видно, что при увеличении λ_0 величина λ_m увеличивается и приближается к прямой $\lambda_m = \lambda_0$.

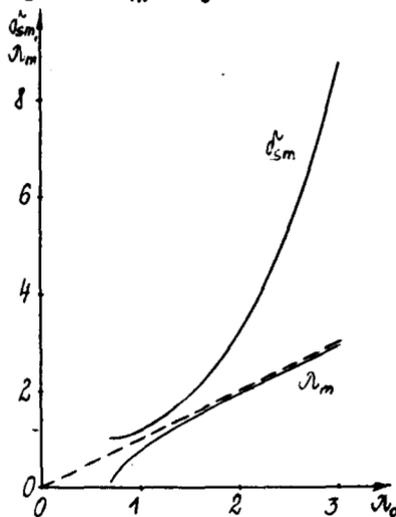


Рис. 2. Зависимость максимальной относительной поверхностной плотности атомов и расстояния, на котором она встречается, от расстояния λ_0 .

Fig. 2. The dependence of the maximum relative surface density of atoms and the relative distance $\lambda = l/h$, by which it occurs, λ_m on the relative distance $\lambda_0 = l_0/h$.

Однако величина δ_{λ_m} увеличивается значительно быстрее.

На рис. 3 изображена зависимость плотности δ_{λ} от расстояния λ при некоторых значениях λ_0 . Вдобавок к этому для значений λ_0 , немного больших чем $1/\sqrt{2}$, изображена δ_{λ} в крупном масштабе на рис. 4. Из этого рисунка видно, что однородность пленки с точностью $\delta_{\lambda_m} - 1$ обеспечена до относительного расстояния λ_u . Так, напр., при $\lambda_0 = 0,78$ однородность пленки с точностью 1% можно обеспечить до расстояния $\lambda_u = 0,51$ (см. кривая 3). Для сравнения рассмотрим установку обычного метода молекулярной эпитаксии с наклон-

ным расположением источника при наличии вращающейся подложки.

Рис.3. Зависимость относительной поверхностной плотности атомов на подложке от расстояния λ при разных значениях параметра λ_0 : 1- $\lambda_0 = 0,85$; 2- $\lambda_0 = 1/\sqrt{2}$; 3- $\lambda_0 = 0,65$; 4- $\lambda_0 = 0$

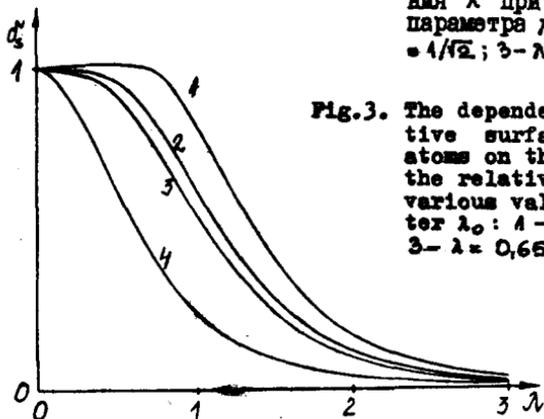


Fig.3. The dependence of the relative surface density of atoms on the substrate upon the relative distance λ at various values of the parameter λ_0 : 1- $\lambda_0 = 0,85$; 2- $\lambda_0 = 1/\sqrt{2}$; 3- $\lambda_0 = 0,65$; 4- $\lambda_0 = 0$

Рис.4. Зависимость относительной поверхностной плотности атомов от расстояния λ , если λ_0 близко к $1/\sqrt{2}$: 1- $\lambda_0 = 0,87$; $\lambda_m = 0,80$; 2- $\lambda_0 = 0,84$; $\lambda_m = 0,64$; 3- $\lambda_0 = 0,78$; $\lambda_m = 0,54$

