

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

В. Пайпер и Ф. Вильямс*)

I. ВВЕДЕНИЕ

Люминесценция—явление излучения света, избыточного над тепловым излучением. Кристаллические люминесцирующие вещества принято называть фосфорами. Электролюминесценция—это люминесценция, возникающая под действием разности потенциалов, приложенной к фосфору. Люминесценция под действием катодных лучей не входит в такое определение, так как в этом случае необходимая энергия сообщается электронам с помощью разности потенциалов, приложенной вне фосфора.

В ряде исследований по электролюминесценции разность потенциалов прикладывается к электродам, находящимся в непосредственном контакте с отдельным кристаллом. В других исследованиях разность потенциалов на зернах фосфора достигается при приложении напряжения к слою, состоящему из кристалликов, взвешенных в изоляторе (жидком или твердом).

О. В. Лосевым¹ в 1923 г. было впервые описано возбуждение излучения при приложении напряжения непосредственно к кристаллам карбида кремния. В этом случае постоянное или переменное напряжение прикладывалось непосредственно к кристаллу. Излучение света сосредоточивалось вблизи катода и анода.

Тетцнер² показал, что излучение на катоде фактически является люминесценцией твердого тела. В своих более поздних работах Лосев³ заключил, что в электролюминесценции карбида кремния играют роль $p-n$ -переходы.

Леховец с сотрудниками⁴ предположили, что электролюминесценция является результатом излучательной рекомбинации носителей заряда, проникающих сквозь барьерный слой.

Электролюминесценция цинксульфидных люминофоров под действием переменного напряжения была впервые описана Дестрио⁵ в 1936 г. Переменное напряжение прикладывалось им к плоскопараллельным электродам, между которыми помещалась суспензия фосфора в жидком диэлектрике. В следующие десятилетия усилия исследователей были направлены на изготовление электролюминесцирующих фосфоров и изыскания способов их внедрения в твердые изоляторы. Были также разработаны методы изготовления единичных, крупных цинксульфидных кристаллов и показана их способность электролюминесцировать при приложении переменного напряжения. Одновременно и независимо Кюри⁶ и Пайпер и Вильямс⁷ приписали электролюминесценцию цинксульфидных люминофоров возникновению и ускорению до необходимых

*) W. W. Piper and F. E. Williams, Solid state physics 6, 95—173 (1958), Academic press N. Y. Перевод В. Е. Орановского.

энергий носителей зарядов в области электрического поля высокой напряженности и неупругим соударениям этих носителей с активаторами, которые становятся при этом способными к излучению.

В многочисленных работах было исследовано действие напряжения на основные типы полупроводников. У некоторых из них были обнаружены различные типы излучательных процессов. Хотя излучение и расположено иногда в инфракрасной области спектра, определение электролюминесценции мы распространяем и на эти случаи, так как основные явления те же, что и для веществ, излучающих видимый свет. Хайнес и Бриггс⁸ сообщили об излучении, возникающем в германии и кремнии на $p-n$ -переходах, работающих в прямом направлении. Излучение приписывается рекомбинации электрона со дна зоны проводимости и дырки из верхнего уровня валентной зоны. Подобные явления наблюдались совсем недавно на полупроводниках более сложного состава. Были также сообщения о рекомбинационном излучении кремния, связанном с донорами и акцепторами⁹.

Ньюмен и др.^{10,11} впервые сообщили об излучении в кремнии на $p-n$ -переходе, работающем в запертом направлении. Напряженность электрического поля на переходе достаточна для создания «горячих носителей»¹², которые излучают как при переходах внутри зон, так и при переходах между зонами.

Ясно поэтому, что электролюминесценция — совершенно особое явление. В различных веществах в зависимости от структуры энергетических уровней и в одном и том же веществе в зависимости от структуры локального поля электролюминесценция может быть обусловлена совершенно различными механизмами. Развитие представлений об этих механизмах опирается на теорию полупроводников, теорию люминесценции твердых тел и теорию пробоя диэлектриков. В настоящей работе мы прежде всего коснемся общего механизма электролюминесценции и интерпретации явления электролюминесценции, наблюдаемого в веществах с различными условиями для образования локального поля. Мы не будем рассматривать технологию электролюминесцентных приборов, применяемых для освещения разного рода индикаторов и электронных схем. Другие виды действия электрического поля на фосфор будут рассмотрены только в той степени, в какой они связаны с электролюминесценцией. Мы попытаемся, таким образом, дать целостную картину существующих представлений о явлении электролюминесценции и связи этих представлений с другими областями физики твердого тела.

II. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Электролюминесценция связана с электронными состояниями и переходами в кристаллическом твердом теле. Вещества, на которых наблюдается электролюминесценция, сравнительно прозрачны для испускаемого излучения и могут быть изоляторами или полупроводниками в зависимости от величины их электропроводности. К тому же наблюдения по электролюминесценции согласно современным представлениям объясняются на основе механизмов, включающих перемещение зарядов. Поэтому в разделе 1 будет кратко рассмотрена электронная теория изоляторов и полупроводников.

Некоторые точки зрения на электролюминесценцию связаны с представлением о локальных электрических полях, приближающихся или равных по величине полям, вызывающим пробой в диэлектриках. В соответствии с этим в разделе 2 будут рассмотрены существующие теории электрического пробоя диэлектриков.

Многие свойства, связанные с электролюминесценцией обычных фосфоров, не зависят от способа возбуждения. Например, спектр излучения фосфоров, у которых люминесценция обусловлена существованием особых примесных систем, обычно не зависит от того, производится ли возбуждение ультрафиолетовым излучением, катодным лучом или наложением электрического поля. Поэтому в разделе 3 будут рассмотрены существующие представления о люминесценции твердых тел с особым упором на фотолюминесценцию.

1. Изоляторы и полупроводники

Когда атомы вещества сближаются настолько, что образуют кристаллическую решетку, энергетические уровни отдельных атомов расширяются в зоны дозванных энергий. Зоны могут частично перекрываться. Если состояния верхней зоны не полностью заполнены электронами или эта зона частично перекрывается со свободной зоной, электроны могут свободно передвигаться по решетке, и кристалл классифицируется как металл. С другой стороны, если составляющие решетку атомы способны поставить столько электронов, чтобы полностью заполнить верхнюю зону, и если имеется некоторая запрещенная полоса энергии между верхним уровнем заполненной зоны и дном следующей за ней свободной зоны, тогда мы рассматриваем эти зоны соответственно как валентную зону и зону проводимости, а кристалл—как изолятор при абсолютном нуле температуры.

Ширина запрещенной зоны является характерной величиной для чистого кристалла. Она варьируется от долей электрон-вольт до нескольких электрон-вольт. В этом можно заметить некоторую закономерную связь с другими свойствами кристалла¹³⁻¹⁵. Например, величина зоны больше у более полярных кристаллов.

Два класса кристаллов, представляющих для нас интерес, различаются по природе энергии связей в них. В ионных кристаллах в узлах кристаллической решетки расположены в определенном порядке положительные и отрицательные ионы и главная часть энергии связей определяется их кулоновским взаимодействием^{16,17}. В ковалентных кристаллах главная доля энергии связи между ядрами положительных ионов определяется энергией общих электронных пар. Например, для кристаллов со структурой, подобной алмазу, цинковой обманке, и вурцитной структурой сильное влияние ковалентных связей с очевидностью проявляется в локальной тетраэдрической симметрии этих веществ¹⁸. В случае соединений атомов III—V и II—VI групп различие зарядов ионных остатков преобразует связи в элементарной ячейке и приводит к полярному характеру этих кристаллов^{14,19}.

Кроме энергетических зон, имеющих в чистом кристалле, в нем могут появляться при внесении примесей или нарушении структуры дополнительные энергетические уровни в зоне запрещенных энергий. Простым примером подобных нарушений структуры может служить изолированный вакантный узел кристаллической решетки, атом основного вещества в междоузлии и посторонний атом в междоузлии или в узле кристаллической решетки. Эти включения имеют различное влияние на макроскопические свойства основного кристалла. Так, одни из включений могут сказываться на люминесцентных свойствах, другие—на электрических.

Нельзя провести точной границы между изоляторами и полупроводниками, так как различие зависит не только от основного кристалла, о котором идет речь, но также и от его температуры и имеющих в кристалле

примесей. Когда число свободных носителей заряда в валентной зоне или в зоне проводимости столь значительно, чтобы сказываться на величине электрического сопротивления, то обычно кристаллы относят к полупроводникам (так у авторов.—*Прим. ред.*)

Если чистый кристалл, описанный нами выше как изолятор, находится при температуре выше абсолютного нуля, то некоторое количество электронов заполняет уровни у дна зоны проводимости, оставив в валентной одинаковое число пустых мест, называемых положительными дырками. В этом случае говорят, что проводимость у кристалла собственная. Собственная концентрация электронов или дырок n_i зависит от температуры, и для простого полупроводника со сферическими энергетическими поверхностями может быть показано, что

$$n_i = 2 \left(\frac{V \overline{m_e m_h} kT}{2\pi h} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon_g}{2kT}}, \quad (1,1)$$

где ϵ_g —энергетическая ширина запрещенной зоны, m_e —эффективная масса электрона в зоне проводимости и m_h —эффективная масса дырки в валентной зоне.

Соответствующим образом подобранные примеси служат дополнительным источником носителей зарядов. Примеси, способные отдавать электрон и таким образом приобретающие положительный заряд, называются донорами, в то время как примеси, присоединяющие электрон и приобретающие отрицательный заряд, называются акцепторами. Простейшим примером донорной и акцепторной систем в кристалле со структурой алмаза могут служить замещающие атомы из групп периодической системы, расположенных соответственно справа и слева от группы основного вещества. В случае бинарной системы со структурой решетки, аналогичной цинковой обманке или вурцитной, это правило соблюдается для замещения элементов каждой из компонент системы. Если отношение диэлектрической постоянной к эффективной массе достаточно велико, донорное и акцепторное состояния хорошо аппроксимируются водородной моделью. Другие типы примесей обуславливают донорные или акцепторные состояния, которые более тесно связаны и более локализованы, или расположены ниже запрещенной зоны таким образом, что они не сказываются на электрических характеристиках.

Если имеются в равной концентрации примеси обоих типов, то электроны с донора захватываются акцептором и, таким образом, примеси оказываются электрически компенсированными. Если эти примеси присутствуют в неравных концентрациях, то проводимость кристалла будет примесной. Избыток доноров может создать электроны проводимости, избыток акцепторов—положительные дырки в валентной зоне. Степень ионизации доноров и акцепторов зависит от температуры и подчиняется статистике Ферми. В случае некомпенсированных донорных или акцепторных уровней, в основном неионизованных и лежащих на расстоянии ϵ_i от края зоны проводимости или валентной зоны, концентрация свободных носителей заряда выражается формулой

$$n = N_i^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m^* kT}{2\pi h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon_i}{2kT}}, \quad (1,2)$$

где N_i —концентрация некомпенсированных доноров или акцепторов, m^* —эффективная масса свободного носителя заряда. Практически почти всегда имеется некоторое количество некомпенсированных примесей, достаточное, чтобы изменить уровень Ферми до ϵ_i . Уравнение (1,2) поэтому

заменяется на

$$n = \left(\frac{N_i}{N - N_i} \right) \left(\frac{m^* k T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \quad (1,3)$$

где N — концентрация примесей, соответствующих преобладающим носителям.

Величина подвижности носителей заряда является результатом их рассеяния на колебаниях решетки и примесях. Рассеяние на колебаниях решетки является преобладающим при высоких температурах и малых концентрациях примесей и для простейших случаев теория предсказывает изменение подвижности пропорционально $T^{\frac{3}{2}}$. Экспериментальная проверка на германии и кремнии дала экспоненту со значительно большим отрицательным показателем, особенно для дырок. Разница возникает в связи со значительной сложностью системы уровней. В результате процессов рассеяния поддерживается термическое равновесие носителей заряда с решеткой даже при наличии электрического поля средней величины. С увеличением напряженности поля у носителей заряда имеется уже заметная вероятность быть ускоренными до высоких кинетических энергий. Эта вероятность зависит от энергии связи носителей с решеткой. Случай полей высокой напряженности будет рассмотрен в разделе 2.

Электропроводность σ в полупроводниках определяется концентрацией носителей заряда n и их подвижностью μ по формуле

$$\sigma = e(n_c \mu_c + n_v \mu_v), \quad (1,4)$$

где e — величина заряда электрона, индексы c и v указывают на носители заряда соответственно в зоне проводимости и валентной зоне. В случае собственной проводимости концентрации электронов и дырок равны. В случае примесной проводимости равновесной концентрацией сравнительно небольшого количества собственных носителей можно пренебречь.

Фотоны могут взаимодействовать с кристаллом и в некоторой области энергий сильно поглощаться. Внутреннее поглощение фотонов приводит к возбуждению валентных электронов и перебросу их в зону проводимости или к рождению пары электрон—дырка, называемой экситоном. Форма низкоэнергетического края спектра фундаментального поглощения зависит главным образом от положения крайних состояний энергетических полос в пространстве импульсов, плотности заполнения состояний вблизи краев зон и чистоты кристалла. Уровни примесей вносят дополнительные области поглощения и будут обсуждены далее в разделе 3.

Более подробный разбор свойств полупроводников можно найти в работах^{20, 21}.

2. Пробой диэлектриков

Проводимость изоляторов при некотором значении приложенного к ним электрического поля катастрофически возрастает. Широкие исследования показали, что в чистых веществах, как, например, в щелочно-галогидных, сульфидах цинка, алмазах, электрическая прочность и проводимость связаны с электронными процессами²², хотя могут быть обнаружены также и ионная проводимость и термическая нестабильность.

Зинер²³ предположил, что пробой происходит тогда, когда величина напряженности электростатического поля становится достаточной для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости. Механизм перехода подобен туннельному. Расчетное пробное поле, найденное Зинером, по крайней мере на порядок больше обнаруживаемого экспериментально, например в щелочно-галогидных кристаллах. Теоретическое

рассмотрение показывает также квадратичную зависимость напряженности пробойного поля от ширины запрещенной зоны, поэтому диэлектрическая прочность будет меньше у кристаллов с более узкой запрещенной зоной. Экспериментальные данные, которые могут быть объяснены этой теорией, получены на p — n -переходах в германии²⁴ и кремнии²⁵. По-видимому, в последнем случае вырывание носителей заряда происходит, по крайней мере частично, с примесных состояний.

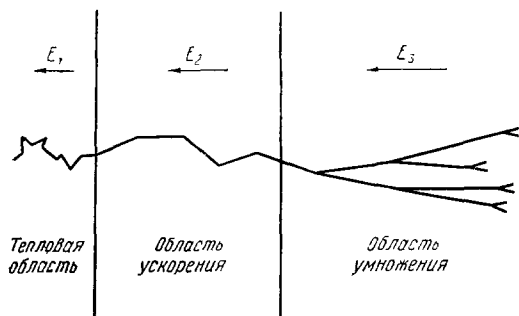


Рис. 1. Типичная картина движения электрона проводимости в полях разной интенсивности $E_1 < E_2 < E_3$.

Совсем другая теория пробоя была предложена Гиппелем²⁶. Он полагает, что электрон проводимости ускоряется в электростатическом поле и замедляется при взаимодействии с колебаниями решетки. Далее, он постулирует, что пробой происходит, когда средний электрон проводимости приобретает энергию от поля быстрее, чем расходует ее на вибрационное взаимодействие с решеткой при всех скоростях, вплоть до скорости, достаточной для ионизации валентного электрона путем неупругого соударения. Такое соударение порождает дополнительные носители заряда, которые также могут ускоряться.

Экспоненциальное возрастание числа носителей заряда иллюстрируется рис. 1. Для полярных веществ потери энергии в процессе ускорения наибольшие, когда электрон проводимости имеет кинетическую энергию, равную энергии оптически активных колебаний, поэтому пробивное поле — это поле, необходимое для преодоления электроном критической области скоростей.

Фрелих²⁷ предложена теория ударной ионизации, содержащая не очень строгие требования для пробоя. По его представлениям энергия электронов проводимости, получаемая от поля, должна быть достаточна, чтобы перекрыть потери на фононы и освободить валентные электроны. Иными словами, предполагается, что пробой определяется свойствами высокоэнергетических электронов на хвосте функции распределения.

Независимо от того, принимается ли критерий высоких или низких энергий, лавинная теория дает нечто большее, чем значение пробойного напряжения. Она также предсказывает увеличение пробойного поля с температурой и содержанием примесей. Колебания предпробойного и пробойного тока также могут быть поняты с точки зрения лавинной теории. Зейтц²⁸ уменьшил расхождения между теорией Гиппеля и Фрелиха, показав, что неполярные соединения сравнимы с полярными,

Совершенно другая теория пробоя была предложена Гиппелем²⁶. Он полагает, что электрон проводимости ускоряется в электростатическом поле и замедляется при взаимодействии с колебаниями решетки. Далее, он постулирует, что пробой происходит, когда средний электрон проводимости приобретает энергию от поля быстрее, чем расходует ее на вибрационное взаимодействие с решеткой при всех скоростях, вплоть до скорости, достаточной для ионизации валентного электрона путем неупругого соударения. Такое соударение порождает дополнительные носители заряда, которые также могут ускоряться.

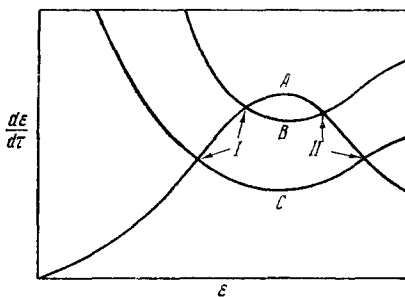


Рис. 2. Схематическое представление о средней скорости приобретения и потери энергии электронами проводимости как функцией энергии электронов в неполярных кристаллах.

Кривые для полярных кристаллов дважды пересекаются при низкой энергии в результате дополнительного полярного рассеяния. А — скорость отдачи энергии решетке, В — скорость приобретения энергии от электростатического поля, С — скорость приобретения энергии от сравнительно небольших полей. I — точка установившегося равновесия для среднего электрона, в то время как II — точка неустойчивого равновесия. Электрон, достигший точки II, обычно продолжает приобретать кинетическую энергию (по Зейтцу²⁸).

и их свойства при высоких энергиях описываются графиком, подобным приведенному на рис. 2. Обнаруживается, что в неполярных соединениях при полях, близких к пробойным, средняя энергия электронов неожиданно высока. Зейтц также подчеркнул, что пробой может начаться просто вследствие того, что имеется некоторая вероятность для электрона проводимости двигаться по кристаллу, почти не растрачивая энергии на взаимодействие с колебаниями решетки. Вероятность для частицы достичь энергии ϵ в электрическом поле напряженностью E выражается в следующей форме:

$$p = \exp \left[-\frac{V_{2m\epsilon}}{3eE} s \right], \quad (2,1)$$

где s —средняя частота соударений с фононами. Вольф²⁹ принял во внимание влияние ионизующих соударений на функцию распределения при анализе размножения электронов на p — n -переходе в кремнии и германии. Вероятность достижения ϵ_0 —минимальной энергии для ионизирующих соударений—получена численно и аппроксимируется следующей формулой:

$$p = \exp \left[-\frac{4h\nu}{e^2\lambda^2} \frac{\epsilon_0}{E^2} \right], \quad (2,2)$$

где ν —оптическая частота фононов и λ —средняя длина свободного пробега до рассеяния на фононах. Обычно ϵ_0 больше, чем ширина полосы ϵ_g . Для равных эффективных масс электрона и дырки и для сферически симметричных энергетических полос из сохранения энергии и импульса вытекает:

$$\epsilon_0 = \frac{3}{2} \epsilon_g. \quad (2,3)$$

Уравнение (2,1) применяется при предпробойных полях, где существенны случайные флуктуации, в то время как уравнение (2,2) применяется при высоких напряженностях поля, где свойства среднего электрона проводимости определяют вероятность ускорения до оптических энергий.

Для объяснения характеристик пробоя, наблюдаемых при высоких температурах, когда становятся существенными соударения между электронами проводимости, Фрелих³⁰ ввел представление о том, что электроны проводимости в сильных полях характеризуются электронной температурой, более высокой, чем температура решетки. В его модели учтено также равновесие между электронами проводимости и электронами, застрявшими на ловушках, точно так же, как и равновесие между электронами проводимости^{31,32}. Когда плотность электронов проводимости превышает 10^{14} см^{-3} , обмен энергией между электронами, очевидно, преобладает над обменом энергией между электронами и решеткой.

