

## ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

М. В. Фок

Люминесценцией, как известно, называется избыток над тепловым излучением тела, если он обладает длительностью, значительно превышающей период световых колебаний. Первая половина этого определения, предложенная Видеманом, отделяет люминесценцию от равновесного теплового излучения, а вторая, введенная Вавиловым, — от различных видов рассеяния, а также от вынужденного излучения и излучения Вавилова — Черенкова. Из самого определения ясно, что понятие люминесценции относится не к отдельным излучающим атомам или молекулам, а к их совокупностям — телам, поскольку элементарные акты возбуждения молекул и испускания квантов света в случае теплового излучения и люминесценции могут быть совершенно одинаковыми. Разница состоит лишь в относительном числе тех или иных энергетических переходов, по которым, собственно, и определяют температуру тела. Разумеется, все эти рассуждения справедливы лишь для тел, имеющих определенную температуру. Если же распределение энергии по степеням свободы не является максвелл-большцмановским, то и говорить о температурном излучении или люминесценции не имеет смысла.

Величина отклонения от теплового излучения определяется процессами передачи энергии внутри светящегося тела от места ее поглощения к излучающим центрам. Поэтому при изучении люминесценции нельзя ограничиться рассмотрением переходов, приводящих к испусканию света, а необходимо исследовать весь процесс в целом, начиная с момента поглощения энергии. Изучение люминесценции позволяет не только выяснить строение тех образований, которые ответственны за излучение, но также и исследовать, каким образом энергия передается по люминесцирующему телу и как она запасается в нем. Так были открыты, например, резонансная миграция энергии от одного осциллятора к другому, а также электронные ловушки в твердом теле.

В зависимости от того, в каком виде энергия подводится к люминесцирующему телу, различают фото-, катодо-, рентгено-, электро- и т. д. люминесценции.

Электролюминесценцией называется люминесценция, при которой светящееся тело черпает энергию из электрического поля. Очевидно, что электрическое поле может отдавать свою энергию только тогда, когда в нем происходит движение зарядов. Поэтому электролюминесценция тесно связана с различными видами электрического разряда и пробоя. С другой стороны, необходимо, чтобы тело могло превращать поглощенную им энергию в излучение. Поскольку испускание квантов излучения есть последний этап всякой люминесценции, можно думать, что между способностями фото-, катодо-, рентгено- и электролюминесцировать должна существовать связь. Эту связь можно усмотреть в том, что люминофоры на

основе сернистого цинка являются не только самыми яркими электролюминофорами, но и прекрасно люминесцируют при других видах возбуждения. Однако связь эта не вполне однозначна; так, например, хорошо фотолюминесцирующий порошок сернистого цинка может плохо электролюминесцировать и наоборот.

В течение длительного времени была известна только электролюминесценция газообразных тел — свечение газового разряда. В двадцатых годах советский ученый О. В. Лосев<sup>1</sup> обнаружил свечение карбида кремния около выпрямляющего контакта, однако на его работы было обращено очень мало внимания. В тридцатых годах Дестрио<sup>2</sup> во Франции обнаружил свечение активированного медью сернистого цинка, размешанного в жидком диэлектрике и помещенного между обкладками конденсатора, к которым было приложено переменное электрическое напряжение. Его работы тоже долгое время оставались без внимания. Это в значительной степени объясняется тем, что приготовленные им люминофоры светились слабо. Долгое время не было ясно, не является ли это свечение фотолюминесценцией, возбуждаемой ультрафиолетовым светом коронного разряда, возникающего при приложении напряжения. В сороковых годах число работ, опровергающих существование эффекта Дестрио, было сравнимо с числом работ, доказывающих его существование. Только в пятидесятых годах, когда удалось синтезировать достаточно яркие электролюминофоры, сомнения в существовании самого явления отпали, появилась возможность его практического применения, и изучение электролюминесценции кристаллических веществ пошло в быстром темпе.

Вообще говоря, под действием электрического поля могут светиться и жидкости, хотя это явление до сих пор с достоверностью не установлено.

В дальнейшем мы будем рассматривать только электролюминесценцию кристаллических веществ.

При рассмотрении механизма электролюминесценции кристаллов возникает три основных вопроса:

1. Откуда берутся свободные заряды, которые ускоряются в электрическом поле?
2. Каким образом и где эти заряды черпают энергию из электрического поля и передают ее центрам люминесценции?
3. Где и в какой момент происходит и чем регулируется высвечивание получивших эту энергию центров люминесценции?

Ответы на них в каждом конкретном случае могут быть различны.

Для разрешения этих вопросов необходимо использовать теорию полупроводников и теорию твердого тела вообще. Но в то же время само исследование электролюминесценции представляет собой новый метод исследования электрического разряда и предрибойного состояния в кристаллах. Особенностью электролюминесцентного метода является то, что по яркости свечения мы можем непосредственно следить за числом актов рекомбинации носителей заряда на центрах определенного сорта. Если в кристалле имеется несколько сортов центров рекомбинации, то можно следить за рекомбинацией на центрах каждого сорта в отдельности, так как они дают излучение различного спектрального состава. В ряде случаев оказывается возможным и пространственное определение места, где происходит рекомбинация. В настоящее время известно много кристаллических веществ, способных электролюминесцировать. К ним относятся  $\text{SiC}^{1,3,4}$ ,  $\text{Ge}^5$ ,  $\text{Si}^6$ ,  $\text{ZnO}^7$ ,  $\text{CdS}^8$ ,  $\text{AlN}^9$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{10}$ , алмаз и другие.