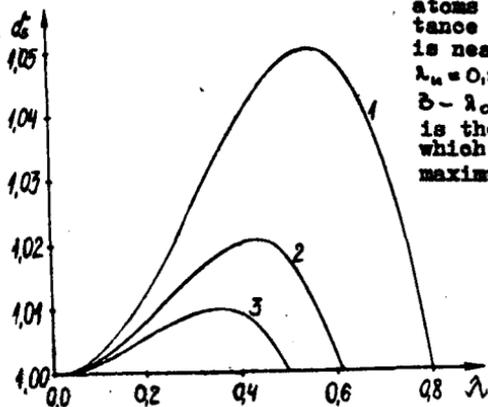


Fig.4. The dependence of the relative surface density of the atoms on the relative distance λ , if the value of λ_0 is near to $1/\sqrt{2}$: 1- $\lambda_0 = 0,87$; $\lambda_m = 0,80$; 2- $\lambda_0 = 0,84$; $\lambda_m = 0,64$; 3- $\lambda_0 = 0,78$; $\lambda_m = 0,54$. λ_m is the relative distance at which σ_s obtains the post-maximum value 1.

В действующих установках угол наклона источника близок к $\pi/6$. При таком угле наклона, согласно [5], однородность пленки с точностью до 1% можно обеспечить лишь до относительного расстояния $\lambda = 0,12$.

Поскольку время испарения зависит от точности регулировки периода вращения подложки и механизмов, открывающих и закрывающих источники, то представляет интерес, насколько распределение атомов будет отличаться от δ_{λ} , если $4t \neq 0$ и n невелико. Относительную поверхностную плотность атомов в этом случае можно оценить по формулам (6), (7) и (8).

Изучение величины δ как функции от угла ψ при определенном расстоянии λ от центра подложки, на основе формулы (6), показывает, что она имеет максимум в точке с начальными координатами $(\lambda, \pi-\mu)$ и минимум в точке с

Таблица I.

Разность максимальной и минимальной относительной поверхностной плотности атомов при $\lambda_0 = 0,78$ и $\lambda = 0,55$.

Tabl. 1

The difference between the maximum and minimum values of the relative surface density of atoms in the case $\lambda_0 = 0,78$ and $\lambda = 0,55$. n and μ are defined by following: the deposition cycle consists n complete rotations and the turn by angle 2μ (see formula (9)).

$n \backslash 2\mu$	0°	15°	60°	120°	180°	240°	300°
0	0	1,98	1,87	1,47	1,09	0,73	0,36
1	0	0,08	0,27	0,37	0,36	0,29	0,17
2	0	0,04	0,14	0,21	0,22	0,18	0,10
3	0	0,03	0,10	0,15	0,16	0,13	0,08
4	0	0,02	0,08	0,11	0,12	0,10	0,06
5	0	0,02	0,06	0,09	0,10	0,09	0,05
10	0	0,01	0,03	0,05	0,05	0,05	0,03

начальными координатами (λ , $-\mu$).

Численные расчеты величины δ сделаны для следующего набора параметров, представляющего интерес для практики:

$\lambda_0 = 0,78$ и $\lambda = 0,55$. Разность между максимальной и минимальной относительными плотностями представлена в таблице I, из которой вытекает, что однородность пленки увеличивается с увеличением числа целых поворотов подложки.

В заключение отметим, что изученная в данной работе установка вакуумного испарения позволяет при подходящем выборе параметров получить пленки с высокой степенью однородности на значительных расстояниях от центра вращающейся подложки.

Литература

1. Suntola T. Нувärinen J. Atomic Layer Epitaxy - Ann. Rev. Mat. Sci., 1985, vol. 15, p. 177-195.
2. Ржанов А.В., Стенин С.И. Молекулярная эпитаксия: Состояние вопроса, проблемы и перспективы развития. - В кн.: Рост полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск: Наука, 1984, с. 5-34.
3. Технология тонких пленок Под ред. Л.Майссела, Р. Гленга. - М.: Сов. радио, 1977, т.1. - 662 с.
4. Лембра Ю.Я., Сиймон Х.В. К теории вакуумного нанесения пленок на подложку из двух наклонных источников. - Учен.зап. Тартуск. ун-та, 1982, вып. 632, с. 112-121.
5. Лембра Ю.Я. К оценке неоднородности пленки в методе эпитаксии молекулярных пучков.- Поверхность, 1985, № 9, с. 81-85.