3. Л ю м и н е с ц е н ц и я

Люминесцирующие кристаллы обычно имеют широкую бесструктурную полосу возбуждения вблизи края фундаментальной полосы поглощения и колоколообразную бесструктурную полосу излучения в более длинноволновой части спектра. Поэтому, в противоположность тепловым излучателям, фосфоры прозрачны для их собственного излучения. Полосы возбуждения и излучения обычно связывают с переходами между состояниями примесных систем. Такие примеси называют активаторами. После прекращения возбуждения свечение продолжается в течение некоторого ограниченного времени. Неизменно наблюдается вначале экспоненциально затухающее послесвечение, связанное с длительностью жизни возбужден-

ных состояний активатора. Постоянная времени этого спонтанного послесвечения может иметь различные значения от 10^{-6} сек до 10^{-1} сек. Она зависит от фосфора и особенно связана с активатором. Часто наблюдается дополнительная компонента послесвечения, затухающая гораздо медленнее и с более сложной кинетикой. Эту компоненту часто называют фосфоресценцией и связывают в одних фосфорах с метастабильными состояниями активатора, в других с захватом электронов или дырок на уровнях, не связанных с активаторной системой. С метастабильных состояний или с уровней захвата электроны или дырки могут быть освобождены теплом. Поэтому фосфоресценция заметно зависит от температуры. Метастабильные уровни активатора и уровни захвата исследовались путем изучения термовысвечивания*). При этом фосфор возбуждают при низкой температуре, дают ему высветиться и затем измеряют яркость фосфоресценции при постепенном нагревании фосфора³⁴. Начальное спонтанное послесвечение заметно зависит от нагревания фосфора только при температурах, достаточных для безызлучательной дезактивации. Соответственно уменьшается выход люминесценции³⁵. Выход уменьшается также при увеличении концентрации активатора.

Присутствие в фосфоре примесей, способствующих безызлучательным переходам, приводит к ясно выраженной нелинейной зависимости интенсивности излучения от интенсивности возбуждения. Отсюда ясно, что люминесцентные свойства кристаллов определяются не только характеристиками примесных систем, но и путями передачи энергии в кристалле.

Спектры возбуждения и излучения и силы осцилляторов излучательных переходов определяются характеристиками активирующих систем. В некоторых веществах локализованные электронные состояния активаторной системы очень хорошо совпадают с состояниями свободного иона активатора, деформированными взаимодействиями с решеткой кристалла; в других веществах их следует трактовать скорее как электронные состояния чистого кристалла, деформированные внедрением атомов активатора. Вообще, однако, энергия дискретных локализованных состояний является функцией координат атомных ядер в кристалле. Так как атомы вблизи активирующей примеси взаимодействуют различно в зависимости от электронных состояний активатора, энергетические переходы между этими дискретными состояниями зависят от соотношения междядерных расстояний атомов, образующих активаторную систему. Величины равновесных координат ядер поэтому различны для основного и возбужденного состояний активатора. Спектры возбуждения и излучения различны даже в том случае, если они связаны с одними и теми же электронными состояниями. И хотя эти состояния дискретны для фиксированных положений ядер, спектр будет расширяться в первую очередь вследствие того, что распределение положений энергетических уровней связано с колебаниями решетки³⁶. Даже при снижении температуры фосфора полосы возбуждения и излучения остаются достаточно широкими³⁷.

Примером фосфора, в котором энергетические состояния активаторной системы хорошо совпадают с состояниями свободного иона активатора, деформированными взаимодействием с кристаллом, является хлористый калий, активированный таллием. Это вещество истощающе изучено экспериментально и теоретически. На основании широких экспериментальных работ Поля с сотрудниками, Зейтц³⁸ сделал заключение, что электронные уровни Tl^+ , деформированные внутрикристаллическими взаимодействиями, ответственны за люминесценцию $KCl-Tl$. Он предпо-

*) В иностранной научной литературе этот метод чаще называется методом термолюминесценции, что не передает физической сущности явления. (Прим. перев.)

ложил, что две основные полосы возбуждения обусловлены переходами из основного состояния 1S конфигурации s^2 в деформированное состояние $^3P_1^o$ и $^1P_1^o$ конфигурации sp . Используя это приближение и вводя упрощения в представления об основных внутрикристаллических взаимодействиях и изменениях взаимного расположения атомов, Вильямс³⁹ рассчитал спектры поглощения и излучения, связанные с триплетными возбужденными состояниями. Структура энергетических уровней КСl-Tl для активаторной системы, находящейся в основном состоянии в равновесии с кристаллической решеткой, показана на рис. 3.

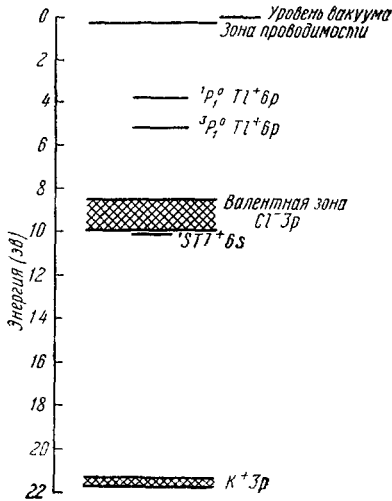


Рис. 3. Структура энергетических уровней для КСl-Tl (по Джонсону и Вильямсу⁴⁰).

Было найдено, что энергия переходов сильно зависит от симметричных радиальных перемещений шести

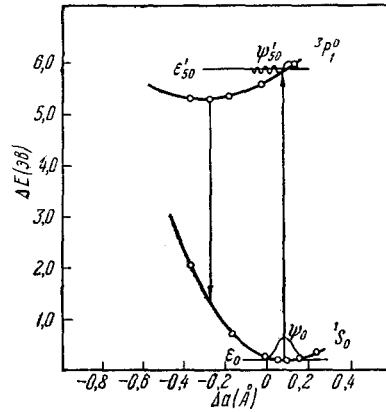


Рис. 4. Диаграмма конфигурационных координат для КСl-Tl.

Полная энергия кристалла представлена как функция симметричного радиального смещения ближайших к Tl ионов Cl⁻. Основное состояние иона таллия (1S_0) и возбужденное состояние ($^3P_1^o$) (Вильямс и Хебб⁴¹).

ближайших ионов Cl⁻, окружающих Tl⁺. Энергии основного и возбужденного состояний в зависимости от этих смещений показаны на рис. 4. Спектр представляется в форме⁴¹

$$P(\epsilon) = \left(\frac{K}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{-Kq^2}{2k\theta \operatorname{cth} \left(\frac{\theta}{T} \right)} \right] \frac{dq}{d\epsilon}, \quad (3,1)$$

где q — отклонение координаты от состояния равновесия для исходного состояния, ϵ — расстояние между кривыми потенциальной энергии, соответствующее q , K — упругая константа системы, $k\theta$ — энергия при абсолютном нуле. Экспериментальный и расчетный спектры приведены на рис. 5.

Найдено, что рассчитанные зависимости спектров поглощения и излучения от давления⁴² и температуры⁴¹ находятся в согласии с экспериментом. Недавно было обращено внимание на относительную силу осциллятора двух полос возбуждения КСl-Tl⁴³. Согласно результатам расчета при учете внутрикристаллических взаимодействий с опытными данными также подтверждает первоначальную идентификацию переходов. Влияние кристаллической решетки и спин-орбитальных взаимодействий на состояния

$1P^0$ и $3P^0$ иона Tl^+ показано на рис. 6. Внутрикристаллические взаимодействия уменьшают энергию, разделяющую чисто спиновые состояния. Поскольку спин-орбитальное взаимодействие одновременно ведет к расщеплению уровней и к перемешиванию спиновых состояний, уменьшение

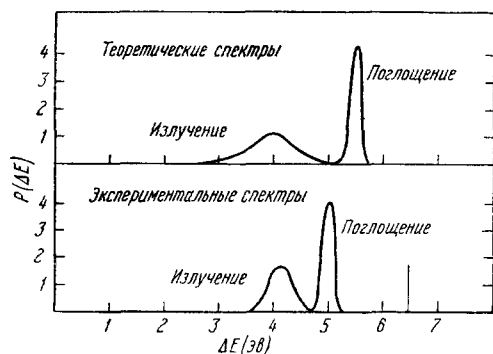


Рис. 5. Теоретический и экспериментальный спектры поглощения и излучения KCl-Tl (Вильямс³⁹).

расщепления уровней означает уменьшение этого перемешивания⁴⁴. Люминесценция цинк-сульфидных фосфоров, активированных веществами из группы IB и VB с активаторами из групп IIIB и VIIIB, с другой стороны, обнаруживает локальные состояния, которые гораздо лучше объяснять как преобразованные состояния основной структуры. Эти фосфоры и примеси, ответственные за люминесценцию, показаны в виде фрагмента периодической системы на рис. 7. Активатор определяет форму

спектра излучения, однако присутствие соактиватора является решающим для наличия люминесценции в этом классе фосфоров. Крёгер⁴⁵, используя ионную модель для ZnS, объяснял на основе принципа компенсации заряда роль соактиваторов при химическом приготовлении этих веществ.

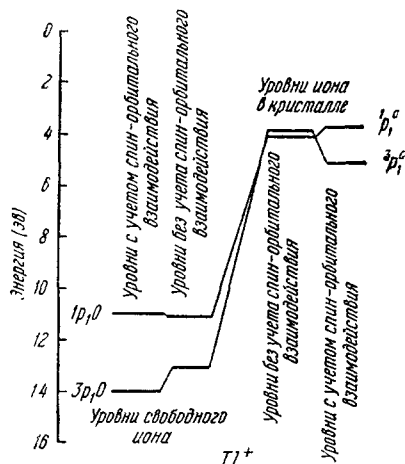




Рис. 6. Влияние кристаллической решетки и спин-орбитального взаимодействия на состояния $1P^0$ и $3P^0$ для Tl^+ (по Вильямсу с сотр.⁴⁴).

		IIIB		IVB	VB		VIB	VIIIB
		Al	Si	P	S	Cl		
IB	IIIB	13	14	15	16	17		
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
29	30	31	32	33	34	35		
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		
47	48	49	50	51	52	53		
Au	Hg							
79	80							

 Активатор

 Соактиватор


 Кристалл

Рис. 7. Участок периодической системы, относящейся к классу двойных ковалентных люминесцентных кристаллов и активирующих их примесей и соактиваторов.

Класенс⁴⁶ предположил, что основным состоянием люминесцентного центра является уровень иона серы, который деформируется соседним ионом активатора. Крёгер и Винк⁴⁷ систематизировали результаты исследований по взаимодействию между примесями при различных концентрациях последних, включая активаторы и соактиваторы.

Структура энергетических уровней цинк-сульфидных фосфоров может быть получена из теории полупроводников^{48,49}. Также может быть объяснено и регулярное расположение активаторов и соактиваторов приведен-

ное на рис. 7. Подстановка в решетку активаторов группы IB вместо Zn или группы VB вместо S приводит к появлению серии дискретных состояний выше валентной зоны. В нейтральном кристалле, в котором имеются только эти примеси, наиболее высокие уровни не заполнены; следовательно активатор в этом случае является акцептором. Подстановка в решетку соактиваторов группы IIIB вместо Zn или VIIB вместо S связывает добавочный электрон в донорном состоянии. Электроны или дырки в их соответственных возбужденных состояниях связаны дальнедействующим кулоновским потенциалом, а в их невозбужденном состоянии—потенциалом, свойственным только донору или акцептору соответственно. Одновременное введение активатора и соактиватора приводит к перемещению электрона от донора к акцептору. Эти примеси получают различный заряд, и полная энергия уменьшается приблизительно на ширину запрещенной зоны. Это и есть, конечно, компенсация, описанная в разделе 1. Так как ширина запрещенной зоны в этих веществах довольно велика, например 3,7 эв для цинк-сульфидных фосфоров, процесс передачи электрона будет содействовать тому, чтобы кристалл имел равную концентрацию доноров и акцепторов. Поэтому становится понятной взаимная зависимость растворимости в этих фосфорах активаторов и соактиваторов⁵⁰.

Пренер и Вильямс⁵¹ исследовали объединение компенсирующих примесей и действие объединений на структуру энергетических уровней. Если предположить, что доноры и акцепторы взаимодействуют кулоновски вплоть до ближайших соседей, степень объединения α_i в пары i -го типа может быть получена из статистической механики⁵²:

$$\alpha_i = A \exp\left(\frac{e^2}{kr_i kT}\right) \exp\left(-c \sum_{j=1}^i Z_j\right) [\exp(cZ_i) - 1], \quad (3,2)$$

где A —нормирующая постоянная, Z —число эквивалентных конфигураций, k —диэлектрическая постоянная, r —расстояние между примесями и c —концентрация доноров и акцепторов. Для ZnS при 1000° K, содержащего примеси противоположного знака, такие как Cu и Al, располагающиеся вместо Zn, $\alpha_1 = 0,2$ и $\alpha_2 = 0,02$ при $c = 10^{-4}$.

При более низких температурах, где степень объединения соответственно выше, для установления равновесия можно ожидать увеличения расстояния между примесями.

При объединении ближайших соседей кулоновские уровни отдельных акцепторов и доноров исчезают вследствие сильного перекрытия. В этом случае на структуру полосы влияет дипольный потенциал. Расчет без учета соотношения взаимодействий электрона и дырки приводит к расстоянию дискретных уровней от края полосы, равному 10^{-3} эв. Для пар, образованных более далекими соседями, сохраняется большее число кулоновских состояний, но перекрытие облегчает оптические переходы между акцепторным и донорным состояниями. Расположение энергетических уровней для этих пар активатор—соактиватор показано на рис. 8.

Явление люминесценции в некоторых цинк-сульфидных фосфорах, содержащих только соактиваторные примеси может быть объяснено на основе взаимозависимости растворимости акцепторов и доноров и их объединения в пары⁵³. В присутствии донора образование акцепторного дефекта облегчается, так как энергия, необходимая для его образования, уменьшается на энергию, расходуемую на переход электрона от донора к акцептору. В дополнение к этому объединения в акцепторно-донорные пары в результате кулоновского взаимодействия еще уменьшают энергию. Например, вакансии цинка может захватить электроны с двух доноров, становясь при этом дважды отрицательной.

Кулоновское взаимодействие с положительным зарядом доноров приводит к объединению, в соответствии с несколько видоизмененным уравнением (3,2). Вакансия цинка, объединенная с такой донорной примесью, как Cl, расположенной на ближайшем соседнем месте серы, образует однократно ионизованный акцептор со свойствами, подходящими для самоактивации. Можно ожидать, что в этом случае (в самоактивирующемся фосфоре) донор, объединенный с не самым ближним акцептором, сыграет ту же роль, что и акцептор в люминесценции обычного активированного ZnS, объединенный с донором, находящимся в не ближайшем соседстве. Самоактивация играет роль в явлении фотоэлектролюминесценции, которое обсуждается в разделе 9, в.

Явление самоактивации может быть объяснено теми же самыми соображениями. Добавление акцептора облегчает формирование вакансии S.

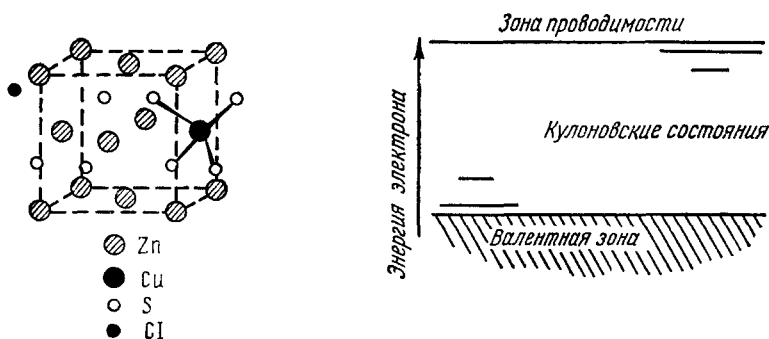


Рис. 8. Расположение уровней энергии для изображенной пары ближайших соседей в ZnS-Cu, Al.

Вакансия S, объединенная с активирующей примесью, такой как Ag, расположенной на ближайшем соседнем месте цинка, образует донор, способный к однократной ионизации, и фосфор поэтому самосоактивируется.

В фосфорах цинк-сульфидного типа многие свойства определяются передачей энергии через кристалл. Например, для объяснения нелинейной зависимости интенсивности излучения от интенсивности возбуждения и действия центров безызлучательной рекомбинации и температуры на эту зависимость привлекают представление о миграции дырок. Класенс и Визе⁵⁴, Шен^{55, 56} и Роберт и Вильямс⁵⁷ разработали кинетические методы для объяснения этих явлений. Брозер и Брозер-Варминская⁵⁸ и Розе⁵⁹ улучшили эти методы, выяснив приближенные условия равновесия для электронов на донорных уровнях и в зоне проводимости и другие условия квазиравновесия для дырок на акцепторах и в валентной зоне и затем (чтобы связать две квазиравновесные системы) применив кинетические соотношения, описывающие детальное равновесие между возбуждением и излучением.

С этих и других точек зрения фосфоры рассмотрены в ряде работ⁶⁰⁻⁶². Недавно появился дополнительно еще ряд обзоров исследований фосфоров^{63, 64}.

III. ОСНОВНОЙ МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

При электролюминесценции в кристалле при обычной температуре происходит преобразование энергии приложенного электрического поля в излучение, видимое или близкое к видимому. Этот процесс можно мысленно разделить на три отчетливых этапа.

1. Во-первых, необходимо, чтобы приложенное поле возбудило кристалл до энергетического состояния, по крайней мере на несколько электрон-вольт превышающего основное. Возбужденное состояние может быть состоянием проводимости кристалла или возбужденным состоянием примесей, или состоянием с повышенной кинетической энергией в зоне проводимости или валентной зоне. В процессе возбуждения могут инжектироваться неосновные носители заряда, валентные электроны или электроны примесей могут перебрасываться в зону проводимости, а также могут ускоряться до оптических энергий носители заряда внутри зон.

2. Затем может быть необходима передача по кристаллу энергии возбуждения до места, где может происходить обратный переход в невозбужденное состояние с достаточной вероятностью излучения. Величина локального электростатического поля в той области кристалла, где происходит излучение, может сильно отличаться от величины в области возбуждения. Во многих случаях может происходить передача энергии к активатору. В случае, если передача энергии осуществляется носителями зарядов, процесс передачи может прерываться вследствие попадания носителей заряда на ловушки. Передвижение экситонов или резонансная передача могут также внести свой вклад в передачу энергии.

3. Наконец, происходит излучательный переход в невозбужденное состояние. В этом процессе могут участвовать локальные состояния примесных систем, межзональные или внутризональные переходы.

Таким образом, в электролюминесцирующих кристаллах имеют место различные комбинации процессов возбуждения, передачи энергии и излучения⁶⁵.

4. Процесс возбуждения

а. Инжекция неосновных носителей заряда. Инжекция неосновных носителей заряда в полупроводник требует расхода электрической энергии. При этом до тех пор, пока носитель заряда движется в соответствующей зоне и заряд компенсирован, общая энергия кристалла увеличивается на величину, равную ширине запрещенной зоны. Движение носителей заряда сквозь кристалл вызывается электрическим полем или градиентом концентрации носителей заряда.

Инжекция неосновных носителей заряда в полупроводниках может происходить или с поверхности, соприкасающейся с металлом (n -контакт) или в p - n -переходе. В местах соприкосновения могут создаваться различные условия и образующаяся поверхность раздела может иметь омическое сопротивление или обладать выпрямляющими свойствами, пропуская или не пропуская неосновных носителей. Формирование того или иного типа контакта в каждом отдельном случае связано с различными причинами. Среди них — разница в работах выхода, положение уровня Ферми в полупроводнике, химические или физические свойства промежуточных слоев, поверхностные состояния⁶⁶, неоднородность распределения концентрации доноров и акцепторов вблизи поверхности. Сила электростатического изображения также имеет большое значение для полупроводников с низкой диэлектрической постоянной. Обычно очень трудно определить, какое же из многочисленных свойств контакта является доминирующим. Хейнши⁶⁷ недавно довольно подробно изложил различные точки зрения на контактные явления в полупроводниках.

В качестве простейшего примера рассмотрим идеализированный случай, в котором доминирующим свойством является различие в работах выхода. Металл обладает работой выхода ϕ_m , полупроводник при данной

температуре обладает шириной запрещенной зоны ε_g , сродством к электрону x , уровнем Ферми ε_f ; концентрация доноров и акцепторов — N_d и N_a , тепловая работа выхода электронов — $\phi_s = x + \varepsilon_f$. Эти величины иллюстрируются рис. 9, а. Если эти вещества привести в соприкосновение, то электрические свойства контакта будут зависеть от соотношения величин перечисленных характеристик. Если $N_d \gg N_a$, то полупроводник относится к n -типу. Более того, если $(\Phi_m - x) \cong kT$, электроны будут в состоянии легко передвигаться в любом направлении сквозь поверхность раздела. Это случай невыпрямляющего контакта, изображенного на рис. 9, б. Если, однако, $(\Phi_m - x) \gg kT$, то перемещение электронов в полупроводник будет затруднено, и в результате образуется выпрямляющий переход. Пример выпрямляющего перехода приведен на рис. 9, в. Объемный заряд излишка опустошенных донорных уровней и отрицательный поверхностный заряд на металле образуют дипольный слой. Этот слой порождает

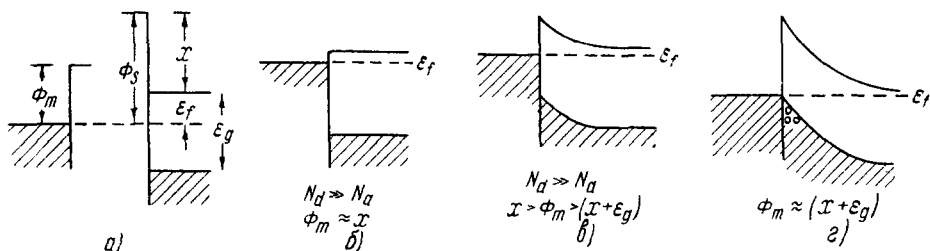


Рис. 9. Влияние относительной работы выхода Φ и уровня Ферми ε_f на природу контакта металл—полупроводник.