Для наблюдения электролюминесценции обычно идут одним из двух путей, предложенных в свое время Лосевым (рис. 1) и Дестрио (рис. 2)

Мы рассмотрим сперва свечение при непосредственном контакте с электродами. При возбуждении электролюминесценции таким способом было

обнаружено<sup>11</sup>, что в кристалле с переходом  $p - n$  при прохождении тока в прямом направлении свет исходит именно из области перехода\*). В данном случае электроны и дырки движутся навстречу друг другу и проникают через переход  $p - n$ . Таким образом, дырки оказываются в области, где основными свободными носителями заряда являются электроны, а электроны — в области, где основными носителями являются дырки. Такой процесс называется «впрыскиванием» (инжекцией) неосновных носителей (заряда). Неосновные носители заряда рекомбинируют с основными вблизи перехода  $p - n$ , по обе стороны от него. Спектр возникающего при этом свечения оказывается довольно сложным и различным для разных образцов<sup>12</sup>. По-видимому, это связано с тем, что здесь происходит как

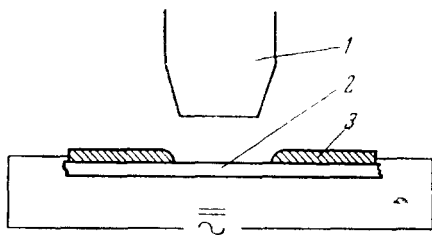


Рис. 1. Возбуждение электролюминесценции при непосредственном контакте с электродами:

1 — приемник излучения, 2 — кристалл, 3 — электроды

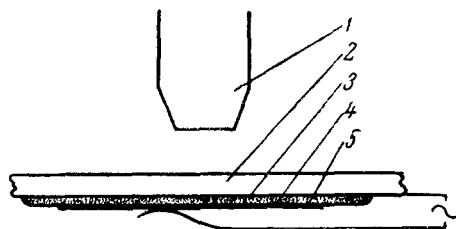


Рис. 2. Возбуждение электролюминесценции без непосредственного контакта с электродами:

1 — приемник излучения, 2 — стекло, 3 — прозрачный проводящий слой на стекле, 4 — слой электролюминофора в диэлектрике, 5 — второй электрод.

непосредственная рекомбинация свободных электронов и дырок, так и рекомбинация на различных центрах рекомбинации — примесях, вакансиях и других дефектах кристаллической решетки. Все эти центры могут в различных случаях присутствовать в разных концентрациях, причем каждый из них имеет свой спектр излучения.

При включении электрического поля в заперном направлении тоже может наблюдаться электролюминесценция германия. Однако в этом случае свечение возникает только при некоторой достаточно большой напряженности, близкой к пробивной. При таком включении электроны и дырки в области перехода  $p - n$  движутся в противоположных направлениях друг от друга, оставляя после себя пространственный заряд как раз вблизи перехода  $p - n$ , причем с одной стороны образуется положительный, а с другой — отрицательный заряды. Образование такого двойного слоя приводит к сосредоточению поля в переходе  $p - n$ . Когда величина этого поля достигает определенного значения, начинается ударная ионизация. Это значит, что некоторые из электронов, возникающих благодаря тепловым флуктуациям в области сильного поля, разгоняются и приобретают такую энергию, что при столкновении с атомами решетки или активатора они выбивают новые электроны. Свечение получается при рекомбинации возникающих таким образом дырок со свободными электронами. Спектр свечения в этом случае несколько отличается от спектра при прохождении тока в прямом направлении. Это отличие обусловлено, по-видимому, тем, что в рекомбинацию вступают более высокоэнергетические электроны и дырки<sup>13</sup>, а также эффектом Штарка в центрах люминесцен-

\*) Переходом  $p - n$  называется граница между частями кристалла с преобладающей электронной (область  $n$ ) и дырочной (область  $p$ ) проводимостями. Он обладает малым сопротивлением при прохождении тока в одном («прямом») направлении и большим — при прохождении в обратном («заперном») направлении.

ции<sup>44</sup>. Подобным механизмом электролюминесценции обладают, например, Ge и Si (инфракрасное свечение) и SiC (видимое свечение).

Электролюминесценция может возникать также, если выпрямляющий переход находится не внутри кристалла, а в месте контакта с электродами. Тогда неосновные носители заряда впрыскиваются не из одной половины кристалла в другую, а из материала электрода. Свечение в этом случае наблюдается вблизи электрода.