A VARIANT OF DEVICE FOR VACUUM DEPOSITION
IN THE ATOMIC LAYER EPITAXY METHOD

J. Lembra, H.Siimon

S u m m a r y

Vacuum deposition of films from small area cosine source, the surface of which is parallel to the planar substrate surface, is investigated for applications on the ALE method as well as the MBE method. It is assumed, that the substrate rotates around the axis perpendicular to the substrate surface, and the rotation axis is not directed towards the centre of the source (see Fig. 1). The dependence of the homogeneity of the growing film from the distance between the source and the substrate rotation axis and from the deposition time of one cycle is investigated.

The formula (6) to calculate the relative surface density of the atoms δ is derived. If the deposition time is integer of the substrate rotating period or more greater than this period, δ is described by the symmetric part δ_s (formula (7)). At that case high homogeneity can be obtained on relatively large areas, if the ratio of the source and the substrate distance to the distance between the centre of the source and the substrate rotating axis is near to $\sqrt{2}$. The dependence of δ_s on the relative distance λ is shown on figures 3 and 4.

If the deposition time of one cycle is not integer of the substrate rotation period and the number of complete rotations is not greater, the asymmetric part δ_a (formula (8)) of δ must be considered too on formula (6). As example the relative surface densities of atoms δ are calculated in case $\lambda_0 = 0,78$ and $\lambda = 0,55$. The difference of maximum and minimum values of δ is represented in Table 1.

**РАБОТЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В
ЛАБОРАТОРИИ ЭЛЕКТРОМИНЕСЦЕНЦИИ И
ПОЛУПРОВОДНИКОВ (ЛЭП) за 25 ЛЕТ**

Резане К.-С.К. // Уч. зап. Тарт. ун-та
- 1988. - Вып. 830.- с.6-18.

Работа посвящена 25-летию существования лаборатории электролюминесценции и полупроводников. Дается краткий обзор научных исследований, выполненных в лаборатории. Рассматриваются основные темы научно-исследовательской работы ЛЭР: Инфракрасное тушение электролюминесценции (ЭЛ), эквивалентная схема электролюминесцентного элемента (ЭЛЭ) и метрология электролюминесценции, изучение распределения поля в электролюминесцентном конденсаторе и поверхностного состояния люминофора, изучение деградации электролюминесценции, тонкопленочные электролюминесцентные экраны и виды образования тонких пленок, исследование свойств электролюминесцирующих материалов.

Библ. - 46 назв.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ДЕВОЗБУЖДЕНИЯ
МАРГАНЦЕВЫХ ЦЕНТРОВ НА ВОЛЬТ-ЯРКОСТНУЮ ХАРАКТЕРИСТИКУ
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИНДИКАТОРОВ
НА БАЗЕ $ZnS:Mn$

Басильченко В.П., Матизен Л.Л. // Уч. зап. Тарт. ун-та,
вып. 830. Тарту, с.19-29.

Исходя из предположения, что вольт-яркостная характеристика (ВЯХ) тонкопленочных электролюминесцентных индикаторов (ТЭЛИ) определяется в основном процессами переноса заряда через активный слой и возбуждения-девозбуждения марганцевых центров, проанализировано влияние каждого из них на ВЯХ. В первом приближении, яркость ТЭЛИ пропорциональна заряду, прошедшему через структуру, однако при больших плотностях возбуждения число возбужденных центров перестает быть пропорциональным прошедшему заряду. Это вызвано медленной релаксацией марганцевых центров по сравнению с временем возбуждения. В работе выведены формулы для расчета зависимости средней яркости от частоты и амплитуды возбуждающего напряжения. Расчетные данные согласуются с экспериментом в пределах точности измерений. Обсуждаются вопросы, связанные с измерением степени возбуждения марганцевых центров и кинетических характеристик ТЭЛИ. Выведена формула для расчета разгорания электролюминесценции. Рассчитана концентрация активных, т.е. способных возбуждаться горячими электронами марганцевых центров, которая составляет около 5% от введенного. Определен квантовый выход и поперечное сечение захвата для Mn^{2+} .