Диаграммы для случаев: а) металл и полупроводник независимы друг от друга, б) невыпрямляющий контакт с полупроводником n -типа; в) выпрямляющий контакт, г) инжектирующий контакт с «обратным» слоем.

электрическое поле, необходимое для уравнивания уровня Ферми в металле и полупроводнике. Это и есть хорошо известный опустошенный слой Мотта—Шоттки. Используя уравнение Пуассона, можно легко видеть, что толщина опустошенного слоя

$$d = \left[\frac{k(\Phi_m - x)}{2\pi e^2 N_s} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4,1)$$

где k —диэлектрическая постоянная полупроводника, $N_s = N_d - N_a$. Если электрический потенциал v принять равным нулю на дне полосы проводимости внутри полупроводника и обозначить расстояние внутрь полупроводника через x , то

$$v(x) = V_0 \left(1 - \frac{x}{d} \right)^2, \quad (4,2)$$

где $eV_0 = (\Phi_m - x)$. Напряженность электрического поля

$$E(x) = -\frac{2V_0}{d} \left(1 - \frac{x}{d} \right). \quad (4,3)$$

Если Φ_m не больше нескольких kT и меньше чем $x + \varepsilon_g$ и полупроводник n -типа, то уровень Ферми приближается к валентной зоне вблизи поверхности (рис. 9). Отсюда появляется инверсионный слой. Это означает, что слой вблизи поверхности раздела приобретает проводимость p -типа, и в валентной зоне появляются дырки. Таким образом, барьер способствует инжекции неосновных носителей заряда внутрь полупроводника. Для полупроводников p -типа можно привести точно такие же примеры. В примере, изображенном на рис. 9, в, можно представить себе инжекцию

основных носителей заряда. Для этого необходимо, чтобы приложенное напряжение деформировало потенциальный барьер и сделало возможным туннельное проникновение электронов из металла в полупроводник. В результате существования дополнительного напряжения обратного знака может иметь также место инжекция неосновных носителей заряда на p — n -переходе, как это показано на рис. 10. Сложные характеристики поверхности в этом случае заменяются характеристиками p — n -перехода, определяемыми свойствами объема полупроводника, в особенности донорными и акцепторными примесями. Когда p — n -переход находится в равновесии, в переходной области имеется поле, образованное объемными зарядами. Ток носителей заряда обоих типов, возникающий под влиянием этого поля, уравнивается диффузионным током в противоположном направлении. Если на переход наложено дополнительное поле в прямом

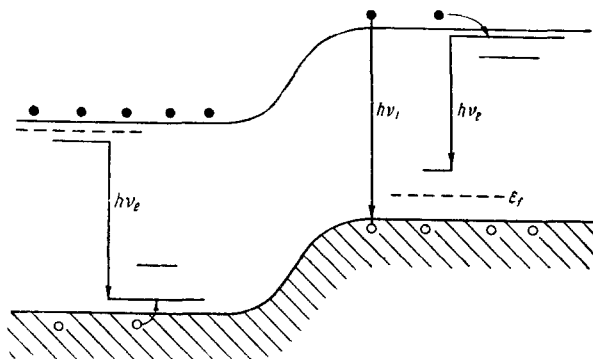


Рис. 10. Основное и примесное излучение на p — n -переходе, включенном в прямое направление

направлении с разностью потенциалов δV , то плотность дырок на n -стороне переходной области p_n будет возрастать. Ток инжектируемых дырок будет

$$I_p = e p_n \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \left[\exp \left(\frac{e \delta V}{kT} \right) - 1 \right]. \quad (4,4)$$

Подобное же выражение имеет место и для электронного тока⁶⁸. Этот излишек неосновных носителей заряда диффундирует от перехода, затухая со временем жизни τ . Средняя длина свободного пробега

$$L = \sqrt{D\tau}, \quad (4,5)$$

где D —диффузионная постоянная. Эта постоянная связана с подвижностью соотношением Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{e} \mu. \quad (4,6)$$

Если в полупроводнике имеются уровни захвата и инжектируемые носители заряда часть своего времени жизни f_t проводят на этих уровнях, тогда холловская подвижность, дрейфовая подвижность и постоянная диффузии уменьшаются в $(1-f_t)$ раз.

Уравнение (4,4) было получено из уравнения непрерывности, уравнения для тока, уравнения Пуассона и также из предположения, что концентрация инжектируемых носителей заряда мала по сравнению с концентрацией основных носителей заряда и что инжекционный ток ограничен диффузией. При достаточно высоком уровне инжекции движение носителей заряда происходит главным образом под действием электрического

поля. Эти условия изучались Херрингом⁶⁹. Холлом⁷⁰ рассмотрены явления в p — n -переходах при высоких уровнях инжекции.

б. Ионизация валентной зоны. Зинер²³ впервые указал на возможность возбуждения изолятора сильным электрическим полем таким образом, чтобы возбуждаемый валентный электрон попадал прямо в зону проводимости. Он рассчитал вероятность возбуждения для изолятора с узкой запрещенной зоной. Его выводы были распространены Мак-Афеем⁷¹ с сотрудниками и Францем⁷² на кристаллы с более широкой запрещенной зоной. Вероятность проникновения электрона в зону проводимости в единицу времени в наиболее общем случае будет:

$$p = \frac{ea}{2\pi\hbar} E \exp \left[-\frac{\pi V \sqrt{m^*} \epsilon_g^{\frac{3}{2}}}{4\hbar e E} \right], \quad (4,7)$$

где m^* —эффективная масса, E —напряженность локального электрического поля, ϵ_g —ширина запрещенной зоны, a —объем ячейки кристаллической решетки. Таким образом, полная плотность тока из области толщиной t с постоянной напряженностью поля, при полной разности потенциалов V , будет:

$$I_v = 4 \times 10^{11} q a V \exp \left[-\frac{4 \times 10^7 \left(\frac{m^*}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{3}{2}}{E} \epsilon_g^{\frac{3}{2}} \right], \quad (4,8)$$

где V выражено в вольтах, E —в вольтах на 1 см, ϵ_g —в эв, a —в Å, q —в валентных электронах на Å³ и I_v —в амперах на 1 см². Таким образом, с хорошим приближением поле, необходимое для того, чтобы получить ток в 1 а/см², может быть выражено как

$$E_v = \frac{4 \times 10^7 \left(\frac{m^*}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{3}{2}}{\ln(4 \times 10^{11} q a V)} \epsilon_g^{\frac{3}{2}}, \quad (4,9)$$

где v определяет толщину области поля высокой напряженности.

Как указывалось в разделе 2, лавинный механизм пробоя осуществляется при меньших напряженностях поля, чем те, которые необходимы для зинеровского механизма. Однако если высокая напряженность поля приложена к достаточно тонкому слою, ударное размножение, необходимое для формирования лавины, осуществиться не может, и прямая ионизация из валентной зоны представляется теоретически возможной. Точная зависимость тока от напряженности поля ожидает дальнейших исследований, в особенности для веществ с подходящей для электролюминесценции шириной запрещенной полосы.

в. Прямая ионизация примесей полем. Франц с сотрудниками произвел расчет не только для случая отрыва валентных электронов, но также для переброса в зону проводимости электронов с локальных уровней в запрещенной зоне^{72,73}. При этом предполагается, что локальные уровни с энергией ϵ_i имеют вид прямоугольной потенциальной ямы. Для ямы радиусом 3 Å вероятность освобождения из нее в единицу времени p при напряженности поля E описывается выражением

$$p = \frac{2 \times 10^7 E}{\left(\frac{m^* \epsilon_i}{m_0} \right)^{1/2}} \exp \left[-\frac{7 \times 10^7 \left(\frac{m^*}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{3}{2}}{E} \epsilon_i^{\frac{3}{2}} \right], \quad (4,10)$$

где p — измеряется в сек^{-1} , E — в в/см и ϵ_i — в эв; для получения этого выражения медленно меняющийся коэффициент заменен постоянной. Для данной формы поля и концентрации уровней ток легко вычисляется из уравнения (4,10). В кристаллах, в которых отношение диэлектрической постоянной к эффективной массе велико, кулоновские состояния примесей, которые не очень локализованы, гораздо лучше аппроксимируются водородоподобной моделью, измененной с учетом действия диэлектрической постоянной и эффективной массы. Оппенгеймер⁷⁴ оценил величину ионизирующих полей для атома водорода. В кристаллическом окружении радиус Бора получается:

$$a^* = \frac{\hbar^2 k}{m^* e^2}, \quad (4,11)$$

а энергия связи

$$\epsilon_i = \frac{m^* e^4}{2 \hbar^2 k^2}, \quad (4,12)$$

где k — диэлектрическая постоянная, m^* — эффективная масса. С помощью подстановки уравнений (4,11) и (4,12) в формулу Оппенгеймера было получено следующее выражение для вероятности ионизации полем в единицу времени

$$p = 17 \times 10^{12} \left(\frac{m^*}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{E}{k^5} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left[- \frac{7 \times 10^7 \left(\frac{m^*}{m} \right)^{\frac{1}{2}}}{E} \epsilon_i^{\frac{3}{2}} \right], \quad (4,13)$$

где E выражено в в/см и ϵ_i — в эв.

Предэкспоненциальные коэффициенты в формулах (4,10) и (4,13) одного порядка величины. Поэтому критическая напряженность поля, необходимая для ионизации в случае прямоугольной потенциальной ямы, приблизительно та же самая, что и в случае водородоподобной модели.

Водородоподобная модель, по-видимому, лучшее приближение для ионизуемых доноров в ZnS. Поэтому, например, неионизованный донор глубиной 0,1 эв, присутствующий в концентрации 10^{17} см^{-3} в кристалле ZnS толщиной $6 \times 10^{-3} \text{ см}$, дает в соответствии с уравнением (4,13) при напряженности $2 \cdot 10^4 \text{ в/см}$ ток 1 а/см^2 . С другой стороны, модель с прямоугольной потенциальной ямой будет давать лучшее приближение для случая ионизации полем электрона с ионизованного акцептора, т. е. с акцептора, потерявшего дырку. Согласно уравнению (4,10) ионизованный акцептор на глубине 3 эв под зоной проводимости, содержащийся в концентрации 10^{17} см^{-3} в кристалле ZnS толщиной 10^{-5} см , при напряженности поля 10^7 в/см дает ток 1 а/см^2 . В обоих случаях к кристаллу прикладывается напряжение 100 в.

Ответ на вопрос о том, будет ли локальный уровень опустошен лавинным процессом раньше, чем прямой ионизацией полем, зависит от многих факторов. Для того чтобы ионизация содействовала электролюминесценции, она должна произойти раньше, чем произойдет массовый пробой. Для толстых кристаллов и кристаллов с относительно широкой запрещенной зоной лавинный механизм доминирует, как уже говорилось в разделе 2. Пробивное напряжение равно $2 \div 3 \cdot 10^6 \text{ в/см}$, исключая особо тонкие образцы, где может произойти зинеровский пробой. Для кристаллов ZnS согласно уравнению (4,9) зинеровский пробой происходит приблизительно при 10^7 в/см . Таким образом, в толстых образцах ZnS возможна ионизация электрическим полем донорных уровней глубиной приблизительно 0,5 эв. В достаточно тонких кристаллах, пробой которых осуществляется через зинеровский механизм, могут быть опустошены уровни глубиной 2 эв прежде, чем произойдет пробой. В случае мелких уровней

температура, конечно, должна быть такой, чтобы уровни не опустошались преждевременно.

Имеется также интересная возможность возбуждения активированных систем без ионизации. Для осуществления такого возбуждения достаточно сильное поле должно изменить состояние, в котором возможно излучение, до энергий достаточно низких, чтобы вероятность перехода в это состояние получила конечное значение. Вдобавок время изменения поля должно быть близко ко времени жизни возбужденного состояния. Более того, возбужденное состояние должно быть достаточно хорошо локализовано, чтобы не ионизоваться приложенным полем. Изменение энергетического состояния $\Delta\epsilon$ должно возникать из разницы поляризационных способностей $\Delta\alpha$ двух состояний. Разница в индуцируемых дипольных моментах $\Delta\mu$ будет $2\frac{\Delta\epsilon}{E}$ и

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta\mu}{E} = \frac{2\Delta\epsilon}{E^2},$$

где E —приложенная напряженность поля. Для напряженности 10^8 в/см и $\Delta\epsilon=2$ эв, $\Delta\mu$ и $\Delta\alpha$ равны $20\cdot 10^{-18}$ и $60\cdot 10^{-24}$ см³ соответственно. Обе величины слишком велики, чтобы быть полученными в эксперименте. К тому же большая величина $\Delta\alpha$ несовместима с плотной упаковкой, необходимой для предупреждения ионизации полем.

д. У с к о р е н и е н о с и т е л е й з а р я д а д о о п т и ч е с к и х э н е р г и й. Чтобы стало возможным ускорение носителей заряда до оптических энергий, нужно удовлетворить двум условиям. Необходимо создать поле, способное сообщить носителям заряда большую кинетическую энергию, и необходимо инжектировать носители заряда или создать их именно в области этого сильного поля. Как видно из раздела 2, поведение электронов проводимости в электрических полях высокой напряженности изучалось в связи с пробоем твердых диэлектриков и, в более позднее время, в связи с размножением электронов на p — n -переходах, работающих в обратном направлении. Электроны испытывают ускоряющее действие со стороны поля и замедляются благодаря взаимодействию с тепловыми колебаниями решетки. При средней величине напряженности электрического поля электроны проводимости, испытывающие необычно мало соударений с фононами решетки, будут достигать достаточных энергий, чтобы ионизовать при неупругом соударении примеси или освободить электроны из валентной зоны. Типичная величина напряженности поля 10^5 в/см. Вероятность этого процесса описывается уравнением (2,1). При очень больших напряженностях поля средний электрон проводимости будет приобретать от поля энергию быстрее, чем растрчивать ее на фононах решетки, и поэтому может достигать энергий достаточных для ударной ионизации примесей или освобождения электронов из валентной зоны. Вероятность процессов в таких полях дается уравнением (2,2). Типичная напряженность поля для получения этих условий равна 10^6 в/см. При этих последних условиях будет происходить пробой в массе вещества.

Флуктуации средней длины свободного пробега, первоначально рассмотренные для пробоя диэлектриков²⁸, имеют также большое значение для возбуждения электролюминесценции⁷⁵. В упрощенной теории рассматривается, как электрон проводимости при напряженности поля E набирает энергию ϵ , необходимую для возбуждения активаторной системы неупругим соударением. Для того чтобы набрать необходимую энергию, ему необходимо совершить пробег на участке длиной l без рассеяния. В этом случае соотношение между ϵ и l будет:

$$\epsilon = eEl. \quad (4,14)$$

Вероятность более длинного чем l пробега можно получить из формулы

$$p = e^{-\frac{l}{\lambda}}, \quad (4,15)$$

где λ —средняя длина свободного пробега. Поэтому вероятность для электрона набрать необходимую энергию равна

$$p = e^{-\frac{\varepsilon}{eE\lambda}}. \quad (4,16)$$

Развивая представления об ускорительном механизме возбуждения электролюминесценции, можно объяснить отсутствие катастрофических последствий пробоя, предположив неоднородное распределение электрического поля в кристалле. Иначе говоря, так как этот механизм осуществляется при напряженностях поля, приближающихся или равных напряженностям, вызывающим пробой, необходимо, чтобы распределение электрического поля имело форму, ограничивающую возможность пробоя.

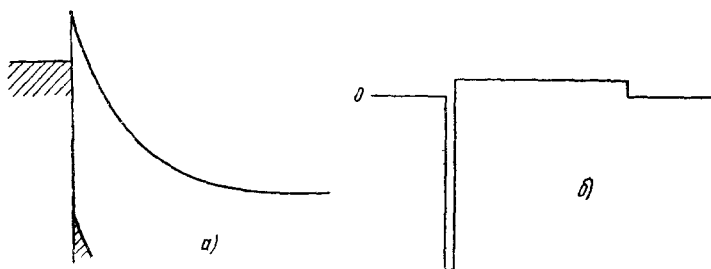


Рис. 11. Барьер опустошения типа Мотта—Шоттки:
а) распределение потенциала, б) распределение плотности электростатического заряда.

Например, узкие области высокой напряженности поля, чередующиеся с широкими областями поля небольшой напряженности, позволяют работать в более широком интервале напряжений без возникновения нестабильных пробойных условий. Размножение электронов в области высоких напряженностей поля прекращается в области малых напряженностей прежде, чем сможет развиваться лавина, достаточная для пробоя. Такие условия могут осуществляться, если в кристалле имеется барьер с большим сопротивлением. Каждый кристалл, особенно устойчивый по отношению к пробую, имеет нелинейную характеристику, так что ширина области с большой напряженностью поля, так же как и величина поля, растет вместе с приложенным напряжением.

Возможны несколько типов барьеров. Каждый из них обладает различными свойствами, подходящими для возбуждения электролюминесценции путем ускорения носителей заряда. Барьер опустошения типа Мотта—Шоттки, показанный на рис. 11 и описанный в разделе 4 а, был исследован Пайпером и Вильямсом⁷⁶ в связи с этим механизмом. Барьер особенно эффективен вблизи проводящего электрода. В полупроводниках n -типа электроны уходят сквозь кристалл с донорных уровней вблизи катода, но в связи с несимметрией барьера, электроны из катода не могут попасть в кристалл. При возрастании приложенной к кристаллу разности потенциалов барьер опустошения расширяется и напряженность поля в барьере возрастает, как корень квадратный из приложенного напряжения. Уравнения (4,2) и (4,3) применимы в этом случае, только теперь $V_0 = e(\varphi_m - x) + V_a \approx V_a$, где V_a —разность потенциалов, приложенная к опустошенному слою. Эти изменения в форме поля показаны на рис. 12. Модификация

действия барьера опустошения в случае, когда зерна фосфора взвешены в диэлектрике, изучалась Зальмом и будет рассмотрена в разделе 7а.

Другим подходящим типом барьера является собственный барьер в кристалле, связанный с его строением. Этот барьер остается неизменным по толщине при изменении напряжения, а поле, которое не зависит от места в барьере, меняется линейно с изменением напряжения.

Еще одна возможность—это $p-n$ -переход работающий в запиорном направлении. В идеализированном переходе разность концентраций

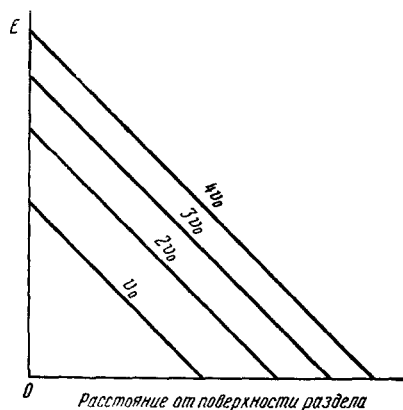


Рис. 12. Изменение формы электростатического поля с приложенным напряжением.

Графики даны для равных приращении напряжения.

доноров, акцепторы или заполненные ловушки, которые ионизуются полем только при его определенной величине, когда поле становится достаточно большим, чтобы ускорять носители зарядов. Энергии и величины ионизирующего поля этих примесей рассматривались в разделе 4,в. Носители заряда могут также быть инжектированы с поверхности кристалла. Источники могут также находиться в объеме кристалла и поставлять оттуда носителей заряда в область высокой напряженности поля. Так как эти источники могут находиться в области поля низкой напряженности, то носители могут освобождаться термически. В веществах с достаточно узкой запретной зоной концентрация собственных носителей заряда может быть достаточной для образования лавины. Наконец, носители заряда могут возникать на примесных системах или (при межзональных переходах) в результате поглощения падающих фотонов. Управление возбуждением электролюминесценции падающей радиацией будет рассмотрено в разделе 9,б.

Доноры не могут служить подходящим источником носителей заряда, как говорилось в предыдущем параграфе, если они предварительно опустошены лавинным механизмом. Это явление зависит от распределения по энергиям донорных уровней, пространственного распределения электрического поля в веществе, концентрации доноров и функции распределения кинетической энергии электронов проводимости. Функции распределения для полярных кристаллов и для неполярных кристаллов сильно различаются вследствие наличия сильных дополнительных связей при энергиях вблизи $k\theta$, где θ —характеристическая температура.