Электролюминесценция может возникать и без участия выпрямляющего перехода. Это наблюдалось на кристаллах сернистого кадмия<sup>8</sup>. При некотором достаточно большом напряжении ток через кристалл начинает очень быстро возрастать с ростом напряжения. Процесс этот обратим, и ток можно поддерживать в течение длительного времени на любом уровне при помощи ограничивающего сопротивления. Свечение сосредоточено между электродами в отдельных маленьких областях, перемещающихся по кристаллу. Кристалл при этом заметно нагревается, а весь процесс, по-видимому, аналогичен дуговому разряду в газе: повышенная проводимость поддерживается за счет нагревания и система имеет падающую характеристику ток — напряжение.

В рассмотренных нами до сих пор случаях электролюминесценция возникает при сквозном прохождении тока через кристалл. Изучение электролюминесценции в этих условиях наиболее перспективно в отношении теории твердого тела, так как здесь можно одновременно изучать все электрические и оптические характеристики. Однако в настоящее время наиболее быстро развивается исследование электролюминесценции при возбуждении по способу Дестрио, аналогичному безэлектродному разряду в газах. Это связано, по-видимому, с тем, что из порошка, размешанного в диэлектрике, можно получить яркие и равномерно светящиеся источники света. Основная масса работ в этой области посвящена изучению сернистого цинка, активированного медью и другими активаторами.

Особенностью электролюминесценции без непосредственного контакта с электродами является то, что она представляет собой саморегулирующийся процесс. Это значит, что поглощение энергии в электролюминофоре определяется не столько мощностью источника этой энергии, сколько процессами в самом электролюминофоре. В то время как в фото-, катодо-, рентгено- и т. п. люминесценции величина энергии, поглощаемой в люминофоре, определяется мощностью источника в значительной степени независимо от свойств люминофора, здесь все определяется движением зарядов в самом люминофоре. Если, например, в области сильного поля нет свободных зарядов, то люминофор просто не будет поглощать подводимой к нему энергии. В то же время количество свободных зарядов определяется состоянием возбуждения люминофора, которое в свою очередь определяется поглощением энергии.

Очевидно, что при электролюминесценции изолированных кристалликов электроны могут двигаться только в пределах одной крупинки электролюминофора. Поэтому на сторонах крупинки, обращенных к электродам, возникают заряды противоположных знаков, которые создают поле, обратное действующему внешнему полю. В результате наблюдение приходится вести в переменном электрическом поле и стационарного состояния в строгом смысле слова достигнуть невозможно. Даже если средняя яркость и остается постоянной, мгновенное ее значение пульсирует в некоторых пределах с частотой, равной удвоенной частоте приложенного напряжения. На рис. 3 схематически изображены типичные осциллограммы яркости — «волны яркости», как их обычно называют. Видно, что яркость никогда не падает до нуля. Величина этой постоянной составляющей увеличивается с ростом частоты приложенного поля. Разные фосфоры имеют

несколько отличные волны яркости, однако почти всегда за полупериод наблюдается два максимума яркости — один большой (главный), другой много меньший (дополнительный). Положение второго на волне яркости сильно зависит от температуры и частоты. Средняя яркость электролюминесценции быстро растет с ростом приложенного напряжения, приближенно по закону  $B = B_0 \exp\left(-\frac{b}{V\sqrt{V}}\right)$ , где  $B$  — яркость,  $B_0$  и  $b$  — постоянные,  $V$  — напряжение. При высоких напряжениях иногда оказывается более точной формула, где вместо  $V\sqrt{V}$  стоит просто  $V$ . Рост яркости с частотой приблизительно линеен до 5–10 кГц, а при больших частотах он замедляется. Если люминофор содержит два сорта центров люминесценции, то и волны яркости, и зависимость средней яркости от напряжения, и частоты для этих центров оказываются несколько различными.

Механизм электролюминесценции в переменном поле, по-видимому, может быть в основных чертах таким же, как и в постоянном. Это означает лишь, что, в принципе, ответы на поставленные в начале статьи вопросы могут быть такими же, как и в случае непосредственного контакта с электродами. Однако, как мы уже отметили, в каждом конкретном случае отвечать на них приходится заново.

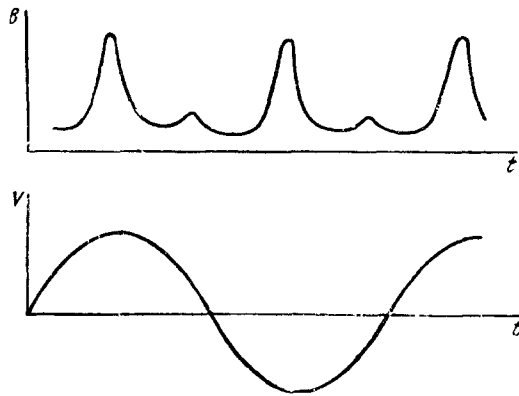


Рис. 3. Осциллограммы яркости электролюминесценции  $B$  и возбуждающего напряжения  $V$ .

В Физическом институте АН СССР им. П. Н. Лебедева исследования электролюминесценции сернистого цинка уже в течение пяти лет ведутся в лаборатории люминесценции им. С. И. Вавилова под руководством В. В. Антонова-Романовского. За это время Т. И. Вознесенской, Р. М. Медведевой, Е. И. Панасюк и З. А. Трапезниковой был синтезирован целый ряд цинкосульфидных электролюминофоров, как порошкообразных, так и в виде отдельных кристаллов. Исследования, проведенные на этих электролюминофорах, позволили нам выяснить многие особенности механизма их электролюминесценции.