Илл. - 3. Библ. - 10 назв.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ Mn В
ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕЙ СТРУКТУРЕ
НА БАЗЕ ZnS

Васильченко В.П., Матизен Л.Д. //Уч.зап.Тарт.
ун-та, вып. 830. Тарту, с.30-36.

В работе предлагается простой способ оценки концентрации марганца в тонкопленочном электролюминесцентном индикаторе, основанный на анализе кинетики послесвечения. В отличие от известного метода, основанного на разложении кривой послесвечения на экспоненты, предлагается простая формула, выведенная из анализа волн яркости при высокой частоте возбуждения (когда имеет место их наложение) и позволяющая легко определять весовые коэффициенты быстрой и медленной компонент по отношению к переменной составляющей свечения к его амплитудному значению. Концентрация марганца оценивается по соотношению весовых коэффициентов.

Илл. - 2, Библ. - 4 назв.

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛЕНОЧНЫХ
СТРУКТУР РАБОТАЮЩИХ
НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ. А.Н.Горбань, А.П.Доб-
рун, М.В. Фок./Учен. зап. Тартуск. ун-та,
вып. 830. Тарту. 1988, с.37-60 .

По данным о плотности тока j и крутизне $n_T = \frac{d \ln j}{d \ln U}$ вольт-амперной характеристики структур постоянного тока Cu_xS - ZnS : Cu , Mn , $Cl-Al$ вычислены напряженность поля в барьере, концентрация нескомпенсированных доноров, крутизна $n_B = \frac{d \ln B}{d \ln U}$ вольт-яркостной характеристики и предельная величина квантового выхода электролюминесценции η . Расчет основан на предположении, что свечение Mn центров возникает при рекомбинации электронов, туннелировавших из Cu_xS и дырок, возникших в результате ионизации решетки электронами, ускоренными в электрическом поле объемного заряда после туннелирования. При этом n_B и η получены с учетом разрыва в зоне проводимости ZnS , отстоящего от дна зоны примерно на 2 эВ. Найденное теоретически соотношение $1,2 \leq \frac{n_B}{n_T} \leq 2,2$ подтверждается на опыте.

О ДВУХ ВИДАХ СТАРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ. Л.Д. Матисен, К.-С.К. Ребане // Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 830 . Тарту, 1988, с. 61-68 .

В работе проведено изучение старения при различных напряжениях, на прессованных и не прессованных люминофорах. Изложенные результаты демонстрируют два различных вида старения, которые проявляются или при рабочих напряжениях, или при напряжениях ниже порогового. Предположено, что медленное старение при низких напряжениях определяется электрохимическим механизмом.

Илл.- 3. Библ.- 7 назв.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ
СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ.Я.Д. Лебедев, М.В. Фок, М.Д. Шагалов.//
Учен. зап. Тартуск. ун-та, вып. 830.
Тарту, 1988, с. 69-82.

Совместное легирование цинком и кислородом полупроводящего слоя структуры из нитрида галлия сопровождается появлением поляризованной до ~60 % электролюминесценции в области 2,6 эВ. Она возникает при напряжениях (3,5-4) В и исключительно при одной полярности. Поскольку легирование GaN акцепторной примесью позволяет получить только i-слой, то рассмотрение механизмов возбуждения электролюминесценции ограничивается ударным, а для структур с поляризованным излучением предполагается характерным лишь образование нового типа центра люминесценции. Однако малая величина напряжения, создающая в структурах поля $\sim 4 \cdot 10^4$ В/см, свидетельствует о том, что электроны, вызывающие электролюминесценцию, практически не теряют энергию, что не свойственно ударному механизму. Привлечение инжекционного механизма вызывает трудности из-за отсутствия эффекта выпрямления.

Исследования фотоэдс и фотопроводимости были проведены с целью выяснения механизма электролюминесценции. Они позволили выявить существование в структурах двух каналов протекания тока. Один из них представляет собой диодную цепь с потенциальным барьером в ~3 эВ. Этот канал проводимости ответствен за однополярную поляризованную электролюминесценцию. Из кинетики фотоэдс и измерений на постоянном токе следует, что, несмотря на разброс, отношение сопротивлений диодной и шунтирующей цепей составляет 8-10. Этого оказалось достаточно, чтобы вольт-амперная характеристика была симметрична.