В неполярных кристаллах при полях, по порядку величины близких к пробойным, электроны проводимости могут выйти из теплового равновесия с решеткой²⁸ и, если эти носители обладают достаточной подвиж-

доноров и акцепторов меняется с расстоянием линейно. С возрастанием приложенного напряжения опустошенная зона расширяется, и в этом примере напряженность поля изменяется пропорционально приложенному напряжению в степени $2/3$. После установления высокой напряженности поля электроны либо должны быть инжектированы в эту область извне, либо должны возникнуть в ней самой. Источник носителей заряда может находиться в самой области высокой напряженности поля, если характеристика источника такова, чтобы дать возможность полю достичь соответствующей величины без преждевременного освобождения носителей зарядов. Подходящими источниками могут служить сравнительно глубо-

ностью, очень мелкие уровни могут быть опустошены лавинным механизмом. Экспериментальное подтверждение этого эффекта на германии при 4° К было недавно опубликовано Скляром и Бурштейном⁷⁷.

Основания для уравнений (4,14) и (4,15) были теоретически исследованы Надем⁷⁸. Пользуясь методом, подобным аналитическому методу, использованному Шокли¹² для изучения неомической проводимости в германии, Надь сделал вывод о зависимости подвижности электронов проводимости от поля, что существенно при оценке вероятности ускорения их до оптических энергий. Применение его аналитического метода к цинк-сульфидным фосфорам будет рассмотрено в разделе 8,б.

Джоффаукс^{79,80} теоретически исследовал характеристики возбуждения электролюминесценции в условиях, близких к условиям высокотемпературного пробоя, описанного Фрелихом с сотрудниками^{31,33}. При рассмотрении предполагалось, что электроны проводимости и электроны на уровнях захвата достигают равновесия при температуре T_e за время, короткое по сравнению со временем установления равновесия с кристаллической решеткой, которая находится при температуре T_0 . Зависимость электронной температуры от напряженности поля имеет следующий вид:

$$\frac{1}{kT_e} = \frac{1}{kT_0} - \frac{CE^2}{h\nu}, \quad (4,17)$$

где C —эмпирическая постоянная, ν —частота колебаний решетки. Концентрация электронов проводимости определяется выражением

$$n = \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{\epsilon}{kT_e} \right) \left[\frac{g}{1 + (1-f_0) \exp(-pt)} \right], \quad (4,18)$$

где ϵ —энергия электрона на уровне захвата, g и f —могут быть оценены в форме функций Бесселя от $\frac{C\epsilon E^2}{h\nu}$, f_0 —величина f в момент времени $t=0$, p —средняя вероятность ионизации электрона быстрым электроном на уровне захвата. Джоффаукс нашел, что многие из переходных эффектов, наблюдаемых в электролюминесценции цинк-сульфидов, могут быть связаны с постоянной времени $\frac{1}{p}$. Эти эффекты обсуждаются в разделе 8,в.

5. Процесс передачи энергии

а. Перемещение и захват носителей заряда. Хорошо известным способом передачи энергии внутри кристаллов фосфора является перемещение неосновных носителей заряда. В материалах n -типа, в которых уровень Ферми расположен близко к зоне проводимости, свободная дырка представляет собой запас энергии в количестве, почти равном ширине запрещенной зоны. Если эта дырка захватывается активатором, который затем захватывает электрон из зоны проводимости, то излучается фотон и большая часть энергии возбуждения исчезает из решетки. Другие процессы конкурируют с этим. Дырка может быть захвачена и центром иного типа, не способным к люминесценции. В этом центре дырка может рекомбинировать с электроном проводимости, и освободившаяся энергия возбуждения растратится на колебания решетки. Недавно Бесс⁸¹ детально теоретически рассмотрел другие безызлучательные рекомбинационные процессы. Он показал, что в случае узкой запрещенной зоны процесс типа Оже, в котором свободная дырка взаимодействует с электроном на уровне захвата и электроном проводимости вблизи уровня захвата, более вероятен, чем излучательное взаимодействие. При рекомбинации электрон и дырка аннигилируют, а другой электрон выбрасывается

с кинетической энергией, близкой к энергии, выделяющейся при рекомбинации. Соотношение эффективностей излучательного и безызлучательного процессов зависит от концентрации центров и их эффективного сечения захвата. Кроме того, может иметь место и прямая рекомбинация из зоны проводимости в валентную зону. Этот случай будет рассмотрен в разделе 6б.

Поток энергии, осуществляемый перемещением носителей заряда, зависит от градиента их концентрации, напряженности электрического поля и концентрации уровней захвата. Уровни захвата дырок изымают из обращения дырки на время, определяемое глубиной уровней и температурой. Уровень захвата не является центром рекомбинации, но он должен освободить дырку в валентную зону прежде, чем произойдет рекомбинация. Эффективные коэффициенты диффузии и подвижности дырок уменьшаются по сравнению с их величиной для свободных дырок на коэффициент, пропорциональный доле времени, когда дырки не находятся на уровне захвата.

Кинетика процессов захвата и рекомбинации изучалась многими исследователями. Холл⁸² и Шокли и Рид⁸³ получили точные выражения для поведения веществ с центрами рекомбинации лишь одного типа, имеющими только один уровень в запрещенной зоне. Хайнес и Хорибек⁸⁴ распространили это исследование на случай центров с большим числом уровней. Шен⁵⁶ и Брозер и Брозер-Варминская⁵⁸ рассмотрели особый случай фосфора, имеющего центры более чем одного типа. Розе⁵⁹ разработал качественную приближенную теорию, не затрагивающую отдельных специальных явлений в полупроводниках. Эта теория применима в широкой области условий эксперимента к различным кристаллам, содержащим в больших концентрациях дискретные уровни различной энергии в запрещенной полосе.

б. Возбуждение соударением. Как описано в разделе 4г, электрон в зоне проводимости или дырка в валентной зоне могут быть ускорены до больших кинетических энергий. При этих энергиях носители заряда, кроме возбуждения фононов, могут порождать пары электрон—дырка или возбуждать путем неупругих соударений локализованные примесные системы. Свободный электрон или дырка после получения ими энергии должны попасть к излучающему центру, как уже говорилось в разделе 5а.

Порог для образования пар трудно оценить точно. Он зависит, как от отношения эффективных масс, так и от формы энергетических зон. Если принять зоны невырожденными, параболическими со сферическими поверхностями постоянной энергии и считать эффективные массы электронов и дырок равными, то пороговая энергия образования пар будет равна одной или полутора ширинам запрещенной зоны. При этом предполагается, что энергия и импульс кристалла остаются неизменными.

Зейтц²⁸ рассмотрел теоретически вопрос о появлении пар в полярных и неполярных кристаллах. Одно из различий состоит в том, что наличие колебаний полярного типа значительно затрудняет электронам выход из термического равновесия с решеткой. Однако для обоих типов кристаллов имеется область энергий электрона, при которых потери на решетке максимальны. Если поле недостаточно велико, то может иметь место равновесие (точка, обозначенная I на рис. 2) при несколько меньших значениях кинетической энергии электрона, когда потери и приобретение энергии электроном в среднем равны. Однако флуктуации длины свободного пробега между соударениями с фононами приведут к некоторому распределению энергий, и часть электронов достигнет достаточной энергии, чтобы породить пару электрон — дырка. Иными словами, средний электрон будет

проходить расстояние λ прежде, чем породит пару, и это расстояние будет меняться с напряженностью электрического поля:

$$\lambda = A E \exp\left(\frac{B}{E}\right). \quad (5,1)$$

Поскольку электрон получает от поля количество энергии, равное ширине запрещенной зоны, на расстоянии $l = \frac{\varepsilon_g}{eE}$, то эффективность создания пар η будет:

$$\eta = \left(\frac{l}{\lambda}\right) = \frac{A^{-1}}{E^2} \exp\left(-\frac{B}{L}\right). \quad (5,2)$$

Так как порог для возникновения пар больше, чем ширина запрещенной зоны, и так как средняя энергия, при которой происходит ионизация, больше, чем порог, η не может быть больше чем примерно 0,5, даже если поле настолько сильно, что соударения с фононами случаются редко.

Зейтц²⁸ указал также, что возбуждение примесей может происходить и при сравнительно небольших напряженностях поля, если максимум кривой потерь энергии соответствует энергии электронов, превышающей энергию ионизации примесей. Если эти примеси являются активаторными центрами, то будет происходить люминесценция.

в. Экситоны и процессы резонансной передачи ч и. Передача энергии от возбужденной системы к излучающей может осуществляться без электронных носителей заряда. Это часто случается, если в излучательных переходах участвуют уровни примесей, расположенные ниже запрещенной зоны. Активаторы этого типа обсуждаются в разделе ба. Поочередный захват электрона и дырки соответственно из зоны проводимости и валентной зоны, очевидно, невозможен, и к тому же, так как глубоко лежащие уровни тесно связаны, эффективное сечение для возбуждающего соударения может быть очень маленьким. В разделе ба также рассмотрена активаторная система, имеющая с основной и возбужденный уровни в запрещенной зоне. Для нее следует нормально ожидать возбуждения носителями заряда, однако нельзя исключить также возможности возбуждения путем захвата экситона.

Перемещение электронов и дырок в зоне проводимости и валентной зоне полупроводника или изолятора сопровождается переносом заряда. Кроме того, теоретически допустимо^{85,86} состояние кристалла, в котором возбужденный электрон и дырка движутся совместно, не перенося заряда. Такая пара электрон—дырка называется экситоном. Измерения фотоэлектронной эмиссии обнаружили наличие экситонов в щелочно-галогидных кристаллах и взаимодействие экситонов с электронными ловушками на анионных вакансиях⁸⁷. Наблюдение тонкой структуры полосы поглощения вблизи края полосы фундаментального поглощения⁸⁸ и измерение не сопровождающейся переносом заряда диффузии энергии возбуждения⁸⁸⁻⁹¹ навело на мысль о существовании экситонов в сульфиде кадмия. Было предложено привлечь диффузию экситонов для объяснения передачи энергии при катодолюминесценции сульфида цинка⁹². Можно ожидать, что в области низкой напряженности поля электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне будут рекомбинировать, образуя экситоны. Экситоны обладают большой вероятностью быть захваченными активаторной системой, тем самым возбуждая ее.

Ферстер⁹³ предложил диполь-дипольный механизм взаимодействия для объяснения эффективной передачи энергии возбуждения от сенсibiliзирующих примесей, которые поглощают возбуждающее излучение, к излучающим активаторным примесям. Он нашел теоретически, что

посредством этого механизма передача энергии может происходить между молекулами органического люминофора, расположенными на расстоянии до 80 Å. Ботден^{94,95} и Декстер⁹⁶ применили этот механизм к неорганическим фосфорам. Глубоко лежащие уровни марганца в сульфидах цинка, по-видимому, возбуждаются этим механизмом (см. раздел 6а)

6. Излучение

а. Примесные системы. Активаторные системы типа описанных в разделе 3 ответственны за излучение во многих электролюминесцентных веществах. Сюда относятся как системы с энергетическими

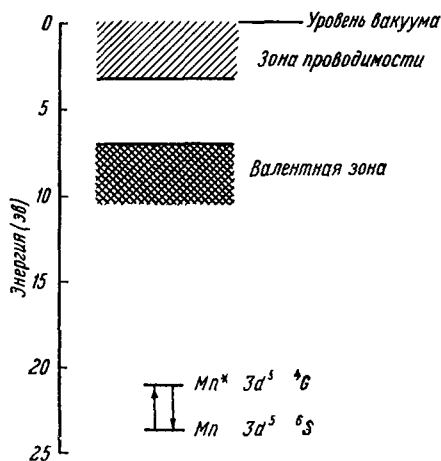


Рис. 13. Приблизительная схема структуры энергетических уровней для ZnS-Mn , имеющего эффективные заряды $+1$ и -1 на атомах Zn и S соответственно и деформировавшего уровень $\text{Mn } 3d^5$.

уровнями, подобными деформированным внутрикристаллическими взаимодействиями уровням свободных ионов, так и системы с уровнями, больше похожими на деформированную систему энергетических зон кристалла. Первый тип обычно характеризуется глубоко лежащими уровнями, часто ниже запрещенной зоны, и следовательно, вполне стабильными при высоких напряженностях поля. Возбуждение этого типа центров может поэтому осуществиться в области высокой напряженности электрического поля, где происходит общее возбуждение кристалла. Эти активаторы могут возбуждаться неупругими соударениями и резонансной передачей. Второй тип активаторов характеризуется тем, что их основное состояние располагается выше валентной зоны, а возбужденное вблизи зоны проводимости, и поэтому такая система нестабильна при высоких на-

пряженностях поля. Возбуждение этого типа активаторов может происходить путем захвата носителей заряда или экситонов, а также путем неупругих соударений. Если возбуждение происходит в области высокой напряженности поля, как должно быть в случае возбуждения соударением, ионизация полем происходит раньше, чем излучение. Чтобы произошло излучение, поле должно быть выключено и электроны проводимости должны иметь возможность вернуться обратно в эту область. Марганец, как замещающая примесь, дает излучение во многих электролюминесцентных веществах. Эта примесная система обладает глубоко лежащими уровнями, приблизительно совпадающими с уровнями свободного двухвалентного иона. В фосфоре ZnS-Mn , например, марганец замещает цинк. Приблизительная диаграмма энергетических уровней для этого случая показана на рис. 13. В этом кристалле и при ионных и при ковалентных связях излучение происходит с участием состояния $3d^5$. Основным состоянием является 6S . Возбужденное состояние может быть аппроксимировано состоянием ${}^4G^{97}$, хотя вследствие взаимодействия углового момента свободного иона с полем кристалла этот угловой момент свободного иона не сохраняется *). Мультиплетность основного состояния

*) При этом классификация состояний по значениям этого момента теряет смысл. (Прим. перев.)

и изменение мультиплетности при возбуждении обнаружена экспериментально в $\text{ZnF}_2\text{-Mn}$ путем измерения магнитной восприимчивости⁹⁹. Другие данные, связанные с определением уровней марганца, принимающих участие в люминесценции, обсуждаются Кликком и Шульманом⁹⁷, Орджелом¹⁰⁰ и Джонсоном и Хьюджемсом¹⁰¹.

Во многих фосфорах активирующий марганец хорошо возбуждается путем резонансного взаимодействия с другими примесными системами, возбуждаемыми посторонним источником⁹⁵. Так как основное состояние марганца в ZnS расположено ниже верхнего края валентной зоны, то захват инжектируемых дырок невозможен. Так как ответственное за излучение возбужденное состояние только на 2,1 эв выше основного, и так как ширина запрещенной зоны в ZnS равна 3,7 эв, то активаторная система в ZnS-Mn , рассчитанная по методу, описанному в разделе 4в, является

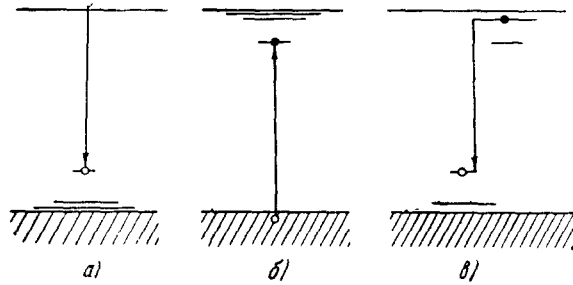


Рис. 14. Излучательные переходы между:

а) электроном из зоны проводимости и неионизированным акцептором, б) дыркой из валентной зоны и неионизированным донором, в) не соседней парой донор—акцептор.

устойчивой по отношению к ионизации электрическим полем вплоть до напряженностей 10^7 в/см.

Как сказано в разделах 1 и 3, электронные состояния донорных и акцепторных примесей в полупроводниках, имеющих структуру алмаза, сфалерита или вурцита, могут рассматриваться как деформированные уровни данной структуры чистого кристалла.

В том случае, когда замещающие доноры и акцепторы содержатся в очень малых концентрациях ($c < 10^{-5}$) в веществах с высокой диэлектрической постоянной ($k > 10$), степень объединения α_i , определяемая уравнением (3,2), пренебрежимо мала, и поэтому только изолированные доноры и акцепторы могут быть ответственны за излучение, связанное с энергетическими состояниями этих примесей.

Возможные излучательные переходы, связанные с этими уровнями, являются межзональными переходами, при которых или начальный или конечный уровень является уровнем деформированной зональной структуры. Излучение фотона будет сопровождать переход электрона из зоны проводимости на акцепторный уровень, как показано на рис. 14,а, или дырки из валентной зоны на донорный уровень, как показано на рис. 14,б. Недавно Боулден¹⁰² рассчитал теоретически вероятности этих излучательных переходов. Ранее Хайнес и Вестфаль⁹ сообщили об экспериментальных доказательствах существования этих переходов в элементарных*) полупроводниках. Их работа будет рассмотрена более полно в разделе 10а.

Всякий раз, как доноры и акцепторы присутствуют в несколько больших концентрациях ($c > 10^{-5}$) в веществах с малой или средней величиной

*) Типа Ge и Si. (Прим. перев.)

диэлектрической постоянной ($k < 10$), степень объединения α_i , полученная по формуле (3,2), оказывается уже вполне заметной величиной. Следовательно, в дополнение к уже рассмотренным излучательным процессам в изолированных донорах и акцепторах, необходимо учитывать излучательные переходы объединенных донорно-акцепторных пар. Представляют интерес те объединенные пары, которые сохраняют некоторые кулоновские уровни от изолированных доноров и акцепторов, как показано на рис. 14,в, и имеют к тому же достаточное перекрытие донорных и акцепторных состояний, так что матричные элементы для излучательных переходов между этими уровнями конечные. Эти переходы являются также, по существу, межзональными переходами, в которых, однако, и начальный и конечный уровни перехода являются уровнями деформированной зонной структуры. В частности, излучательные переходы являются переходами с донорного уровня на объединенный с ним акцепторный.

Объединенные пары, в принципе, могут быть возбуждены не только захватом экситона, но и последовательным захватом носителей заряда противоположных знаков, как в случае изолированных доноров и акцепторов. Эффективное сечение захвата второго носителя заряда должно быть больше для двухатомной примесной системы, чем для одноатомной, так как кулоновские состояния могут захватить второго носителя в объединенной системе. Кулоновские состояния изолированных доноров и акцепторов не могут захватить второго носителя. Эффективное сечение излучательных переходов в двухатомных системах уменьшается, если до излучения имеет место термическая ионизация. Основная излучающая примесная система в фосфорах сфалеритной структуры, содержащих доноры и акцепторы, определяется вполне четко из экспериментальных данных. Например, можно быть уверенным, что в фосфоре $\text{ZnS-Cu}_1\text{Cl}$ 10^{-4} моля доноров и акцепторов объединяются. Однако работы Бриля¹⁰³, исследовавшего отношение между концентрацией излучающих центров и примесей при катодолюминесценции, наводят на мысль, что основной излучающей системой является необъединенный с донором акцептор¹⁰⁴. С другой стороны, эксперименты Пренера и Вильямса⁴⁹, заключавшиеся в образовании замещающей меди на произвольных местах Zn из радиоактивного Zn^{65} подтверждают предположение, что излучающей системой является объединенная пара ближайших соседей.

Представляется возможным примирить результаты этих исследований путем предположения, что почти все акцепторы, не имеющие в числе ближайших соседей доноров, дают вклад в обычную люминесценцию. Однако эти акцепторы не так изолированы от доноров, как они были бы изолированы при случайном распределении. Они частично объединены и таким образом способны лучше использовать возбужденный уровень соседнего донора в качестве излучающего уровня для центра люминесценции¹⁰⁵. Другими словами, интенсивность излучения I связана с концентрацией донорно-акцепторных пар; каждый тип пары характеризуется расстоянием между примесями r_i , которое определяет концентрацию α_i эффективным сечением захвата электронов проводимости σ_i и вероятностью излучательного перехода A_i :

$$I = \sum_i K_i \alpha_i c n \sigma_i A_i, \quad (6,1)$$

где c и n — соответственно общая концентрация пар и электронов проводимости. Коэффициент K_i включает в себя действие ионизации и захвата электронов на ловушках до излучения и вероятность возбуждения пары i -го типа. Если эту интенсивность сопоставить с интенсивностью той же самой концентрации доноров и акцепторов, но распределенных случайно,

то становится понятной малая эффективность Si, образовавшейся из Zn⁶⁵. С другой стороны, очевидное изменение концентрации центров люминесценции с концентрацией активатора зависит от той части распределения, которая определяет сумму (6,1). Поэтому центры люминесценции в цинк-сульфидных фосфорах не могут состоять из одиночных примесных систем. Они связаны с распределением двухатомных примесных систем, характеризующихся отдельными межпримесными расстояниями и соответственно измененной структурой энергетических уровней и вероятностей переходов. Для выяснения того, какая именно часть распределения акцепторно-донорных пар определяет обычную люминесценцию в цинк-сульфидных фосфорах, необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования.

В общем, однако, можно ожидать, что донорные и акцепторные системы, изолированные или объединенные в основных или комбинированных полупроводниках, будут испускать фотоны при поочередном захвате дырки и электрона. За ударным возбуждением этих систем в области высокой напряженности поля немедленно следует их ионизация полем. В связи с этим излучение будет задерживаться до тех пор, пока не прекратится действие поля. Объединенные пары, когда они имеются, могут также возбуждаться при захвате экситона.

б. Ме ж з о н а л ь н о е и з л у ч е н и е. В отсутствие активаторов и других локализованных центров рекомбинации, главным механизмом рекомбинации свободных носителей заряда становятся межзональные оптические переходы. Другим путем размена энергии при рекомбинации может быть эмиссия фононов. Этот механизм, невероятный в случае германия, становится еще менее вероятным при увеличении ширины запрещенной зоны. Им можно пренебречь в случае кристаллов, прозрачных для излучений видимой области спектра.