Прежде всего возник вопрос о центрах электролюминесценции. Согласно принятой сейчас точке зрения центры, испускающие свет при фотолюминесценции, распределены более или менее равномерно по объему кристаллофосфора и не связаны с крупными нарушениями кристаллической решетки — внутренними трещинами, дислокациями и т. п. Заранее не было ясно, можно ли сказать то же самое и о центрах электролюминесценции, поскольку все эти особые места, а также просто внешняя поверхность кристалла могут оказаться благоприятными для разгона электронов хотя бы потому, что на них может сконцентрироваться электрическое поле. Для выяснения этого вопроса В. Е. Орановский и З. А. Трапезникова<sup>15</sup> исследовали электролюминофор  $ZnS-Cu, Nd$ . Как известно, трехвалентные ионы редкоземельных элементов, введенные в кристаллофосфор в качестве активатора, дают линейчатый спектр свечения, причем относительная интенсивность и положение линий сильно зависят от структуры ближайшего окружения иона активатора. Сравнение спектров электро- и фотолюминесценций этого люминофора показало, что положение

и относительная интенсивность линий неодима не зависят от вида возбуждения, а следовательно, основная масса центров, участвующих в электролюминесценции, расположена в ненарушенной части кристалла.

Далее, было исследовано распределение электрического поля в кристалликах. Согласно оценке, проведенной многими авторами. средней напряженности поля, приложенного к электролюминофору, недостаточно, чтобы электроны могли приобрести энергию в несколько эв. необходимую для ионизации или хотя бы для возбуждения центров люминесценции. С другой стороны, как известно, наличие пространственного заряда приводит к неравномерности распределения поля по кристаллу. В области пространственного заряда поле пропорционально  $\sqrt{V}$ , а вне этой области оно практически равно нулю. При больших напряжениях область пространственного заряда должна распространиться на весь кристаллик и тогда величина поля, действующего внутри него, станет пропорциональной первой степени приложенного напряжения. С этим, по-видимому, и связано отмеченное выше изменение зависимости средней яркости электролюминесценции от приложенного напряжения В. С. Трофимов<sup>16</sup> исследовал ее для слоя электролюминофора ZnS-Cu толщиной в один кристаллик. В этом случае можно считать, что все подводимое напряжение действительно приложено к кристаллам электролюминофора. Трофимов нашел, что напряженность поля, при которой пространственный заряд распространяется по всему кристаллу, составляет около  $1,4 \cdot 10^5$  в/см. Заметная электролюминесценция наблюдается при средней напряженности, на порядок меньшей. Это значит, что обычно область пространственного заряда составляет несколько десятых от объема всего кристаллика. Эта область может быть расположена вблизи перехода  $p - n$ , если он имеется, или, вероятнее всего, на краю кристаллика. Размеры этой области приблизительно пропорциональны корню квадратному из концентрации доноров, так что для разных электролюминофоров они могут различаться в пределах примерно одного порядка.

В. Е. Орановский и З. А. Трапезникова<sup>15</sup>, исследуя люминофор ZnS-Cu, Er, Mn, нашли, что соотношение между полосой марганца и линиями эрбия в спектре его люминесценции зависит от плотности возбуждения. Подбрав интенсивности фото- и электровозбуждений такими, чтобы для фото- и электролюминесценций это соотношение было одинаковым, они нашли, что в этих условиях при электровозбуждении люминофор светит в 14 раз слабее, чем при фотовозбуждении. Поскольку средняя плотность возбуждения при этих условиях одинакова, это означает, что эффективный светящийся объем при электролюминесценции составляет около 7% от всего объема кристалла. Область пространственного заряда должна быть в несколько раз большей, поскольку электроны разгоняются и ионизуют центры люминесценции только в той ее части, где поле достаточно велико. Поэтому можно сказать, что этот результат хорошо согласуется с данными Трофимова.

Оценка светящегося объема имеет, конечно, приближенный характер. На самом деле ярко светящаяся часть кристаллика еще меньше. Дело в том, что слабое свечение возникает также и в той части кристаллика, где нет поля и быстрых электронов, способных ионизовать кристаллическую решетку или центры люминесценции. Возбуждение проникает в эту область благодаря диффузии из области высокого поля дырок, возникающих при ионизации кристаллической решетки или благодаря тепловому освобождению их с ионизованных центров люминесценции. Свечение в этой области создает постоянную составляющую на волне яркости, так как оно в меньшей степени зависит от фазы приложенного поля. Переменная же составляющая возникает в области, где в течение

одного полупериода приложенного напряжения бывают пространственный заряд и сильное поле и благодаря этому имеется большая концентрация ионизованных центров. К рассмотрению переменной составляющей мы еще вернемся.