Большое значение высоты потенциального барьера предполагает, что GaN может быть p-типа проводимости. Анализ особенностей роста и легирования GaN не противоречит этому предположению.

Илл. - 6. Библ. - 12

**О РЕАЛЬНОСТИ ИНЖЕКЦИОННОГО МЕХАНИЗМА
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СТРУКТУРАХ ИЗ
GaN : (Zn-O). Я.Д. Лебедев, М.В.Фок,
М.Д. Шагалов /Учен. зап. Тартуск. ун-та,
вып. 830. Тарту, 1988, с. 83-92.**

Ранее проведённые исследования фотоэлектрических свойств структур из GaN : (Zn-O) указали на существование в них двух каналов протекания тока. Один из них представляет собой диодную цепь с потенциальным барьером в ~ 3 эВ . Столь большое значение высоты барьера указывает на возможность существования GaN p- типа. Для проверки полученных результатов были проведены измерения знака термоэдс и эксперименты по визуализации несимметричности распределения электрического поля по поверхности структур. Приведенные результаты подтверждают реальность существования нитрида галлия p-типа проводимости только в виде включений.

Для ударного механизма зависимость к.п.д. электролюминесценции от напряжения $\eta (U)$ имеет колоколообразный вид. Для структур из GaN : (Zn-O) это послужило достаточным условием для утверждений об ударном механизме. В работе показано, что инжекционный светодиод, включённый в схему замещения GaN : (Zn-O) структуры, демонстрирует зависимость $\eta (U)$, характерную для ударного механизма.

Проведена оценка эффективности излучательных процессов с участием кислородно-цинкового комплекса, которая показала, что к.п.д. электролюминесценции достигает 12%. Столь большое значение к.п.д. обусловлено инжекционным механизмом и отсутствием температурного тушения люминесценции вплоть до 310 К.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ
ДИОДОВ НА ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ
КАРБИДА КРЕМНИЯ. Власкина С.И., Кады-
ров М.А., Родионов В.Е., Шамуратов Х.А.
// Уч.зап. Тарт. ун-та, вып. 830. Тарту,
1988, с. 93-97.

Рассматривается процесс роста пленок карбида кремния на кремниевых подложках различной ориентации путем термического разложения метилтрихлорсилана в поток водорода. Исследование совершенства структуры проводилось методами электронографии и растровой электронной микроскопии. Кристалличность осажденной пленки зависела от температуры осаждения и толщины пленки. На указанных пленках были созданы светодиоды на основе барьера Шоттки (Au-SiC-Si) с максимумом люминесценции $h\nu = 3.1 \text{ eV}$.

Илл. - 3. Библ. - 2.

УДК 535.376.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИЗЛУЧАТЕЛИ ПОСТОЯННОГО
ПОЛЯ НА ОСНОВЕ CaS-Ce . Т.П. Лехто, К.В.
Реало, А.Л. Теммо, Т.В. Пузенко // Учен. зап.
Тартуск. ун-та, вып. 830 . Тарту, 198 , с. 98-105.

Разработана методика синтеза порошкового электролюминофора постоянного поля CaS-Ce . Рассмотрены основные характеристики опытных конденсаторов, изготовленных на основе этого люминофора, такие как кривая старения, вольт-яркостная вольт-амперная характеристики, а также спектр и временная кинетика свечения при электровозбуждении.

Илл. - 4. Библ. - 8 назв.

УДК 548.4

F^+ -ЦЕНТРЫ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ОКИСИ ЦИНКА
К.Э. Тарклеа, А.Э.-Р. Отс./Уч.зап. Тартуск.
ун-та, вып. 830. С. 106-118.

В работе рассмотрены некоторые дискуссионные вопросы по центрам окраски окиси цинка. Проанализирована модель междоузельного кислорода как альтернативная интерпретация спектра ЭПР F^+ -центра. Приведен ряд аргументов в пользу F^+ -центра. Показано, что ν -полоса поглощения монокристаллов ZnO нефоточувствительна в интервале температур $4 + 3000$ К. Поэтому она не может быть приписана фоточувствительным F^+ -центрам. Предложена модель, согласно которой ν -полоса соответствует электронным переходам из валентной зоны в донорную зону междоузельного цинка.