Ван Русбрек и Шокли¹⁰⁶ описали метод расчетной оценки излучательной рекомбинации свободных электронов и дырок в кристаллических твердых телах. Излучение фотона при рекомбинации есть событие, обратное оптическому поглощению на краю фундаментальной полосы поглощения. При термическом равновесии эти два процесса должны происходить с одинаковой скоростью в каждом интервале длин волн. Согласно закону излучения Планка плотность фотонов равна

$$p \, d\varepsilon = \frac{8\pi k_0 \varepsilon^2 \, d\varepsilon}{h^3 c^2 v_g (e^{\varepsilon/kT} - 1)}, \quad (6,2)$$

где k_0 —оптическая диэлектрическая постоянная, v_g —групповая скорость в рассматриваемой среде и ε —энергия фотона. Вероятность поглощения фотона в единицу времени

$$P(\varepsilon) = \alpha(\varepsilon) v_g, \quad (6,3)$$

где α —коэффициент поглощения рассматриваемой среды. Скорость образования пар, равная скорости рекомбинации, получается равной

$$\begin{aligned} G &= \int P(\varepsilon) q(\varepsilon) \, d\varepsilon = 8\pi c \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \int k_0 \alpha u^2 e^{-u} \, du = \\ &= 6,8 \cdot 10^{18} \left(\frac{T}{300} \right)^3 \int k_0 \alpha u^2 e^{-u} \, du, \end{aligned} \quad (6,4)$$

где $u \equiv \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)$ —безразмерная переменная интегрирования. Величиной (-1) , в уравнении (6,2), можно пренебречь в тех полупроводниках, в которых $\varepsilon_g \gg kT$.

Рекомбинация свободных положительных и отрицательных носителей заряда проходит по бимолекулярной схеме. Так как это справедливо и для равновесных и для неравновесных условий, то скорость рекомбинации при произвольных концентрациях электронов и дырок может быть связана с равновесной, скоростью образования соотношением

$$R = \frac{n_c n_v}{n_{c0} n_{v0}} G = R_0 n_c n_v, \quad (6,5)$$

где n_c и n_v — соответственно концентрации электронов и дырок, и n_{c0} и n_{v0} — их равновесные концентрации. Так как $n_{c0} n_{v0} = n_i^2$, скорость рекомбинации при равновесии не зависит от положения уровня Ферми. Собственная концентрация каждого из носителей заряда в равновесии для случая параболических зон определяется уравнением (1,1).

В случае веществ, имеющих узкую запрещенную зону, n_i^2 сравнительно велико. Таким образом, для низких уровней инжекции δn и δp равны и малы по сравнению с плотностью основных носителей заряда. В этом случае легко показать, что прирост основных носителей заряда затухает мономолекулярно с показателем времени

$$\tau = \frac{n_i^2}{(n_{c0} + n_{v0}) G}. \quad (6,6)$$

Если концентрация инжектируемых носителей заряда сравнима с концентрацией основных, скорость рекомбинации зависит от концентрации носителей. Для фосфоров при температуре, не сильно превышающей комнатную, n_i так мало, что скорость равновесной рекомбинации бесконечно мала по сравнению с практически интересными скоростями.

Комбинируя уравнения (6,4), (6,5) и (1,1), получим выражение для коэффициента рекомбинации R_0

$$R_0 = \frac{2\pi h^3}{m^{*3} c^2} \int k_0 \alpha u^2 \exp(u_0 - u) du = 1,1 \cdot 10^{-20} \left(\frac{m}{m^*}\right)^3 \int k_0 \alpha u^2 \exp(u_0 - u) du. \quad (6,7)$$

Рис. 15 показывает, как меняется эффективное сечение излучательных рекомбинаций σ с изменением наиболее существенных параметров. Было сделано предположение, что коэффициент поглощения равен 1 см^{-1} на краю полосы и возрастет экспоненциально до максимальной величины, оставаясь потом постоянным. В случае Ge подстановка $\alpha(\epsilon_g) = 1 \text{ см}^{-1}$ приводит к согласию между оптическими и тепловыми величинами^{107, 108}.

Мак-Фарлан и Робертс¹⁰⁹ предложили другой метод определения края полосы из оптических данных. Коэффициент рекомбинации возрастет с возрастанием показателя преломления, с уменьшением эффективной массы, с возрастанием ширины запрещенной зоны, с возрастанием температуры, а также со скоростью возрастания коэффициента поглощения у края полосы и со значением максимального уровня, которого он достигает. При большой величине коэффициента поглощения вблизи края полосы важную роль начинает играть реабсорбция. Поэтому, если желательно, чтобы из кристалла вышла значительная часть излучения, необходимо пользоваться тонкими образцами. Если край полосы поглощения чрезвычайно крутой, то связь между электронами и фотонами не будет более слабой в нужном интервале частот, и этот анализ становится несостоятельным.

В случае Ge величина коэффициента рекомбинации достигает $10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$, а для Si только $2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$.

Эти относительно малые величины связаны с непрямыми переходами, т. е. невертикальными переходами на диаграмме энергия—импульс

электрона. Последовательное медленное возрастание коэффициента поглощения $\frac{d \ln \alpha}{d \varepsilon}$ доходит для германия приблизительно до 25 эв^{-1} при $h\nu = 0,7 \text{ эв}$. В этом случае небольшой коэффициент рекомбинации частично компенсируется большой диэлектрической постоянной.

ZnS является примером вещества со сравнительно широкой запрещенной зоной и более крутым возрастанием коэффициента поглощения.

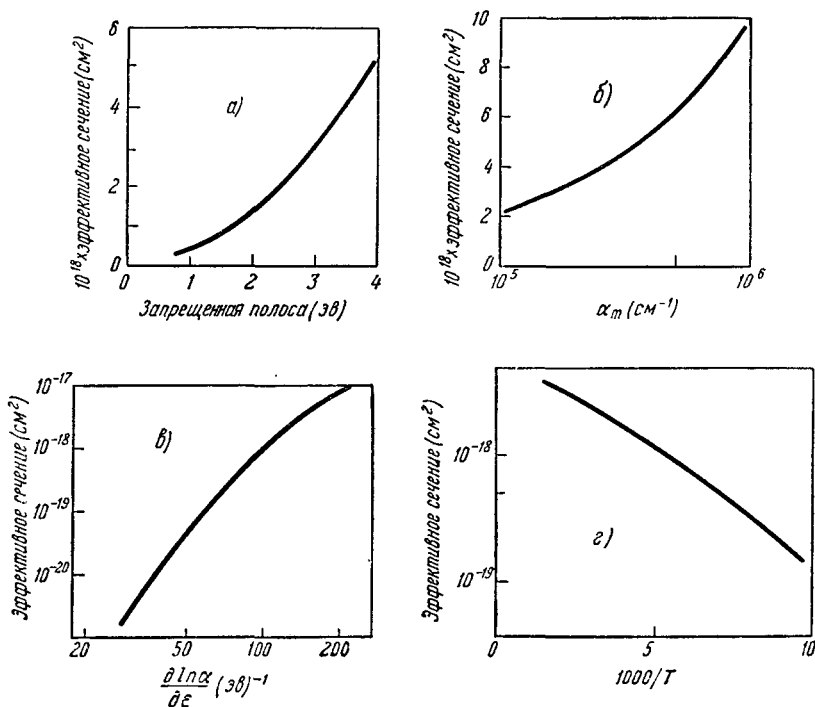


Рис. 15. Поперечное сечение для межзональной излучательной рекомбинации как функции:

а) ширины запрещенной зоны, б) максимального коэффициента поглощения, в) наклона края зоны, г) температуры. Когда они не являются переменными, эти величины следующие:

$$\varepsilon_g = 2,5 \text{ эв}, \quad \alpha_m = 10^5 \text{ см}^{-1}, \quad \frac{d \ln \alpha}{d \varepsilon} = 120 \text{ эв}^{-1} \text{ и } T = 300^\circ \text{ К.}$$

$$\text{Во всех случаях } \frac{m^*}{m} = \frac{1}{2} \text{ и } k = 7.$$

Ширина запрещенной зоны $3,7 \text{ эв}$ и коэффициент поглощения возрастает экспоненциально с $\frac{d \ln \alpha}{d \varepsilon}$, равным $80 \text{ эв}^{-1} \cdot 10^{10}$. Если предположить эффективную массу равной $0,25 m_e$ и максимальный коэффициент поглощения равным 10^5 см^{-1} , то при комнатной температуре коэффициент рекомбинации равен $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$.

Рекомбинации на безызлучательных центрах будут происходить с относительной скоростью, пропорциональной отношению эффективных сечений для этих двух случаев, конечно, в том случае, если эти рекомбинации также бимолекулярны. Это было рассмотрено Пайпером и Вильямсом⁶⁵. Рекомбинация на локализованных центрах *) происходит бимолекулярно до тех пор, пока вероятность термической диссоциации, следующей

*) Смысл термина localized center неясен.

за захватом носителя заряда центром, сравнима с вероятностью захвата носителей заряда противоположного знака. Однако при достаточно высоких концентрациях носителей заряда механизм безызлучательных переходов становится мономолекулярным и скорость ограничивается концентрацией центров рекомбинации. Если n —концентрация свободных носителей заряда, N —концентрация центров рекомбинации и если $n \ll N$, тогда

$$f = \frac{\sigma}{(\sigma + \sigma_l)},$$

где f —доля случаев рекомбинации прямо из зоны в зону, σ_l —эффективное сечение центра рекомбинации, σ —эффективное сечение излучательной рекомбинации. Если $n \gg N$, тогда

$$f = \frac{n\sigma}{(n\sigma + N\sigma_l)}, \quad (6,9)$$

эффективное сечение излучательной рекомбинации

$$\sigma = \frac{R_0}{v}, \quad (6,10)$$

где v —тепловая скорость свободного заряда. При комнатной температуре для R_0 порядка 10^{-11} эффективное сечение рекомбинации с излучением равно 10^{-18} см². Если поперечное сечение соответствующего атома 10^{-15} см², то излучательные рекомбинации не являются конкурирующими до тех пор, пока $n \gg N$.

И з л у ч е н и е л а в и н ы. Если в узкой области кристалла достигнута напряженность поля, достаточная для лавинного пробоя, то в связи с наличием носителей заряда, обладающих высокой энергией, возможно появление излучения. Излучение лавины содержит часть, возникающую в результате межзональных рекомбинаций. Однако эта доля отличается от межзонального излучения, описанного в разделе 6б, тем, что она возникает, когда или электроны или дырки имеют большую кинетическую энергию. К тому же внутризональные излучения могут сопутствовать излучению лавины.

В принципе можно ожидать, что рекомбинационная компонента спектра излучения лавины будет простирается от ϵ_g до $\epsilon_g + \epsilon_h + \epsilon_e$, где ϵ_g —ширина запрещенной зоны, ϵ_h и ϵ_e —максимальная кинетическая энергия соответственно дырки и электрона, необходимая для ионизации соударением. Имеется пренебрежимо малая вероятность существования носителей заряда с кинетической энергией, большей, чем необходимо для создания путем соударения пары электрон—дырка. Вероятность излучательного взаимодействия высокоэнергетических дырки и электрона весьма незначительна. Следовательно, наиболее разумный верхний предел энергии фотонов определяется $\epsilon_g + \epsilon_h$ или $\epsilon_g + \epsilon_e$, смотря по тому, что больше. Этот предел соответствует рекомбинации высокоэнергетического носителя заряда одного знака с носителем заряда другого знака, находящимся в равновесии с кристаллической решеткой. Как говорилось в разделе 2, ϵ_h и ϵ_e превосходят ϵ_g на величину, которая зависит от эффективных масс и от структуры энергетических зон.

Можно ожидать, что спектр внутризональной доли излучения лавины будет лежать между нулем и ϵ_h или ϵ_e , смотря по тому, что больше. Сохранение импульса, однако, требует третьего участника. Если третьим участником является электрон или дырка, то верхний предел спектра будет заметно изменяться.

Вероятность излучения лавины, рассчитанная на одного носителя заряда, очень мала. В связи с этим можно ожидать, что в эффективных

фосфорах излучение примесных активаторных центров будет маскировать излучение лавины. Идеи, изложенные выше, были рассмотрены Ньюменом¹¹ и Чайновехом и Маккеем¹¹¹ в связи с излучением при пробое в $p-n$ -переходах у элементарных полупроводников. Эти работы будут рассмотрены более полно в разделе 10б.

IV. ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СУЛЬФИДОВ ЦИНКА

Несмотря на то, что имелись более ранние сообщения об излучении света кристаллами карбида кремния при возбуждении электрическим током, сульфид цинка был первым веществом, описанным в литературе как электролюминесцирующее⁵. До настоящего времени исследования на сульфидах цинка преобладают при изучении электролюминесценции. Значительная часть опубликованных экспериментальных данных не может быть подробно рассмотрена в этой статье. Дополнительные материалы по этому вопросу можно найти в статье Дестрио и Айвея¹¹², в трудах конференций в Кембридже¹¹³ и Париже¹¹⁴ и в последних обзорах Матосси¹¹⁵ и Кюри^{115а}. В дальнейшем изложении будут отбираться экспериментальные данные, по-видимому, подтверждающие представления об отдельных этапах основного механизма электролюминесценции. Имеются заметные расхождения между деталями наблюдений и их интерпретацией. На некоторые из этих противоречий будет указано. Наличие противоречий становится более понятным, если представить себе сложность и противоречивость механизма электролюминесценции. В связи с тем, что важную роль играет способность электролюминесцирующего кристалла к передаче энергии, нужно непременно повышать степень его чистоты и совершенства. Особенно это важно вблизи предела чистоты, который допускается при изучении других люминесцентных свойств. Имеются определенные доказательства, подтверждающие предположение о том, что в электролюминесценции сульфида цинка энергия отбирается от электрического поля путем ускорения электронов проводимости до оптических энергий. Излучение фотонов, совершенно очевидно, происходит на центрах активатора.

7. Экспериментальные образцы

а. Образцы из порошка и диэлектрика. Фосфоры удобнее всего готовятся в виде мелкокристаллических порошков с размерами кристалликов от долей микрона до десяти или двадцати микрон диаметром. Эти порошковые фосфоры образуются при высокой температуре. В ходе приготовления в них вводятся примеси в количествах, составляющих единицы на миллион. По сравнению с фотолюминесцирующими люминофорами хороший электролюминофор содержит сравнительно более высокую концентрацию примесей. Спектр излучения этих веществ можно изменять в широких пределах, меняя концентрацию активатора и соактиватора⁵⁰. Первые опыты Дестрио⁵ проведены на цинк-сульфидных активированных медью электролюминофорах, получивших теперь широкое распространение. В литературе имеются сообщения, что обработка поверхности кристаллов люминофора имеет большое значение для появления способности электролюминесцировать^{116,117}. Внесение трубчатых дислокаций (stacking disorder) в структуру кристалла, как недавно было показано, способствуют появлению электролюминесценции¹¹⁸. Изучение электролюминесценции проводилось также на смешанных кристаллах, у которых часть цинка или серы заменена соответственно кадмием или селеном. Поскольку кристаллы ZnS , CdS , $ZnSe$ и $CdSe$ имеют одинаковую структуру и почти ту же самую постоянную решетки, возможно образование на

твердых растворов во всех пропорциях¹¹⁹. Кристаллы цинк-кадмий-сульфоселенида, богатые сульфидом цинка, по электролюминесцентным свойствам отличаются от сульфида цинка лишь в деталях.

Чтобы подвергнуть фосфор действию интенсивного электрического поля и при этом удобно контролировать величину приложенного напряжения, фосфор заключают между двумя параллельными проводящими плоскостями, располагаемыми на расстоянии от 20 до 100 микрон друг от друга. Типичный образец показан на рис. 16. Одна из обкладок должна быть сделана полупрозрачной, чтобы можно было наблюдать возникающее

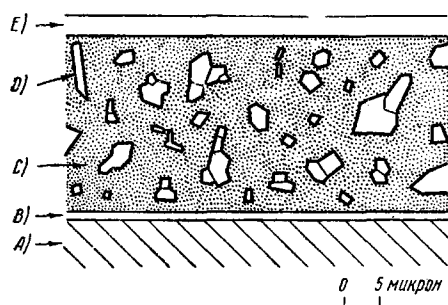


Рис. 16. Типичный электролюминесцирующий образец из порошкового ZnS. А — стекло, В — прозрачный проводящий слой, С — прозрачный диэлектрик, D — частицы фосфора, E — проводящий слой.

излучение. Для этого можно на стекло нанести тонкий проводящий и прозрачный слой окиси олова или титана. Для повышения электрической прочности образца фосфор обычно внедряют в жидкий или твердый диэлектрик. Этот фосфорный слой находится в контакте с обкладками. Таким образом, можно работать на высоких напряжениях без образования газового разряда. Для улучшения электрической прочности образца иногда используется второй твердый диэлектрик. Второй электрод (обкладка) может быть изготовлен из металлической фольги, из слоя напыленного металла или проводящей метал-

лической пасты. Твердый металлический электрод может быть более точно расположен по отношению к первому электроду. В связи с этим твердый электрод используется, когда важно хорошо контролировать электрическое поле в образце.

Диэлектрическая среда влияет также на относительную напряженность поля в частицах фосфора. Этот факт был впервые подчеркнут Робертсом¹²⁰ в связи с электролюминесценцией. Для случайного распределения шариков произвольного диаметра из вещества с диэлектрической постоянной k_1 , внедренного в среду с диэлектрической постоянной k_2 , заполняющую объем между двумя параллельными проводящими плоскостями, разделенными расстоянием d , отношение напряженности поля внутри шариков E_1 к средней напряженности поля $E_0 = \frac{V}{d}$ равно

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{3k_2}{2k_2 + k_1 - f_v(k_1 - k_2)}, \quad (7,1)$$

где f_v — доля объема, занимаемая шариками. Это иллюстрирует более общее следствие электростатики: при заданной геометрии в двухкомпонентной системе с постоянным приложенным потенциалом возрастание диэлектрической постоянной одной системы вызывает увеличение средней напряженности поля в другой.

б. Монокристаллы. Из расплава смеси с постоянными жидкими фазами можно вырастить крупные монокристаллы. Было показано, что выращивание из растворов является удовлетворительным путем создания крупных кристаллов растворимых смесей. Сульфид цинка не имеет жидкой фазы, устойчивой при атмосферном давлении, и он нелегко растворяется. Выращивание кристаллов сульфида цинка поэтому осуществляется из газовой фазы. Совсем недавно было сообщено, что сульфид цинка расплавляется при температуре 1830°С под давлением аргона в 10 атмосфер¹²¹.

Техника выращивания отдельных кристаллов ZnS и CdS была значительно улучшена в течение последнего десятилетия. Геометрическая величина кристалла и его совершенство очень чувствительны к условиям опыта. В особенности плохо эта техника поддается контролю при выращивании электролюминесцирующих кристаллов.

Среди методов, описанных в литературе, отметим следующие: реакция между цинком и сероводородом в потоке горячего газа¹²² и сублимация сульфида цинка в токе горячего газа с последующим зарождением и ростом отдельных кристаллов в более холодной зоне нагреваемой кварцевой трубы, как показано на рис. 17^{123,121}. В подходящих условиях можно вырастить за несколько часов кристаллы размером в несколько миллиметров. Кристаллы могут также выращиваться в вакууме¹²⁵ и в запаянных газонаполненных системах в кварцевых сосудах. Последние методы требуют для выращивания кристаллов тех же размеров большего времени.

Вурцитная (гексагональная) структура обычно появляется при выращивании кристаллов по любому из вышеупомянутых методов, хотя иногда наблюдается и структура цинковой обманки (кубическая). С помощью рентгеноструктурного анализа в этих кристаллах обнаруживаются винтовые дислокации¹²⁷. Имеются доказательства возрастания плотностей уровней захвата в связи с наличием винтовых дислокаций.

Для получения при активации одиночных кристаллов с равномерным распределением электрических и люминесцентных свойств, требуется дальнейшее улучшение техники. Ряд методов уже применяется с определенным успехом.

Активация производится путем добавления примесей к навеске сульфида цинка в отпаянной ампуле¹²⁴, путем добавления в момент роста кристалла паров примесей с помощью струи газа¹²⁸ и путем диффузионного пропикновения примесей в кристалл после того, как он выращен¹²⁹.

Свойства электродов, нанесенных на поверхность кристаллов, зависят от способа их нанесения. Для электродов пользуются металлической фольгой, серебряной пастой или аквадагом. Превосходной однородностью обладают электроды из напыленного в вакууме металла. В ряде работ описаны способы получения невыпрямляющих контактов^{130, 131}.