А. Н. Георгобиани и М. В. Фок<sup>17</sup>, исследуя люминофор  $ZnS-Cu, Al$ , нашли, что после включения возбуждения амплитуда переменной составляющей устанавливается за первые несколько периодов напряжения, а постоянная составляющая — раз в 10 медленнее. Очевидно, что для установления постоянной составляющей необходимо, чтобы дырки в достаточном количестве продиффундировали из области, где они образуются, в остальную часть кристалла, а этот процесс требует значительного времени. Авторы нашли также, что инфракрасный свет тушит постоянную составляющую и практически не действует на переменную. Это также легко объяснить с указанной точки зрения, поскольку известно, что тушащее действие инфракрасного света возрастает с уменьшением концентрации ионизованных центров, а постоянная составляющая возникает в области, где эта концентрация мала. На существование свечения во всем объеме кристалликов указывает и такой факт, обнаруженный Е. Е. Букке, Л. А. Винокуровым и М. В. Фоком<sup>18</sup>. Они исследовали затухание люминесценции  $ZnS-Cu, Al$ , подобрав интенсивности электро- и фотовозбуждений такими, чтобы во время возбуждения средние яркости фото- и электролюминесценций были бы одинаковыми. Оказалось, что сразу после выключения возбуждения яркость электролюминесценции спадает значительно быстрее яркости фотолюминесценции. Однако в дальнейшем спад яркости электролюминесценции замедляется и становится даже медленнее спада фотолюминесценции. В конце концов кривые затухания сливаются. Как известно, на далеких стадиях послесвечения яркость люминофора не зависит от интенсивности возбуждения. Поэтому совпадение яркостей на далеких стадиях указывает на равенство светящихся объемов, а следовательно, и на то, что при электровозбуждении ионизованные центры были в заметной концентрации распределены по всему объему.

Рассмотрим теперь переменную составляющую яркости. Она возникает, по-видимому, в тот полупериод, когда в области с большой концентрацией ионизованных центров нет поля и в нее возвращаются электроны с другого конца кристалла. Раньше всех возвращаются свободные электроны. Однако их вклад в свечение незначителен, поскольку их общее количество мало. Потом возвращаются электроны, попавшие в электронные ловушки. Скорость их возвращения определяется вероятностью теплового освобождения из ловушек и поэтому сильно зависит от температуры. По данным ряда авторов<sup>19,20</sup>, при возвращении этих электронов возникает дополнительный максимум в волнах яркости. Георгобиани и Фок<sup>21</sup> исследовали механизм образования главного максимума волн яркости. Они нашли, что при достаточно большой амплитуде приложенного напряжения положение главного максимума определяется моментом, когда напряжение достигает определенной критической величины. Дальнейший рост напряжения сопровождается уже падением яркости. Прекращение роста яркости, очевидно, связано с иссяканием источника электронов, вступающую в рекомбинацию с ионизованными центрами, поскольку повышение напряжения не может уменьшить количество ионизованных центров. Величина критического напряжения растет с температурой вплоть до  $240^\circ K$ , а затем снова падает. Исследуя более подробно эту зависимость, Георгобиани и Фок пришли к выводу, что главный максимум обусловлен возвращением электронов, находящихся в глубоких ловушках в области сильного поля и освобождаемых оттуда под действием этого поля. При высокой температуре (выше  $240^\circ K$ ) освобождение происходит

благодаря туннельному эффекту, а при низкой — благодаря ударной ионизации ловушек. Было установлено также, что глубина этих электронных ловушек составляет около  $0,71 \text{ эв}$ , а величина оптических фононов, столкновения с которыми мешают разгону электронов, равна  $0,038 \text{ эв}$ . Эти данные согласуются с результатами, полученными из иных соображений.

Вернемся теперь к средней (за период) яркости электролюминесценции. Букке, Винокуров и Фок<sup>22</sup> показали, что, помимо величины приложенного внешнего электрического поля, яркость электролюминесценции определяется количеством электронов, способных участвовать в процессе электролюминесценции. Так, после включения возбуждения средняя яркость электролюминесценции устанавливается значительно быстрее, если электролюминофор был предварительно возбужден электрическим полем или ультрафиолетовым светом. Из этих опытов было найдено, что каждый запасенный электрон, прежде чем исчезнуть в результате рекомбинации, порождает новый электрон и этот процесс может повторяться десятки раз. Это приводит к тому, что увеличение запаса локализованных электронов вызывает повышение яркости электролюминесценции. При низкой температуре ( $80^\circ \text{K}$ ) некоторые электролюминофоры запасают столько локализованных электронов, что они начинают мешать свободным электронам разгоняться до энергий, достаточных для ионизации центров люминесценции. В этом случае после включения возбуждения средняя яркость электролюминесценции быстро увеличивается, достигает максимума и уже через несколько секунд начинает падать. Стационарное значение средней яркости оказывается на  $10\text{--}20\%$  ниже максимального. Освещение инфракрасным светом уменьшает количество запасенных электронов и приводит к повышению яркости электролюминесценции. В то же время после освещения ультрафиолетовым светом количество локализованных электронов оказывается увеличенным. Это приводит к длительному снижению яркости электролюминесценции.