Илл. - 2. Библ. - 22 назв.

О ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО
ТЕМПОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

И.И. Кромосов.// Уч. зап. Тарт. ун-та,
вып. 830. Тарту, 1987, с. 119-125.

Описывается технология изготовления тонкопленочного термопреобразователя (ТП), который может использоваться в вольтметре среднеквадратического значения переменного напряжения. ТП изготавливается на подложке из слюды методами термовакуумного испарения и ВЧ распыления, для формирования рисунка используются ферромагнитные прецизионные маски с магнитным держателем. Делается вывод о применимости разработанной технологии для совершенствования ТП путем конструктивно-топологических схемных решений и реализуемости в серийном производстве.

Илл. - 2. Библ. - 7 назв.

К ТЕОРИИ ВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНКИ НА
БРАЩАЮЩИЙСЯ ЦИЛИНДР ИЗ АСИММЕТРИЧНО
РАСПОЛОЖЕННОГО ИСТОЧНИКА. Лембра В.Я.,
Кальклайд У.Э. // Уч. зап. Тарт. ун-та,
вып. .830. Тарту, 198 ... , с. 126.- 134 .

Изучается теория вакуумного нанесения пленки на вращающийся цилиндр из косинусного источника в форме узкой ленты, расположенной вне цилиндра. Нормаль, восстановленная в произвольной точке средней линии ленты касается соответствующей окружности цилиндра. Выведены формулы для вычисления поверхностной плотности массы на цилиндре. Численный пример приведен для бесконечно длинной узкой ленты.

Илл. - 3. Табл.-1. Библ. - 6 назв.

ОБ ОДНОЙ РАЗНОВИДНОСТИ УСТАНОВКИ ВАКУУМНОГО ИСПАРЕНИЯ В МЕТОДЕ ПОСЛОЙНОЙ АТОМНОЙ ЭПИТАКСИИ.

Лембра Д.Я., Сиймон Х.В. // Уч. зап. Тартуск. ун-та, вып. 830. Тарту, 1987, с.135-144.

В связи с приложениями в методах послойной атомной эпитаксии, а также эпитаксии молекулярных пучков, изучается вакуумное нанесение пленки из косинусного источника, поверхность которого параллельна поверхности плоской подложки. Предполагается, что подложка вращается вокруг оси, перпендикулярной её поверхности, причем ось вращения не направлена в центр источника. Вычисления проведены для источника с малой площадью.

Получена формула для вычисления относительной поверхностной плотности атомов, которая выражается в виде суммы симметричной и асимметричной частей. Если время испарения равно целому кратному периоду вращения подложки или значительно превышает его, то относительная плотность определяется симметричной частью. В этом случае высокую степень однородности пленки до значительных расстояний от центра подложки можно обеспечить при условии, что отношение расстояния источника от подложки к расстоянию центра источника от оси вращения подложки близко $\sqrt{2}$.

Асимметричная часть, учитывающая отклонение времени испарения от целого кратного периода обращения подложки, изучена в случае конкретного набора геометрических параметров, представляющего интерес для практики. Выяснилось, что при увеличении числа полных поворотов подложки вклад асимметричной части быстро уменьшается.

Илл.-4. Библ. - 5 назв.

Ученые записки Тартуского государственного университета.
Выпуск 830.
МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА СВЕТЯЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУРА
СУЛЬФИДОВ ЦИНКА И КАЛЬЦИЯ.
Труды по электролюминесценции. ХУІ.
На русском языке.
Резюме на английском языке.
Тартуский государственный университет.
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Линкосаали, 18.
Ответственный редактор Т. Битова.
Корректоры И. Кюльмод, А. Дуйтас.
Подписано к печати 11.10.1988.
МБ 02877.
Формат 60x90/16.
Бумага писчая.
Машинопись. Фотапринт.
Учетно-издательских листов 9,43. Печатных листов 10,75.
Тираж 450.
Заказ № 671.
Цена 1 руб. 90 коп.
Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.