в. Т о н к и е п л е н к и. Тонкие пленки кристаллического сульфида цинка успешно наносились на стеклянное основание либо путем газовой реакции, либо путем испарения смеси в вакууме. Кузано и Штудер¹³² сообщили, что прозрачные пленки цинксульфидных фосфоров толщиной около 10μ могут быть получены при реакции цинка и сероводорода на горячей поверхности стекла пирекс. Активаторные примеси вводятся в растущую пленку путем создания потока паров соответствующих металлов. Соактивация осуществляется смешиванием хлоридов металла с активатором. Эта пленка может быть также нанесена на поверхность проводящего стекла. Единственным проводящим слоем, не портящимся в процессе выращивания фосфорной пленки, является двуокись титана. Второй электрод очень легко приложить к поверхности фосфора. К этим пленкам может быть приложено электрическое поле большой напряженности, так

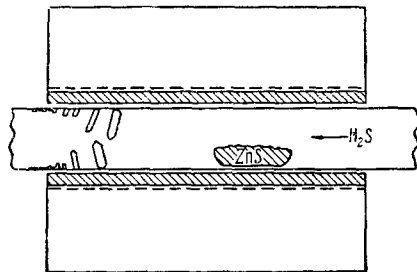


Рис. 17. Поперечное сечение печи для выращивания отдельных кристаллов сульфида цинка.

H_2S проходит над горячей навеской порошка ZnS , увлекая за собой его пары в более холодную стенку кварца, где зарождаются и растут кристаллы.

как они обладают большой электрической прочностью, выдерживая поля со средней напряженностью 10^5 в/см. Пример такой пленки с электродами приведен на рис. 18.

Сульфид цинка, как и другие фосфоры, может сублимировать в вакууме. Чтобы получилась люминесцирующая пленка, вещества могут быть осаждены на нагретую стеклянную подложку¹³³ или же прогреты дополнительно после осаждения¹³⁴. Примеси испаряются вместе с основным веществом, так что фосфор преобразуется целиком. Электроды, подоб-

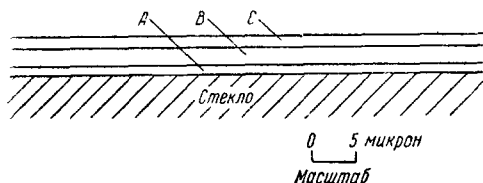


Рис. 18. Поперечное сечение образца из тонкопленочного фосфора:

1—проводящий слой TiO_2 ; B— $ZnS-Mn$, C—непроводящий проводящий слой.

ные описанным в предыдущем параграфе, очевидно, не могут быть использованы с этим типом пленок.

а. Основные свойства. Когда образец из порошка в диэлектрике, подобный описанному в разделе 7а, возбуждается синусоидальным напряжением, возникает электролюминесценция. Величина яркости растет при возрастании возбуждающего напряжения или частоты. При низких частотах она приблизительно пропорциональна частоте возбуждающего напряжения. При сравнительно высоких частотах она достигает насыщения и при дальнейшем повышении частоты может уменьшаться. Степени отклонения от линейной зависимости различны для разных фосфоров и разных величин возбуждающего напряжения. На рис. 19 приведены примеры таких характеристик. Такие же характеристики наблюдались в случае одиночных кристаллов⁷ и тонких пленок¹³⁵. Мгновенные значения излучения можно наблюдать с помощью фотоумножителя и осциллографа. Можно видеть, что излучение имеет вид всплесков с максимумом, не совпадающим с максимумом приложенного напряжения. Примеры образующихся волн излучения показаны на рис. 20 и 21. Пульсация яркости имеет двойную частоту по сравнению с возбуждающим напряжением. Однако при наблюдении отдельных электролюминесцирующих точек было отмечено, что они дают только один импульс яркости за период напряжения^{7,136-138}. Часто наблюдается также дополнительный пик, показанный на рис. 20. Детальные исследования осциллограмм излучения в пределах периода приложенного напряжения дают качественное представление о мгновенных значениях величин напряженности электрического поля в зернах фосфора¹³⁹ и о влиянии уровней захвата электронов на перемещение заряда^{140,141}.

Описано также много опытов по возбуждению фосфоров несинусоидальным напряжением. Таким путем были получены дополнительные интересные сведения. Вообще, однако, при одинаковых амплитудных значениях напряжений полный поток, излучаемый за один период напряжения, не зависит от формы кривой приложенного напряжения. Веймаут

8. Рабочие характеристики

а. Основные свойства. Когда образец из порошка в диэлектрике, подобный описанному в разделе 7а, возбуждается синусои-

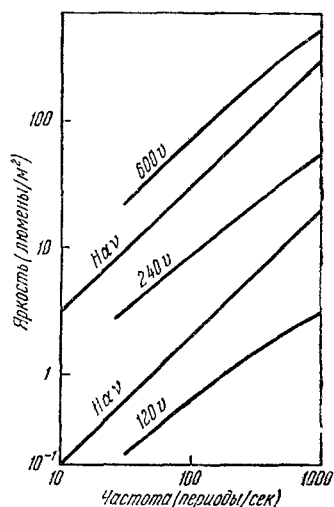


Рис. 19. Среднее излучение света в функции частоты для фосфора $ZnS-Cu, Al$ в диэлектрике при нескольких уровнях напряжения (Залт¹³⁹)

и Биттер¹³⁶ сообщили, что общий излучаемый свет постоянен для импульсов напряжения, время возрастания или затухания которых лежит в пределах от 50 мксек до полусекунды. Их данные приведены на рис. 22. Излучение света связано с освобождением некоторого числа носителей заряда, которые могут быть возвращены назад только при перемене

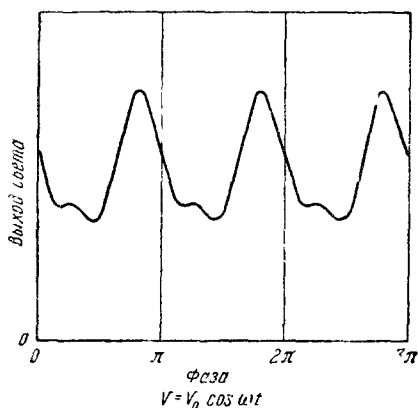


Рис. 20. Пример изменения излучения во времени (форма волн) для образца из порошка ZnS-Cu в диэлектрике.

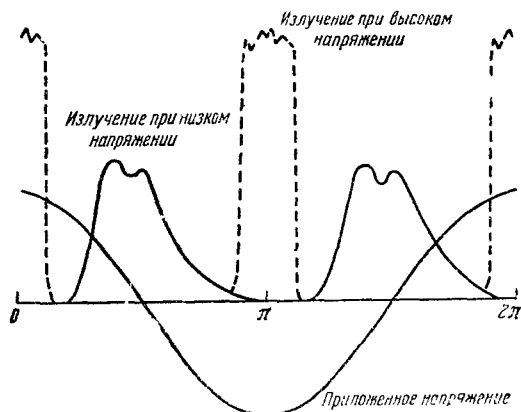


Рис. 21. Излучение отдельного кристалла ZnS-Cu. Пунктирная линия представляет излучение, связанное с током проводимости и происходящее только при высоком напряжении⁷.

направления приложенного электрического поля. Число освобождений является только функцией конечного распределения поля. Следовательно, термическое освобождение носителей заряда не вносит значительной доли в механизм электролюминесценции. Вопрос будет рассмотрен более детально в разделе 9, а. Эти факты делают совершенно понятной зависимость от частоты.

Сообщалось уже, что электролюминесценция происходит только в небольшой части объема порошка, помещенного в образец^{136,142,143} или одиночного кристалла^{7,144}. Во многих одиночных кристаллах излучение локализуется вблизи электродов, в других — вблизи внутренних барьеров. Кроме того, ограниченность областей излучения подтверждается тем, что интенсивность термовысвечивания после электролюминесценции меньше, чем после фотолюминесценции¹³⁸.

Сквозь одиночные кристаллы возможно непрерывное прохождение тока⁷. Это, однако, требует приложения разности потенциалов, большей чем необходимо, чтобы вызвать описанные выше явления. Этот тип электролюминесценции наблюдается, когда кристалл возбуждается от источника постоянного напряжения. Переменное напряжение в этих же условиях вызывает в кристалле излучение, не зависящее от частоты возбуждения.

Для многих цинк-сульфидных фосфоров спектры излучения электролюминесценции и фотолюминесценции одинаковы. Описан один случай

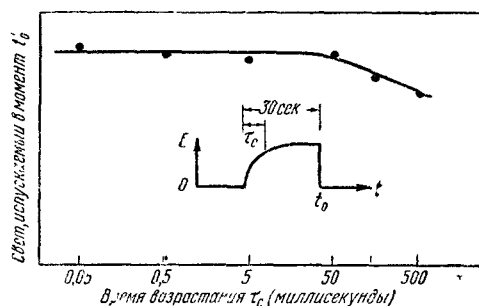


Рис. 22. Зависимость интегрального выхода света от временной постоянной τ приложенного электрического поля. ZnS-Cu (Веймаут и Биттер¹³⁶).

возбуждения краевого излучения полем в чистом кристалле сульфида цинка¹⁴⁵. Это явление будет более подробно рассмотрено в разделе 11, в, так как оно изучалось более широко в сульфиде кадмия.

б. З а в и с и м о с т ь о т н а п р я ж е н и я. Яркость порошкового образца возрастает при возрастании напряжения быстрее, чем линейно. Кривые, вычерченные в двойных логарифмических координатах, имеют наклон от 2 до 8. Подобное же поведение было описано для отдельных фосфорных зерен¹⁴⁶ и для одиночных кристаллов⁷⁶. Предложено несколько аналитических формул^{5, 6, 146-151}. Выражение для яркости выглядит так:

$$B = B_0 \exp\left(-\frac{c}{v^{1/2}}\right), \quad (8,1)$$

где v —амплитуда напряжения, приложенного к фосфору. Формула хорошо согласуется с опытными величинами, хотя B_0 может медленно меняться в зависимости от напряжения. Типичные кривые приведены на рис. 23.

Наблюдаемые у сульфида цинка характеристики электролюминесценции согласуются с представлениями об ударном механизме возбуждения. В этом механизме предполагается, что носители заряда ускоряются и затем испытывают неупругие соударения с активаторной системой или валентными электронами, как это описано в разделах 4г и 5б. Ударный механизм был предложен Кюри⁶ и независимо от него Пайпером и Вильямсом⁷. То обстоятельство, что электролюминесценция в одиночных кристаллах локализуется около электродов при достаточно малой средней напряженности поля внутри кристалла,

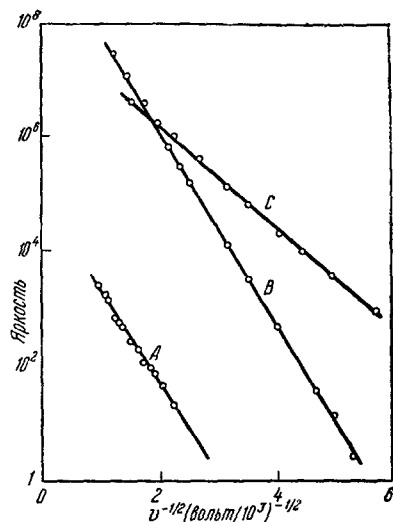


Рис. 23. Среднее излучение света в функции единицы, деленной на корень квадратный из приложенного напряжения, для различных порошковых образцов:

A—ZnS-Li₂S, Mn, B—ZnS-Cu, Mn; C—ZnS-Cu, Cl (Залм¹³⁸).

привело Пайпера и Вильямса к предположению, что поле локализуется и усиливается на барьерах опустошения типа Мотта—Шоттки, как это описано в разделе 4. Воспользовавшись уравнением (4,3) и измененной формой уравнения (4,1), можно установить связь между толщиной барьера d и приложенным напряжением v . Тогда получается следующее выражение для напряженности электрического поля:

$$E(x) = -\left[\frac{2\pi eNV}{k}\right]^{\frac{1}{2}}\left(1 - \frac{x}{d}\right), \quad (8,2)$$

где N —концентрация опустошенных доноров, x —расстояние от поверхности катода и d —толщина барьера, определяемая как

$$d = \left[\frac{kV}{2\pi eN}\right]^{\frac{1}{2}}. \quad (8,3)$$

Подстановка уравнения (8,2) в уравнение (5,2) для эффективности ускорения приводит к уравнению, подобному (8,1). Пайпер и Вильямс предполагают, что носители заряда инжектируются в область высокой напряженности поля с глубоких доноров, которые понизуются полем. При больших напряжениях носители заряда инжектируются сквозь

выпрямляющий контактный барьер металл-полупроводник. Это объясняет ток проводимости, наблюдаемый в одиночных кристаллах.

Пайпер и Вильямс^{76,152} попытались получить зависимость яркости от напряжения из этой модели, предположив, что глубоко лежащие донорные уровни опустошаются мгновенно по достижении полем критической напряженности. Критическая напряженность в свою очередь является функцией глубины донорных уровней. Предполагалось также, что действие объемного заряда, образующегося при опустошении донорных уровней, не существенно. Было найдено, что для согласия с экспериментальными данными необходимо линейное распределение доноров по энергиям. Ховард¹⁵¹ продолжил расчет, приняв во внимание ограниченность скорости опустошения глубоких доноров, и смог получить те же результаты, предположив, что донорные уровни расположены на одной глубине.

Олфри и Тейлор¹⁵⁰ указали, что зейтцевское выражение для вероятности ускорения электронов—уравнение (5,2), примененное к модели Пайпера и Вильямса, должно привести к следующему выражению для яркости:

$$B = aV^n \exp\left(-\frac{\alpha}{v^{1/2}}\right). \quad (8,4)$$

Залм с сотрудниками^{146,147} пришли к выводу, что уравнение (8,4), в котором n приблизительно равно нулю, хорошо согласуется с различными данными, полученными на сульфиде цинка. Они сохранили представление о барьере опустошения Мотта—Шоттки, но отнесли экспоненциальный член к проникновению носителей заряда от поверхностного слоя меди сквозь барьер. Такое толкование находится в согласии с их наблюдением, что электролюминесценция может возникать или исчезать соответственно при нанесении на поверхность кристаллов или удалении с нее слоя сульфида меди¹⁴³. В подтверждение они также сообщили о непрерывном свечении зерен такого фосфора, соприкасающихся с электродами или взвешенных в проводящей среде и возбуждаемых постоянным напряжением. С другой стороны, Дестрио растворял в кислоте поверхность отдельных зерен фосфора, слой за слоем, без уменьшения их способности к электролюминесценции¹¹². Залм показал, как слой Мотта—Шоттки может продолжать быть эффективным и в порошковом образце¹³⁸. Природа барьера, в связи с которым происходит излучение внутри кристалла, остается неизвестной.

Как упоминалось в разделе 4,г, Надь⁷⁸ видоизменил представление о механизме ударной ионизации так, чтобы учесть влияние на яркость зависимости подвижности носителей заряда от поля. Он получил уравнение

$$B = a \exp\left[-\frac{\beta}{(1 + \gamma E)^2}\right], \quad (8,5)$$

где α , β и γ —приблизительно можно считать постоянными. В случае, когда $\gamma = \frac{1}{3} \frac{\mu}{v}$ уравнение (8,5) точно соответствует данным, полученным Робертсром¹²⁰.

Несомненно, что процесс возбуждения электролюминесценции в сульфиде цинка не совпадает ни с одним из других механизмов, обсуждавшихся в разделе 4. Поскольку ширина запрещенной зоны 3,7 эв, зинеровская эмиссия не может быть достигнута раньше, чем произойдет пробой. Основное состояние большинства активаторов по крайней мере на 2 эв ниже зоны проводимости, и поэтому для прямой ионизации полем требуются весьма большие напряженности. Величины напряженностей поля, необходимые для возбуждения, связь излучения с областью катода и мгновенное про-

течение тока в одиночных кристаллах—все это показывает, что процессы электролюминесценции не определяются неосновными носителями заряда.

в. **Переходные процессы.** Осциллографические наблюдения показывают, что после включения возбуждающего напряжения излучение не сразу достигает своей полной величины. За первые несколько периодов оно постепенно нарастает, асимптотически приближаясь к величине, достигаемой при длительном возбуждении^{143,153,154}. В установившемся состоянии концентрация электронов в ловушках по кристаллу не одинакова и является периодической функцией времени. Постоянная времени наполнения и опустошения ловушек такова, что требуется несколько циклов работы, чтобы перейти от равновесного распределения

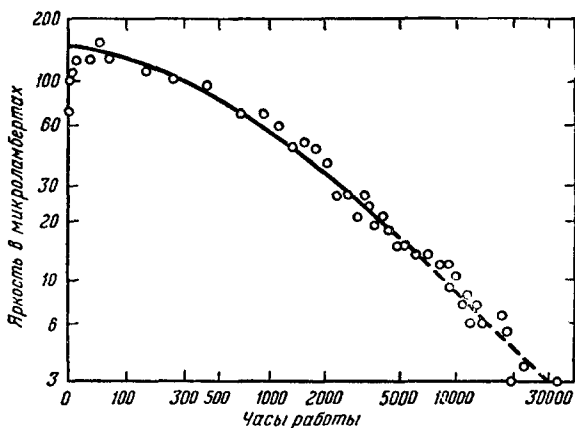


Рис. 24. Характеристика старения типичного порошкового образца ZnS-Cu (Робертс¹⁵⁷).

к установившемуся в данных условиях возбуждения. Можно опять вернуться к равновесным условиям и наблюдать первоначальное распределение после прогрева фосфора или воздействия на него инфракрасным облучением.

Как сказано в разделе 4, г, Джоффаукс⁶⁰ объяснил переходные эффекты, такие, как нарастание электролюминесценции, насыщение при высоких частотах, искажение волны яркости в течение периода напряжения. Объяснение опирается на постоянную времени, связанную со взаимодействием электронов проводимости и электронов на ловушках.

Сообщалось, что на порошковых образцах обычно наблюдается непрерывное необратимое изменение яркости электролюминесценции со временем их работы. При постоянных условиях возбуждения это обычное нарастание яркости в течение немногих часов, которое затем сменяется непрерывным затуханием, как показано на рис. 24. Робертс¹⁵⁷ нашел, что последняя часть кривой хорошо укладывается в выражение

$$\frac{B}{B_0} = \left[1 + \frac{t}{t_c} \left(\frac{v_0}{v} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (8,6)$$

где v_0 —рабочее напряжение, v —напряжение, при котором яркость периодически измерялась, t_c —временная постоянная; для образца, измеренного Робертсом, она оказалась порядка 1000 часов. Робертс¹⁵⁷ связывает эффект старения с изменениями в зернах фосфора. Порча диэлектрика, как возможное объяснение, была исключена. Более того, электрохимическое взаимодействие фосфора и диэлектрика также не может служить объяснением. Дополнительные соображения о связи этих изменений с самим

фосфором дают характеристики старения, полученные Торнтоном¹⁵⁸ для образцов, в которых диэлектриком служил вакуум. Робертс предполагает, что уменьшение яркости есть результат уменьшения концентрации доноров в области высокой напряженности поля вследствие малого, но все же конечного увеличения полем подвижности ионов. Предполагается, что уменьшение концентрации есть результат случайного необратимого перемещения донора в положение, которое является положением ближайшего соседства с акцептором. Как указано в разделе 3, пары ближайших соседей получают дополнительную устойчивость и кулоновские состояния донора и акцептора, участвующие в излучении люминесценции, в этой системе исчезают.

г. Выход (эффективность). Недавно было сообщено, что образец из диэлектрика и активированного медью порошка ZnS имеет светоотдачу 10 лм/вт ^{138,159}. Световой поток от фосфора, имеющего такой спектр, соответствует 475 люменам на ватт излучаемой энергии. Поэтому приведенная световая отдача эквивалентна энергетической около 2%.

Потери энергии в диэлектрике могут быть сделаны очень маленькими. Квантовый выход в фосфоре при фотолюминесценции близок к единице. Вероятно, нет серьезной конкуренции для электронов и дырок со стороны центров тушения. Наиболее неэффективными процессами, очевидно, являются поэтому ускорение носителей заряда до больших кинетических энергий и продвижение носителей с тепловой энергией сквозь решетку. Первая из этих двух видов потерь будет уменьшаться с возрастанием напряженности поля в соответствии с уравнением (2,1). Это может объяснить возрастание отдачи в области сравнительно небольших напряжений, как показано на рис. 25.

Леман¹⁵⁹ нашел эмпирическую зависимость для выхода

$$\eta = cB^{1/2}V^{-2}. \quad (8,7)$$

Таким образом, выход возрастает до тех пор, пока яркость возрастает быстрее, чем четвертая степень напряжения. Выход практически не зависит от частоты возбуждающего напряжения. Это наблюдение согласуется с тем фактом, что полный поток, испускаемый за период, зависит только от величины приложенного напряжения и не зависит от скорости изменения напряжения.

9. Влияние окружающей среды

а. Зависимость от температуры. Температурная зависимость яркости электролюминесценции цинк-сульфидных фосфоров была исследована и обсуждена Олфри и Тейлором^{150,160}, Маттлером¹⁶¹, Джонсоном и сотрудниками¹⁶², Залмом^{138,163} и Хааке¹⁶⁴. В общих чертах температура оказывает воздействие на возбуждение электролюминесценции двумя путями. 1) Косвенно, путем ионизации объемного заряда, ответственного за образование области высокой напряженности поля.