Яркость люминесценции при одновременном действии фото- и электровозбуждений практически никогда не равна сумме яркостей фото- и электролюминесценций, взятых в отдельности, а всегда либо больше (положительная неаддитивность), либо меньше (отрицательная неаддитивность) этой суммы. Как показали опыты Винокурова и Фока<sup>23</sup>, увеличивая приложенное напряжение, можно перейти от отрицательной неаддитивности к положительной. Увеличение интенсивности фотовозбуждения не всегда приводит к такому же результату. У некоторых люминофоров, наоборот, при небольшой интенсивности фотовозбуждения наблюдается положительная неаддитивность, а при большой — отрицательная. Те же авторы совместно с Антоновым-Романовским<sup>24,23</sup> предложили качественное объяснение этих явлений, учитывающее не только влияние запаса электронов на электролюминесценцию, но и влияние электрического поля на фотолюминесценцию. Однако мы не будем на этом останавливаться.

Описанные явления наглядно показывают, что электролюминесценция действительно является саморегулирующимся процессом и что эта регуляция осуществляется посредством изменения количества электронов, участвующих в электролюминесценции. Все эти опыты наводят на мысль, что резкое повышение яркости при увеличении приложенного напряжения связано не столько с улучшением условий для разгона электронов, сколько с увеличением количества самих электронов, принимающих участие в разгоне. Такое увеличение может происходить как за счет увеличения количества ионизованных центров свечения, или доноров, так и за счет вытягивания электрическим полем электронов из слоя  $\text{Cu}_2\text{S}$ , который обычно находится на поверхности кристалликов электролюминофора  $\text{ZnS-Cu}$ .



Вопрос о том, что определяет яркость электролюминесценции — условия разгона электронов или их количество — имеет большое практическое значение. Дело в том, что в настоящее время электролюминофоры обладают малым энергетическим выходом свечения: почти вся поглощаемая энергия превращается в тепло и лишь небольшая часть ее — в свет. До сих пор неизвестно, является ли это неотъемлемым свойством электролюминесцирующих кристаллов или можно приготовить электролюминофоры с большим выходом. Если справедливо первое предположение, то энергетический выход не может быть большим. В этом случае энергию электрического поля поглощает много электронов, а отдают ее центрам люминесценции лишь избранные, достигшие скорости, достаточной для ионизации центров люминесценции. Остальные электроны отдают свою энергию на тепловые колебания кристаллической решетки. Во втором случае, напротив, разгоняется и, следовательно, поглощать энергию может лишь небольшое число электронов, но зато почти каждый из них понижует центр люминесценции. Поэтому почти вся поглощаемая электрическая энергия может превращаться в свет. В этом случае энергетический выход электролюминесценции может быть большим и имеет смысл искать такие электролюминофоры, в которых нет никаких дополнительных процессов, приводящих к бесполезной трате энергии.

Георгобиани и Фок<sup>25</sup> показали, что справедлива, по-видимому, вторая гипотеза. Они исходили из того, что температурная зависимость постоянной  $b$  в формуле для яркости в этих двух случаях должна быть различной. В первом случае величина  $b$  растет с температурой, а во втором — падает. Проведенные ими опыты показали, что  $b$  уменьшается при нагревании, что и свидетельствует в пользу второй гипотезы.

В ФИАН'е проводятся также микроскопические исследования свечения отдельных кристаллов сернистого цинка. Известно, что такие кристаллы, возбужденные по способу Дестрио, светятся не равномерно, а в отдельных точках, расположенных на длинных светящихся штрихах. В. Е. Орановский, Е. И. Панасюк и Б. Т. Федюшин<sup>26</sup> установили, что свечение отдельных точек подчиняется той же зависимости яркости от напряжения, что и свечение порошкообразных электролюминофоров. При этом действующей оказывается лишь та составляющая поля, которая параллельна направлению главного роста кристалла. В литературе есть указания на подобную анизотропию также и в отношении фотопроводимости. Все это говорит о резкой анизотропии электрических свойств подобных кристаллов сернистого цинка. Волны яркости точек отличаются тем, что они имеют всего по одному главному максимуму за период, а не по два. В. Е. Орановский и Б. А. Хмелинин<sup>27</sup> исследовали также свечение штриха. Они обнаружили, что даже те штрихи, которые выглядят под микроскопом совершенно непрерывными, на самом деле состоят из отдельных участков, имеющих по одному максимуму яркости за период. Максимумы соседних участков сдвинуты по фазе на различные углы друг относительно друга. Тот факт, что максимум яркости участка штриха не совпадает по времени с максимумом яркости точки, доказывает, что они представляют собой самостоятельные светящиеся объекты, хотя зависимость яркости от величины и направления приложенного поля у штрихов, по-видимому, такая же, как и у точек.

Весьма интересен также следующий факт, обнаруженный Орановским и Хмелининым. Если поместить на штрихе маленькое пятнышко ультрафиолетового света, то яркость участков штриха изменится, даже если это пятнышко не затрагивает исследуемого участка. При этом, если пятнышко расположено с одного конца участка штриха, то яркость увеличивается, а если с другого, то уменьшается.

Все эти свойства электролюминесцирующих кристаллов сернистого цинка связаны, по-видимому, с наличием в них областей с различной проводимостью, разделенных довольно резкими границами. Однако сейчас еще неясно, что это за границы: переходы ли  $p-n$  или  $n-n'$ , или границы между кубической и гексагональной фазами, или еще какие-нибудь. Вообще исследование отдельных кристаллов находится еще на стадии собиранья экспериментальных фактов.