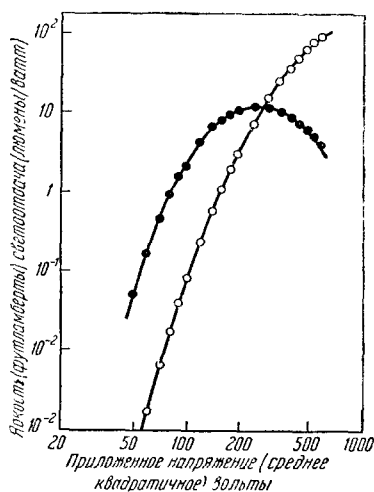


Рис. 25. Типичная зависимость яркости (—○—) и выхода (—●—) от напряжения для ZnS-Cu, Cl (Леман¹⁵⁹).

При этом концентрация поля и, следовательно, вероятность ускорения носителей заряда до оптических энергий становятся температурнозависимыми. 2) Непосредственно, путем ионизации глубоких доноров прежде, чем местное поле станет достаточным, чтобы их ионизовать и ускорить носители заряда. Другими словами, тепловая энергия кристалла воздействует на возбуждение электролюминесценции путем изменения конфигурации местного поля и изменения концентрации связанного заряда, который может быть сделан способным к ускорению в поле высокой напряженности после ионизации полем¹⁶². К тому же процессы рекомбинации и тушения могут быть температурнозависимыми^{160, 164}. Нужно заметить, однако, что так как скорости возбуждения и рекомбинации в установившемся режиме равны при всех температурах, при аналитическом рассмотрении температурной зависимости яркости электролюминесценции необходимо принять во внимание оба процесса.

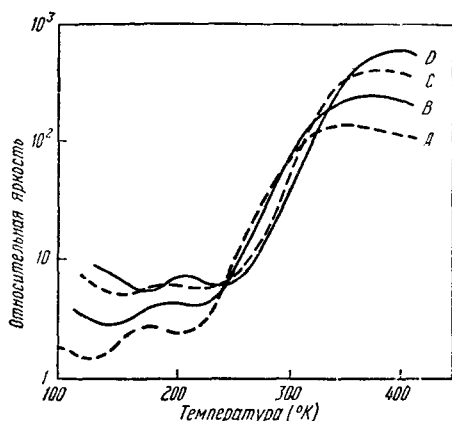


Рис. 26. Влияние температуры на яркость электролюминесценции одиночных кристаллов сульфида цинка при различных частотах возбуждения:

A—25 гц, B—100 гц, C—400 гц, D—2000 гц, (Олфри и Тейлор¹⁶⁰).

В своих ранних работах¹⁵⁰ Олфри и Тейлор предлагали различные объяснения температурных зависимостей. Они предполагали, что носители заряда, ускоряемые полем до оптических энергий, порождаются в результате тепловой ионизации глубоких доноров. В своих более поздних работах¹⁶⁰ они, однако, отказались от механизма тепловой ионизации в пользу ионизации полем. Механизм тепловой ионизации не согласуется со многими экспериментальными данными.

Например, при низких температурах яркость должна падать до нуля, в то время как на опыте наблюдается ее постоянство или даже

возрастание. С другой стороны, зависимость яркости электролюминесценции от температуры, частоты, формы напряжения согласуется с механизмом, в котором поступление носителей заряда в район высокой напряженности поля управляется самим полем. В теоретическом рассмотрении Олфри и Тейлора¹⁶⁰ и Хаака¹⁶⁴ обращено внимание на температурную зависимость рекомбинации в связи с влиянием на нее захвата электронов на ловушках в области низкой напряженности поля. Данные об яркости электролюминесценции в функции температуры при различных частотах приведены на рис. 26.

Залм^{138, 163} предположил, что в дополнение к тепловым изменениям в части доноров и электронных ловушек, влияющим на объемный заряд в опустошенной зоне, изменениям напряженности поля в барьере содействуют тепловые изменения положительного заряда, возникающего при ионизации активаторов. Таким образом также может осуществляться влияние на тепловую зависимость электролюминесценции.

Джонсон с сотрудниками¹⁶² изучали влияние электронных ловушек на яркость электролюминесценции одиночных кристаллов и порошковых образцов сульфида цинка. Это исследование устанавливает соответствие между термовысвечиванием и температурной зависимостью электролюминесценции. При низких температурах заполненные электронные ловушки, ионизируемые полем, могут поставлять электроны в область высокой

напряженности поля. При высоких температурах они опустошаются теплом, увеличивая напряженность поля вблизи барьера. Изменение яркости электролюминесценции происходит в области, где меняется роль уровней захвата. Эта теория приводит к двум ясно различимым долям яркости:

$$B = B_0 \exp \left[-\beta e^{\frac{2\pi k'}{\omega}} \right] + B'_0 e^{\frac{2\pi k'}{\omega}}, \quad (9,1)$$

где B_0 , B'_0 и β —постоянные, $\frac{\omega}{2\pi}$ —частота приложенного напряжения, k' —постоянная времени теплового опустошения ловушек, имеющая следующий вид:

$$k' = s e^{\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad (9,2)$$

где s —частотный коэффициент и ε —тепловая глубина ловушки. Экспериментально полученные зависимости яркости электролюминесценции и термовысвечивания для одного и того же кристалла приведены на рис. 27. И электролюминесценция и термовысвечивание укладываются количественно [в уравнение (9,1). —Перев.], если принять частотный коэффициент 10^{10} сек^{-1} и глубину уровня захвата 0,25 эв.

Температурная зависимость электролюминесценции есть функция частоты возбуждающего напряжения. Это может быть объяснено теоретически. Если уравнение (9,1) решить для температуры T_m , при которой функция яркости имеет минимум, то мы получим:

$$T_m = \frac{\varepsilon}{k \ln \left(\frac{s}{\alpha \omega} \right)}, \quad (9,3)$$

где α —постоянная, зависящая от B_0 , B'_0 и β . Изменения с частотой, которые наблюдаются экспериментально, находятся в согласии с уравнением (9,3) и величинами s и ε , упомянутыми выше. Однако изучение полуширины пика термовысвечивания и минимума электролюминесценции дает доказательство заметного повторного захвата и существования ловушек различных глубин. Авторы¹⁶² предположили, что электронные ловушки при высоких температурах содействуют процессу «опустошения» во время образования области больших напряженностей поля. При низких температурах эти же ловушки служат источником электронов, которые могут быть ускорены до больших энергий.

Другое доказательство ускорения до оптических энергий электронов, освобождаемых с ловушек, получено в работах Неймарка¹⁶⁵ и Гобрехта с сотрудниками¹⁶⁶. В этих исследованиях измерения термовысвечивания проводились при приложенном к образцу напряжении. Так как интенсивность термовысвечивания изменялась под действием поля, то явление названо: «электротермовысвечивание». При низкой температуре в начале опыта ловушки оставались неизменными даже при паложении напряжения. При повышении температуры электроны термически освобождаются с ловушек и после возникновения высокой напряженности поля

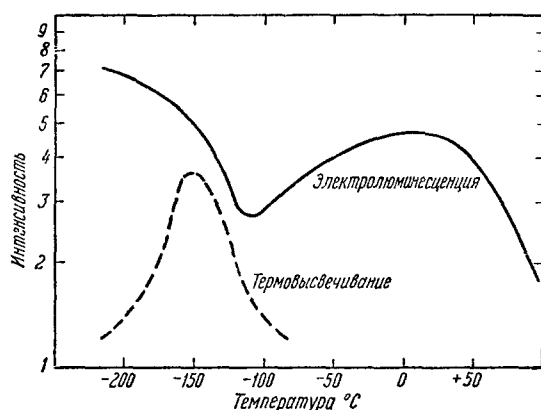


Рис. 27. Электролюминесценция и термовысвечивание в зависимости от температуры (Джонсон, Пайлер и Вильямс¹⁶²).

ускоряются до оптических энергий. Неупругие соударения этих электронов с активаторной системой добавляют излучение сверх того, которое нормально наблюдается при термовысвечивании.

б. Действие внешнего облучения. Модуляция фотолюминесценции при помощи электрического поля была известна значительно раньше, чем электролюминесценция. Гудден и Поль¹⁶⁷ сообщили в 1920 г., что послесвечение фосфора, возбужденного ультрафиолетовым излучением, при воздействии электрического поля мгновенно возрастает. Это явление было названо электрофотолюминесценцией.

В противоположность электрофотолюминесценции, о фотоэлектролюминесценции было сообщено совсем недавно. Это явление представляет собой электролюминесценцию в том смысле, что возбуждение получается при действии приложенной разности потенциалов. Падающая на образец внешняя радиация только воздействует на процесс возбуждения. В 1954 г. Г. Дестрио и М. Дестрио¹⁶⁸ сообщили об усилении возбуждающего действия рентгеновских лучей на фосфор ZnS, CdS-Mn при приложении к нему напряжения. Однако первое недвусмысленное доказательство явления фотоэлект-

ролюминесценции было сообщено Кузано¹⁶⁹ в начале 1955 г. им было получено увеличение излучаемой тонкой пленкой ZnS-Mn, Cl энергии при одновременном воздействии на нее ультрафиолетового облучения и напряжения. Фотоэлектролюминесценция, очевидно, возможна, если внешнее облучение или управляет местными изменениями электрического поля внутри образца или меняет инжекцию носителей заряда в область высокой напряженности поля¹⁷⁰. Приготовление и основные характеристики тонких пленок, получаемых испарением и применяемых при исследованиях фотоэлектролюминесценции, описаны в разделе 7, в. Интенсивность фотоэлектролюминесценции зависит от длины волны, интенсивности облучения и величины и полярности приложенного напряжения. Как показано на рис. 28, фотоэлектролюминесценция имеет место только тогда, когда металлический электрод отрицателен. При более высоких напряжениях на каждый падающий фотон многие сотни электронов проиизывают пленку. Приложенное напряжение смещает спектр излучения на 100 Å в сторону коротких длин волн. Синяя полоса, наблюдаемая наряду с оранжевой при катодном возбуждении, в спектре фотоэлект-

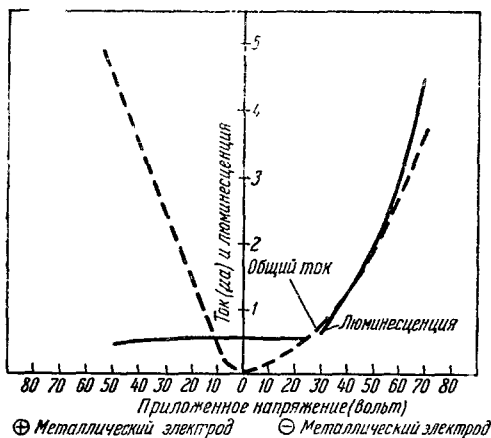


Рис. 28. Интенсивность фотоэлектрoлюминесценции и ток в зависимости от приложенного напряжения для тонкой пленки ZnS-Mn, Cl (Кузано и Вильямс¹⁷¹).

ролюминесценции было сообщено Кузано¹⁶⁹ в начале 1955 г. им было получено увеличение излучаемой тонкой пленкой ZnS-Mn, Cl энергии при одновременном воздействии на нее ультрафиолетового облучения и напряжения. Фотоэлектролюминесценция, очевидно, возможна, если внешнее облучение или управляет местными изменениями электрического поля внутри образца или меняет инжекцию носителей заряда в область высокой напряженности поля¹⁷⁰. Приготовление и основные характеристики тонких пленок, получаемых испарением и применяемых при исследованиях фотоэлектролюминесценции, описаны в разделе 7, в. Интенсивность фотоэлектролюминесценции зависит от длины волны, интенсивности облучения и величины и полярности приложенного напряжения. Как показано на рис. 28, фотоэлектролюминесценция имеет место только тогда, когда металлический электрод отрицателен. При более высоких напряжениях на каждый падающий фотон многие сотни электронов проиизывают пленку. Приложенное напряжение смещает спектр излучения на 100 Å в сторону коротких длин волн. Синяя полоса, наблюдаемая наряду с оранжевой при катодном возбуждении, в спектре фотоэлект-

ролюминесценции отсутствует. Механизм фотоэлектрoлюминесценции ZnS-Mn,Cl был описан Кузано и Вильямсом¹⁷¹. Падающее излучение управляет инжекцией носителей заряда и конфигурацией локализованного поля. Поглощение падающего излучения происходит в центрах самоактивации, объединенных с Cl, в то время как излучают центры Mn. Энергетические уровни самоактивирующейся системы лучше всего рассматривать как деформированные состояния зонной структуры в пределах запрещенной зоны, в то время как энергетические уровни Mn хорошо аппроксимируются, как

деформированные атомные состояния, которые лежат ниже запрещенной зоны. Эта активаторная система описана более полно в разделах 3 и 6а. При приложении электрического поля возбужденная самоактивирующаяся система ионизируется. Эта ионизация создает электроны проводимости. Остаточный положительный объемный заряд увеличивает местное поле в барьере Мотта — Шоттки около металлического электрода. Увеличившееся поле делает возможным квантовомеханический туннельный эффект с металлического электрода. Интенсивность местного поля ограничивается электронами, протекающими сквозь катодный барьер, и освобождением дырок с понижённых самоактивирующихся центров. Последнее, в соответствии с представлениями о примесных системах, изложенными в разделе 6а, ограничивает местное поле приблизительно до 10^6 в/см. В этом поле электроны проводимости имеют значительную вероятность быть ускоренными и создать путем неупругого соударения пару электрон — дырка. Марганцевый центр, который остается неизменным в полях до 10^7 в/см, может быть ионизован или путем резонансной передачи энергии от пары электрон — дырка или путем прямого возбуждения при соударении.

Форма поля без внешнего облучения и при облучении показана на рис. 29. Наблюдаемое смещение полосы излучения марганца на 100 \AA может быть объяснено штарк-эффектом, который при напряженности 10^6 в/см может деформировать марганцевую систему. Отсутствие фотоэлектролюминесценции, когда электрод из TiO_2 отрицателен, можно понять, если принять во внимание, что и TiO_2 и ZnS полупроводники n -типа. В этом случае нельзя ожидать, чтобы у барьера поддерживалось поле такой напряженности, как 10^6 в/см.

Недавно сообщено о фотоэлектролюминесценции в тонких пленках ZnS-As, Cl и ZnS-P, Cl ¹⁷². Механизм, кажется, в основном тот же самый, что и в ZnS-Mn, Cl , однако устойчивость As- и P-систем в полях высокой напряженности является отчасти неожиданной.

Гобрект и Гюмлих¹⁷³ сообщили о тушении и усилении фотолюминесценции образцов из порошка

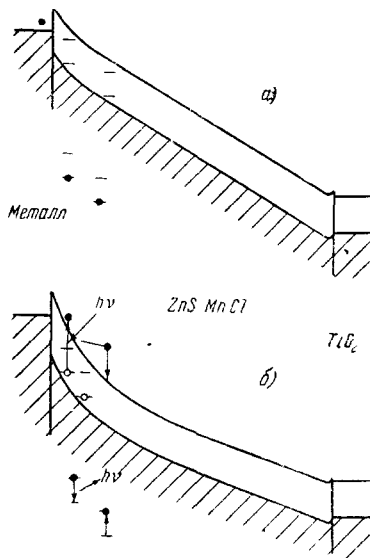


Рис. 29. Зонная схема фотоэлектролюминесценции ZnS-Mn, Cl : а) — без внешнего облучения, б) при наличии внешнего облучения.

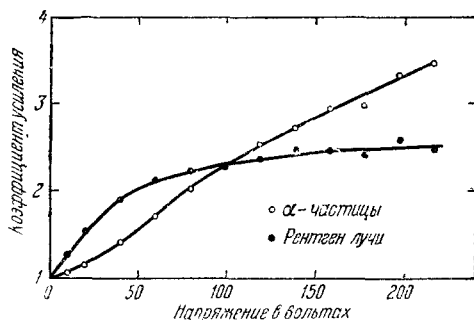


Рис. 30. Усиление возбуждения рентгеновыми лучами (Дестрио) и α -частицами (Маттлер) на порошке ZnS-Mn в зависимости от приложенного напряжения.

ZnS-Mn в диэлектрике при приложении к ним переменного напряжения. Тушение происходит при низких напряжениях, усиление же обнаруживается при более высоких. В небольших полях вероятность фотолюминесценции, связанной с Mn , уменьшается, так как электроны и дырки, передающие резонансным путем энергию

возбуждения, разделяются. При более сильных полях можно ожидать ускорения, размножения носителей заряда и возбуждения Мп путем соударений. Этот механизм и есть фотоэлектролюминесценция.

Кузано¹⁷⁴ и Яффе¹⁷⁵ наблюдали усиление катодолюминесценции при приложении поля. Маттлер¹⁷⁶ сообщил об усилении сцинтилляций от α -частиц. Усиление полем, наблюдавшееся на порошке ZnS-CdS при возбуждении α -частицами¹⁷⁶ и рентгеновскими лучами¹⁷⁸, иллюстрируется рис. 30.

в. Влияние магнитного поля. Дестрио⁵ впервые предположил, что достаточно сильное магнитное поле, перпендикулярное электрическому, должно тушить электролюминесценцию. Предполагая, что не происходит соударений с кристаллической решеткой, мы найдем, что максимальная энергия, которую электрон может набрать, равна

$$\epsilon_{\max} = \frac{1}{2} m^* \epsilon_{\max}^2 = 2m^* \left(\frac{E}{\mu H} \right)^2, \quad (9,4)$$

где m^* —эффективная масса электронов, E и H —напряженности электрического и магнитных полей соответственно, μ —магнитная проницаемость. Для возбуждения электролюминесценции в сульфидах цинка электрон должен набрать энергию по крайней мере 3 эв. Электролюминесценция наблюдается при средней напряженности поля 10^4 в/см, поэтому ожидалось, что тушение будет происходить при напряженности магнитного поля $2 \cdot 10^4$ э. Дестрио однако не обнаружил тушения при напряженностях до $6 \cdot 10^4$ э.

Позже Инс¹⁷⁷ прикладывал к электролюминесцирующим порошковым фосфорам магнитные поля даже больших напряженностей. Он решил, что соударения с решеткой будут уменьшать максимальную энергию, получаемую от электрического и магнитного полей, до величин меньших, чем следует из формулы (9,4), и заключил, что поэтому тушащее действие магнитного поля будет усиливаться. Однако даже при напряженностях $13 \cdot 10^4$ э наблюдать тушения не удалось.

Дестрио и Айв¹¹² рассмотрели действие магнитного поля на электролюминесценцию, предположив, что при этом уменьшается доля свободного пробега, направленная вдоль электрического поля. Для циклоидальной траектории пробега расстояние, проходимое в направлении электрического поля, будет равно

$$l = l_0 \left(1 - \frac{e}{m^*} \frac{l_0 \mu^2 H^2}{8E} \right), \quad (9,5)$$

где l_0 —соответствующее расстояние без действия магнитного поля. Простой анализ при подстановке формулы (9,5) в формулу для яркости электролюминесценции показывает, что тушение было бы заметным при напряженности 10^4 э, если бы местное электрическое поле было бы той же величины, что и среднее, т. е. 10^4 в/см.

Экспериментальные данные могут быть объяснены, исходя из предположения, что эффективная масса ускоренного носителя заряда приблизительно в сто раз больше, чем у свободного электрона или, наоборот, из предположения, что ускорение происходит в области, где местное поле по крайней мере в десять раз больше среднего. Последняя возможность более привлекательна теоретически. Это предположение было получено также независимо при рассмотрении результатов исследования других свойств электролюминесценции, о которых шла речь в предыдущих частях этого раздела и в разделе 8.

V. ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ДРУГИХ ВЕЩЕСТВ

10. Элементарные полупроводники

а. Излучение при инъекции неосновных носителей. При широких исследованиях, проводившихся за последнее десятилетие на германии и кремнии, было замечено и объяснено излучение на $p-n$ -переходе под действием приложенного к нему напряжения. Были найдены различные механизмы возбуждения и излучения при различных местных полях и температурных режимах. В этом разделе будет обсуждено излучение германия и кремния, связанное с инъекцией неосновных носителей заряда в переход в прямом направлении. В разделе 10б будет обсуждено излучение в условиях пробоя в переходе, к которому приложено дополнительное напряжение обратного направления.

Хайнесс и Бриггс⁸ первые сообщили о существовании излучения, связанного с прямой рекомбинацией электронов и дырок в германии и кремнии. Ньюмен¹⁷⁸ продолжил изучение излучательных рекомбинаций в германии. Диоды, осуществленные на $p-n$ -переходах, включались в прямом направлении, и свечение наблюдалось с помощью монохроматора для ближних инфракрасных лучей и детектора. Спектры излучения при разных температурах показаны на рис. 31. Было найдено, что излучение обладает особыми свойствами. Спектры излучения не зависят от индивидуальных свойств доноров и акцепторов: спектры могут быть рассчитаны, исходя из оптических констант чистого полупроводника. Особенно удачно рассчитаны спектры по методу Ван Роосбрека и Шокли, описанному в разделе 6б.