Надо сказать, что и наши знания об электролюминесценции порошкообразных электролюминофоров тоже еще далеко не полны. Неизвестно, например, насколько общим является описанный выше механизм. В частности, некоторые электролюминофоры могут оказаться обладающими не внешним, а внутренним источником электронов. Если этим источником являются какие-то не слишком глубокие доноры, то они будут полностью опустошаться за каждый полупериод и общее количество электронов, участвующих в электролюминесценции, будет приблизительно постоянным. В этом случае зависимость яркости от напряжения будет определяться зависимостью от напряжения условий для разгона электронов. С другой стороны, может оказаться, что источником электронов являются сами центры люминесценции. Это значит, что ионизация центров люминесценции будет сопровождаться существенным изменением концентрации поля, поскольку пространственный заряд, создаваемый ими, будет уже играть важную роль. В этом случае общее количество электронов, участвующих в электролюминесценции, будет тоже непостоянным, но зависимость яркости от напряжения будет определяться не только числом этих электронов, но и условиями их разгона в той области кристалла, в которой имеются неионизованные центры люминесценции.

Неясно, какие процессы определяют частотную зависимость яркости электролюминесценции. Очевидно, что замедление роста яркости при увеличении частоты свыше 10 кГц обусловлено тем, что какой-то процесс не успевает развиваться. Можно предполагать, что таким процессом является процесс концентрации поля, связанный с перемещением не только свободных электронов, но и электронов, локализованных на мелких ловушках. Если это так, то частотная зависимость яркости должна сильно изменяться при изменении температуры. Однако с этой точки зрения трудно объяснить, почему, например, яркость голубой полосы ZnS-Cu дольше растет с частотой, чем яркость зеленой полосы того же люминофора. Обычно разницу в частотных зависимостях полос, принадлежащих разным активаторам, связывают с инерционностью этих полос. За исключением активатора Mn и некоторых редкоземельных элементов, остальные активаторы обладают настолько коротким временем жизни возбужденного состояния, что связанная с ним инерционность не может проявиться при этих частотах. Поэтому более вероятно, что задержка в росте яркости голубой и зеленой полос ZnS-Cu связана с накоплением в области, где бывает сильное электрическое поле не возбужденных, а ионизованных центров люминесценции. Если в этой области все центры окажутся ионизованными, то рост яркости сильно замедлится.

Невыясненным остается механизм «электрической памяти» электролюминофора<sup>28</sup>. Волна яркости электролюминофора под действием одиночного импульса напряжения зависит от того, был ли до этого подан на электролюминофор какой-либо другой импульс или нет, причем память о большом импульсе сохраняется, даже если после него было подано несколько малых. Эти свойства связаны, по-видимому, не только с распределением электронов по ловушкам, но и по объему кристалла.

Мы уже упоминали об электролюминофорах ZnS-Mn. Эти люминофоры были исследованы многими авторами<sup>29-31</sup>. Они обладают многими

интересными свойствами. В частности, некоторые из них могут ярко светиться под действием постоянного напряжения, даже будучи размешанными в диэлектрике. В таких условиях люминофоры  $ZnS-Cu$  светятся только под действием переменного напряжения. Однако до сих пор неизвестно, чем различаются механизмы электролюминесценции этих люминофоров.

Весьма важным, особенно для практики, вопросом является выяснение природы «старения» электролюминофоров. Известно, что порошкообразные электролюминофоры теряют свою яркость со временем работы. Этот процесс необратим и связан, по-видимому, с какими-то химическими изменениями; однако природа их неясна.

И наконец, как уже говорилось, изучение электролюминесценции различных кристаллов может дать богатый материал для теории твердого тела и, в частности, для теории электрического пробоя. Особенно интересно в этом отношении изучение электролюминофоров, полученных путем сублимации в виде тонких пленок<sup>34-35</sup>. На них легко сочетать люминесцентные измерения с абсорбционными и электрическими.

Практические применения электролюминесценции сейчас только намечаются. Самое простое применение — это использование ее для целей освещения. Пока еще, правда, коэффициент полезного действия электролюминесцентных источников света невелик — он несколько меньше, чем у лампочек накаливания. Однако уже сейчас электролюминесцирующие слои можно использовать для изготовления светящихся шкал приборов, для целей сигнализации и т. д. Возможен и ряд других применений. В литературе описаны так называемые преобразователи и «усилители» изображения. Действие их основано на резкой зависимости яркости электролюминесценции от напряжения. Если при возбуждении электролюминесценции по способу Дестрио в электролюминесцентный конденсатор поместить поверх слоя электролюминофора еще слой фоточувствительного полупроводника, то приложенное напряжение будет делиться между этими двумя слоями. Если теперь спроектировать изображение на слой полупроводника, то в освещенных местах он станет более проводящим, большая доля напряжения упадет на слой электролюминофора и он засветится ярче. На этом принципе можно делать и устройства, запоминающие спроектированную на них картину. Для этого необходимо сделать слой полупроводника чувствительным к свету электролюминофора. Тогда после освещения внешним источником проводимость полупроводника будет поддерживаться уже за счет света электролюминесценции электролюминофора.

Есть попытки заменить телевизионные трубки электролюминесцирующим экраном, где свечение возникает под действием разности потенциалов между пересекающимися проволочками. Такой экран будет обладать тем преимуществом, что он может быть сделан сколь угодно большого размера, например таким же, как экран кино.

Таким образом, исследование электролюминесценции представляет как теоретический, так и практический интерес.

*От редакции.* В апрельском номере УФН за 1960 г. (т. 70, стр. 621—677) был напечатан перевод обзора Паппера и Вильямса под тем же заголовком. Этот обзор написан около 3 лет назад. В то время относительно механизма электролюминесценции одного из наиболее широко применяющихся электролюминофоров — порошкообразного сернистого цинка — могли быть высказаны только самые общие предположения. За последние годы появилось много новых работ, главным образом советских, позволивших в значительной степени выяснить механизм электролюминесценции этих люминофоров. Теперь есть возможность взглянуть на электролюминесценцию с некоторой общей точки зрения, а также поставить ряд конкретных физических вопросов относительно электролюминесценции, которые необходимо решить в первую очередь.

Статья М. В. Фока дополняет статью Пайпера и Вильямса, но уже на современном материале. Однако автор не стремился к полноте обзора литературы, а использовал только те работы, главным образом советские, которые были необходимы для изложения современного состояния вопроса о механизме электролюминесценции.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Лосев, Телегр. и телеф. без проводов 18, 61 (1923).
2. G. Destriau, J. chim. phys. 33, 620 (1936).
3. D. Rücker, Z. angew. Phys. 10, 259 (1958).
4. L. Patric, W. J. Chauncey, J. Appl. Phys. 30, 236 (1956).
5. M. Bernard, J. Loudette, C. R. 246, 1177 (1958).
6. A. G. Chynoweth, H. G. McKay, Phys. Rev. 113, 1191 (1959).
7. И. К. Верещагин и В. С. Теслюк, Изв. вузов, сер. физич., № 6, 114 (1958).
8. K. W. Böer, U. Kümmel, Ann. Phys. 14, 341 (1954).
9. G. A. Wolf, I. Adams, J. W. Mellicham, Phys. Rev. 114, 1262 (1959).
10. A. W. Smith, Am. J. Phys. 37, 591 (1959).
11. K. Lehores, C. A. Accardo, E. Jamgochian, Phys. Rev. 83, 603 (1951); Phys. Rev. 89, 20 (1953).
12. J. R. Hayes, W. C. Westphal, Phys. Rev. 101, 1676 (1956).
13. S. Müller, Z. Naturforsch. 13a, 349 (1958).
14. F. E. Williams, Phys. Rev. 98, 547 (1955).
15. В. Е. Орановский и З. А. Трапезникова, Оптика и спектр. 5, 302 (1958).
16. В. С. Трофимов, Оптика и спектр. 4, 113 (1957).
17. А. Н. Георгобидани и М. В. Фок, Оптика и спектр. 5, 167 (1958).
18. Е. Е. Букке, Л. А. Винокуров и М. В. Фок, Оптика и спектр, 5, 172 (1958).
19. C. H. Naake, J. Appl. Phys. 28, 117 (1957).
20. D. Hahn, F. W. Seemann, Z. Naturforsch. 13a, 349 (1958).
21. А. Н. Георгобидани и М. В. Фок, Доклад на IX Всесоюзном совещании по люминесценции кристаллофосфоров 1960 г.
22. Е. Е. Букке, Л. А. Винокуров и М. В. Фок, Инж.-физ. ж. 1, 113 (1958).
23. Л. А. Винокуров и М. В. Фок, Оптика и спектр. 7, 241 (1959).
24. В. В. Антонов-Романовский, Оптика и спектр. 6, 229 (1959).
25. А. Н. Георгобидани и М. В. Фок, Доклад на IX Всесоюзном совещании по люминесценции кристаллофосфоров 1960 г.
26. В. Е. Орановский, Е. И. Панасюк и Федюшин Б. Г., Инж.-физ. ж. 2, 39 (1959).
27. В. Е. Орановский и Б. А. Хмелинин, Оптика и спектр. 7, 570 (1959).
28. И. Я. Лямичев и И. Н. Орлов, Оптика и спектр. 7, 398 (1959).
29. В. Н. Фаворин, Г. С. Козина и Л. К. Тихонова, Оптика и спектр. 7, 703 (1959).
30. В. Н. Фаворин, Л. П. Поскачеева, Оптика и спектр. 7, 706 (1959).
31. О. Н. Казанкин, Ф. М. Пекерман и М. Н. Петошина, Оптика и спектр. 7, 776 (1959).
32. Г. С. Козина и Л. П. Поскачеева, Оптика и спектр. 8, 216 (1959).
33. Г. С. Козина, В. Н. Фаворин и И. Д. Анисимова, Оптика и спектр. 8, 218 (1960).
34. Н. А. Власенко и Ю. А. Попков, Оптика и спектр. 8, 81 (1960).
35. Н. А. Власенко, Оптика и спектр 8, 414 (1960).