В противоположность отсутствию действия магнитного поля на электролюминесценцию сульфидов цинка, Ньюмен¹⁷⁸ обнаружил модуляцию излучательных рекомбинаций в германии при приложении поля величиной $2 \cdot 10^4$ эс. Когда магнитное поле отклоняло носителей заряда от поверхности, которая находилась вблизи детектора, излучение возрастало приблизительно на 30%, когда же магнитное поле направляло носителей заряда к этой поверхности, излучение уменьшалось приблизительно на 40%. Для объяснения этих результатов нужно предположить, что рекомбинации на поверхности безызлучательные.

Интенсивность излучения при рекомбинационном процессе пропорциональна произведению концентраций дырок и электронов в области рекомбинации. Однако было найдено экспериментально, что яркость возрастает линейно с током через диод. Эта линейность возникает вследствие того, что концентрация основных носителей заряда остается практически постоянной и излучение меняется только с изменением концентрации неосновных носителей. Величина, обратная вероятности рекомбинации

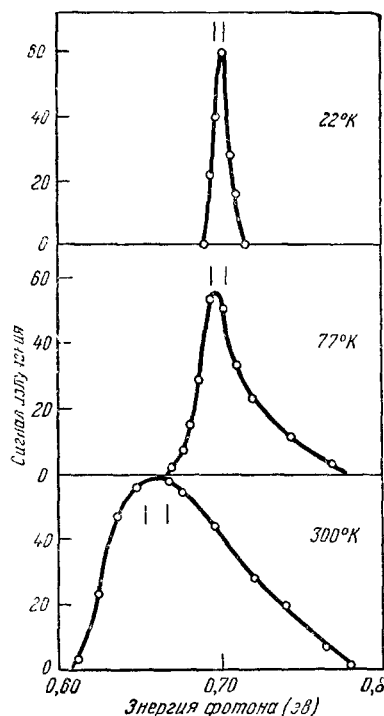


Рис. 31. Специфические спектры рекомбинации на $p-n$ -переходах в Ge при дополнительном напряжении, приложенном в обратном направлении (Ньюмен).

с излучением, велика по сравнению с измеренным временем жизни носителей заряда и в кремнии, и в германии. Процессы, ограничивающие время жизни, обычно безызлучательные и несвойственны данному веществу. Другими словами, хотя германий и кремний приготавливаются достаточно чистыми, чтобы наблюдать прямые излучательные рекомбинации, чистота и совершенство кристалла еще недостаточны, чтобы эти собственные рекомбинации определяли время жизни носителей заряда.

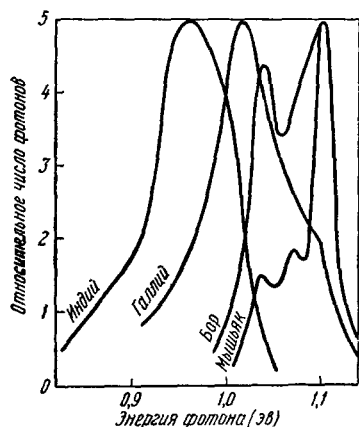


Рис. 32. Несобственное рекомбинационное излучение кремния (Хайнес и Вестфаль⁹).

О наличии излучательных рекомбинаций несобственного типа было сообщено Хайнесом и Вестфалем⁹. Возбуждение происходит при инжекции неосновных носителей сквозь $p-n$ -переход. Несобственное излучение лежит на низкоэнергетическом краю собственного. Спектр смещен приблизительно на энергию ионизации примесей, участвующих в переходах. Типичные спектры показаны на рис. 32. Так как замещающие доноры и акцепторы в кремнии не объединяются, несобственное излучение ограничивается электронными переходами из зоны проводимости на акцептор или переходом дырки из валентной зоны на донор. Общие

характеристики этого типа рекомбинаций были обсуждены в разделе 6а, и переходы схематически показаны на рис. 14, а, б. В германии в случае, если донор стоит в междоузлии, происходит объединение в пару донор—акцептор¹⁷⁹. Однако пока еще нет сообщений об экспериментальных доказательствах излучательных рекомбинаций в объединенных системах в элементарных полупроводниках.

Ньюмен¹⁸⁰ сообщил о несобственных излучательных рекомбинациях в германии при 80° К. Полоса излучения около 0,59 эВ была приписана примесной меди. Другая группа полос излучения около 0,5 эВ, появляющаяся после пластической деформации, была предположительно приписана дислокациям.

б. Излучение пробоя. Ньюмен с сотрудниками^{10, 11} первый сообщил об излучении видимого света в кремнии $p-n$ -переходом, к которому приложено обратное дополнительное напряжение. Ими показано, что излучение возникает внутри кремния и связано с лавинным пробоем. Было предположено, что этот процесс состоит из двух: рекомбинация энергичных носителей заряда и внутризонные переходы энергичных носителей.

Наблюдения и истолкование излучения при пробое кремния были подтверждены Чайновцом и Маккеем^{25, 111}. Спектры излучения приведены на рис. 33. В соответствии с общим обсуждением излучения лавины в разделе 6в максимальная энергия фотонов приблизительно равна

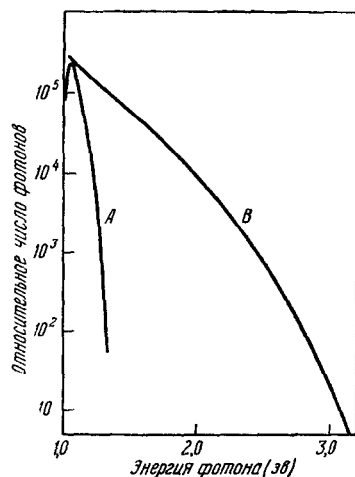


Рис. 33. Спектр испускания с $p-n$ -перехода, включенного в прямом направлении (А) и в обратном направлении (В) (Чайновец и Маккей¹¹¹).

($\epsilon_0 + \epsilon_g$). Это показывает, что энергия рекомбинации ограничивается рекомбинацией носителя заряда с энергией, соответствующей образованию пары, и носителя заряда противоположного знака с тепловой энергией. Отсутствие фотона минимальной энергии, соответствующей ширине запрещенной зоны ϵ_g , является доказательством внутризональных переходов с участием высокоэнергетических электронов или высокоэнергетических дырок. Внутризональная доля излучения в спектре простирается от нуля до минимальной энергии ионизации ϵ_0 . По оценке Вольфа²⁹ для кремния $\epsilon_0 \sim 2,3$ эв. Так как ϵ_g для кремния равно 1,1 эв, то рекомбинационная и внутризональная части излучения лавины перекрываются, и спектр, показанный на рис. 33, не разделяется явно на две компоненты.

Излучение лавины в кремнии относительно независимо от температуры. Кажется, что излучение исходит из области диаметром меньше одного микрона. Отдача равна приблизительно одному фотону на 10^8 электронов, проходящих сквозь барьер. Эффективное сечение излучательных рекомбинаций порядка 10^{-22} см². Создается впечатление, что процессы излучения являются свойством самого кремния. Однако работы Чайновца и Маккея²⁵ наводят на мысль, что процесс пробоя начинается эмиссией (носителей заряда). — *Прим. перев.* — примесных систем под влиянием поля.

Совсем недавно Фишер¹⁸¹ сообщил об электролюминесценции алмаза. Кристалл был помещен между металлическими электродами и было замечено, что он проводит ток и электролюминесцирует при напряженности электрического поля $5 \cdot 10^4$ в/см.

11. Другие кристаллы со структурой цинковой обманки и вурцитной структурой

а. Карбид кремния. Большинство работ с этим веществом, о которых имеются сообщения, проводилось на имеющихся в продаже кристаллах. Промышленный гексагональный карбид кремния синтезируется из кокса и песка в огнеупорных печах при температуре выше 1950° С. Для экспериментальных целей кристаллы выбирались из числа приготовленных таким способом. Они содержали большое количество неконтролируемых примесей. Это вполне подтверждается различным цветом кристаллов. Известно, что край полосы собственного поглощения гексагонального SiC лежит около 4000 Å; поэтому чистый кристалл должен быть прозрачным и неокрашенным.

Лели¹⁸² наблюдал рост кристаллов SiC, изготовлявшихся в маленькой угольной печи из газовой фазы, путем возгонки SiC при температуре 2500° С в тиглях, облицованных SiC. Он сообщил, что в состоянии вырастить кристаллы размером в миллиметр с содержанием примесей 10⁻⁵ атомн. процента. Кендалл и Ио¹⁸³ исследовали газовую реакцию четыреххлористого углерода и простых углеводородов в горячем угольном пламени и сообщили о росте маленьких кристаллов. Эти кристаллы имели кубическую структуру и край полосы поглощения около 4400 Å.

О свечении SiC впервые сообщил Лосев^{1, 184} около тридцати лет назад. О выпрямляющих свойствах SiC было известно гораздо раньше. В последней работе Лосев¹⁸⁵ выяснил, что имеются два типа SiC, различающихся электрически. Буш и Лабхарт¹⁸⁶, проделав измерения эффекта Холла, отождествили их с *n*-типом и *p*-типом. Лели¹⁸² вырастил кристаллы *p*-типа, добавляя в процессе роста летучие соединения алюминия или бора. Кристаллы *n*-типа приготавливаются также при добавлении азота или фосфора. Кендалл¹⁸⁷ сообщил, что кубический SiC, выращиваемый по методу Кендалла и Ио, может быть получен *p*-типа или *n*-типа путем добавления примесей или если заставить кристаллы расти со стехиометри-

ческим избытком кремния или углерода. Тетцнер² указал, что значительная часть спектрального состава излучения SiC—одна и та же при возбуждении электрическим полем или ультрафиолетовым излучением.

Леховец с сотрудниками⁴ сообщил об электролюминесценции кристаллов промышленного типа. Часть из них была в объеме p -типа, другая— n -типа. В обоих случаях авторы были в состоянии найти на поверхности кристаллов области с типом проводимости, противоположным типу объемной проводимости. При присоединении электрического контакта к этой области и другого к объему кристалла, наблюдались характеристики p — n -перехода. Когда дополнительное напряжение приложено в прямом направлении, эти кристаллы излучают свет из области, близко совпадающей с p — n -переходом. Это было показано зондированием. Кристаллы, у которых объем обладает проводимостью n -типа, имеют значительно меньшую концентрацию примесей и фотолуминесцируют зеленым светом. Свет электролюминесценции, получаемый с перехода, когда напряжение приложено в прямом направлении, визуально нельзя отличить от фотолуминесценции. Было найдено, что излучение линейно растет с ростом тока сквозь переход. Порог излучения для приложенного напряжения лежит около двух вольт. В этом случае механизм, по-видимому, заключается в инжекции неосновных носителей заряда сквозь переход с последующим переходом в невозбужденное состояние на примесных люминесцентных центрах. При высоком напряжении, приложенном в обратном направлении, они наблюдали другие люминесцентные явления, включая бело-голубое излучение из локализованных областей. Шён¹⁸⁹ рассмотрел излучение света с p — n -перехода и разобрал теоретически эффективность свечения и ее температурную зависимость. Для кристалла, работающего при напряжении, приложенном в прямом направлении, Леховец с сотрудниками определил при комнатной температуре выход. Он оказался равным 10^{-6} кванта на электрон.

Сигети¹⁹⁰ измерил спектр желтой электролюминесценции SiC p -типа и нашел узкие полосы. Однако это излучение не зависит от перехода и полярности и не может быть воспроизведено при возбуждении ближним ультрафиолетовым излучением.

Недавно Патрик¹⁹¹ сообщил об исследовании в SiC переходов с необычайно малыми утечками. Он сделал вывод, что p — n^* — n -модель (n^* соответствует тонкому слою n -типа с высоким сопротивлением) объясняет в этом случае прямые и обратные характеристики и что желтое дополнительное излучение возникает в n^* -области

б. Соединения III и IV групп. Фосфиды, арсениды и антимониды алюминия, галлия и индия кристаллизуются в структуре цинковой обманки и в кристаллическом состоянии обладают полупроводниковыми свойствами. Обычно ширина запрещенной зоны у этих веществ уменьшается с возрастанием молекулярного веса соединений. Только GaP, AlP и AlAs частично прозрачны в видимой части спектра.

Рост и свойства соединений III и I групп были рассмотрены в одном из томов серии¹⁹.

Вольф с сотрудниками¹⁹² исследовал электролюминесценцию одночного кристалла фосфида галлия. Ее свойства вполне подобны свойствам электролюминесценции отдельных кристаллов ZnS-Cu, связанной с током проводимости (Пайпер и Вильямс⁷). Важной характеристикой является пропорциональность света току, обнаруживаемая вблизи катода. Излучение совпадает по фазе с переменным напряжением, и интенсивность излучения не зависит от частоты. Сообщалось, что электрод выпрямляет и что наибольший ток протекает, когда электрод положителен. Авторы предлагают ударный механизм возбуждения, связанный с инжек-

цией электронов в область высокой напряженности поля, расположенную непосредственно вблизи катода. Сообщалось о двух типах излучения. В GaP большой чистоты полоса излучения только на несколько сот ангстрем отстоит от края фундаментальной полосы поглощения. Внедрение цинка в кристаллическую решетку сказывается на ширине полосы излучения, коротковолновой конец которой лежит около 6800 Å. Край поглощения располагается около 5300 Å. Вольф с сотрудниками¹⁹³ сообщил также об аналогичных наблюдениях над электролюминесценцией смешанных кристаллов GaP и InP, а также GaP и GaAs.

Браунштейн¹⁹⁴ сообщил об инфракрасной электролюминесценции в антимониде и арсениде галлия и фосфиде индия. В каждом случае спектр излучения состоял из широкой полосы вблизи края фундаментального поглощения, как показано на рис. 34 для GaAs. Это были вещества *n*-типа и излучение происходило перед анодом, что наводит на мысль об инжекции неосновных носителей. Излучение возрастало при увеличении тока или при снижении температуры. Линейное соотношение между током и излучением света он объяснил, опираясь на то, что концентрация инжектированных неосновных носителей заряда гораздо меньше равновесной концентрации основных.

в. Сульфид кадмия. Одиночные кристаллы сульфида кадмия могут быть приготовлены из газовой фазы по технологии, которая обсуждалась в разделе 76 для сульфида цинка. Ширина запрещенной зоны 2,5 эв; поэтому чистый кристалл имеет желтый цвет.

Крёгер с сотрудниками¹⁹⁵ показал, что сульфид кадмия легко может быть сделан совершенно проводящим. Для этого нужно ввести в него

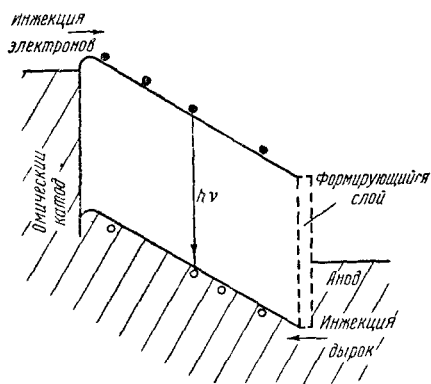


Рис. 35. Модель электролюминесцирующего CdS (Смит¹⁹⁶).

выводы определенно приводят к мысли об инжекции неосновных носителей и рекомбинации из зоны в зону, как показано на рис. 35. Эти кристаллы были совершенно чистыми, обладали высоким удельным сопротивлением

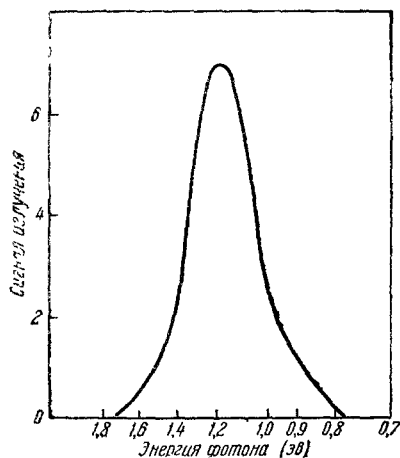


Рис. 34. Спектральное распределение излучательных рекомбинаций в GaAs при температуре 77° K (Браунштейн¹⁹⁴).

примеси или заставить его вырасти в нестехиометрических условиях. Смит¹⁹⁶ сообщил о красном излучении в кристаллах с большой проводимостью. Излучение возникает в условиях напряжения и тока, очень близких к тепловому пробое. О подобном же явлении в изолирующих кристаллах при напряженностях приложенного поля 10^5 в/см сообщили Бер и Кюммель¹⁹⁷, Димер¹⁹⁸ и Вудс¹⁹⁹. В этом случае характеристики во многих отношениях подобны характеристикам газового разряда.

Недавно Смит²⁰⁰ сообщил об электролюминесценции в кристаллах CdS, имеющей другие характеристики. Его

и проводимостью n -типа. Анод должен формироваться приложенным напряжением. При такой обработке ток вдруг возрастает, появляется излучение в виде желтых пятен у анода и зеленые полосы света распространяются от

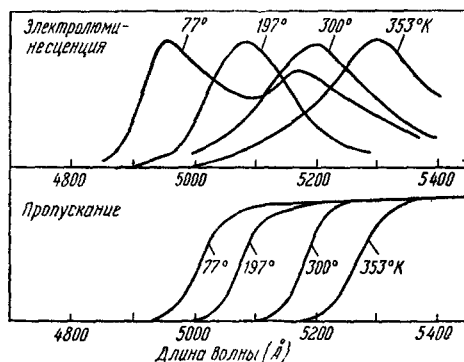


Рис. 36. Спектральное распределение электрoлюминесценции и соответствующее пропускание CdS при различных температурах (Смит)¹⁹⁶.

излучательных рекомбинаций $3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$, в то время как применение теории Ван Роосбрека—Шокли предсказывает эффективное сечение $3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$.

Смит¹⁴⁵ сообщил также о краевой люминесценции в одиночных кристаллах ZnS. Он заключил, что механизм тот же самый, который предполагается для CdS.

Обнаружена также электрoлюминесценция теллурида кадмия на p — n -переходе, работающем в прямом направлении. Максимум спектрального распределения лежит около 8640 \AA ²⁰¹. По-видимому, излучательные рекомбинации включают переходы из зоны в зону.

12. Другие вещества

Помимо элементарных полупроводников со структурой алмаза и двойных соединений со структурой цинковой обманки или вурцитной структурой, сообщалось также, что ряд других веществ способен электрoлюминесцировать. Это не является неожиданным, если иметь в виду множество механизмов, описанных в части III, приводящих к электрoлюминесценции. При дальнейшем продолжении исследований электрoлюминесценция, вероятно, будет наблюдаена в значительно большем числе веществ.

Излучение света при электрoлитическом окислении Al, Zr, Ta, Mg, W известно уже много лет²⁰². Металл является анодом, и электрическое поле в окисном слое получается порядка 10^7 в/см . Известно, что примеси к металлам, в особенности Mn, меняют излучение. Ван Гил²⁰³ исследовал это явление на Al_2O_3 и Al_2O_3 -Mn. Кажется, что свечение является люминесценцией в слое окисла, возбуждаемой приложенным напряжением. Люминесценция наблюдается, когда металл является катодом, так же как и во время роста слоя окисла, когда металл является анодом. Когда в Al_2O_3 присутствует марганец, то в спектре доминирует характерное оранжевое излучение. Яркость B слоя окисла толщиной d во время процесса роста определяется следующей формулой:

$$B = aI(e^{bd} - 1), \quad (12,1)$$

где a и b —постоянные и I —плотность тока. Ван Гил объясняет уравнение (12,1) из предположения, что все электроны, участвующие в размно-

этих пятен сквозь кристалл в направлении поля. Спектр этого излучения сдвигается с температурой в том же самом направлении и с той же самой скоростью, как изменяется ширина запрещенной зоны. Это показано на рис. 36. Напряженность электрического поля в кристалле 10^3 в/см . Зеленые полосы могут отклоняться магнитным полем. Угол отклонения согласуется с подвижностью около $10 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Излучение света пропорционально току, и число испускаемых фотонов равно 10^{-8} по отношению к числу инжектируемых носителей заряда. Это соответствует эффективному сечению

жении в окисной пленке, дают вклад в люминесценцию. Когда алюминиевый электрод является катодом, поле в пленке окисла значительно меньше и механизм электролюминесценции менее ясен.

Харман²⁰⁴ сообщил об электролюминесценции отдельных кристаллов титаната бария. Приложено было переменное напряжение с частотой порядка нескольких мегагерц. Пороговая напряженность поля для возникновения электролюминесценции 10^2 в/см при 40 мкз. Излучение желтое и представляется возникающим на поверхности раздела между электродом и кристаллом.

Несколько исследователей²⁰⁵⁻²⁰⁷ сообщали об электролюминесценции цинк-силикатных фосфоров, активированных марганцем. В качестве диэлектрика при приготовлении образцов из порошка были использованы вакуум и пластический диэлектрик. Характеристики этих образцов, по-видимому, согласуются с механизмом, при котором носители заряда ускоряются и затем неупруго соударяются с марганцевым активатором.

Джонсон и Пайпер²⁰⁸ наблюдали электролюминесценцию отдельных кристаллов и сублимированных пленок фторида цинка, активированного марганцем, при приложении как постоянного, так и переменного напряжения. И опять-таки характеристики находятся в согласии с механизмом ударного возбуждения.

Было показано существование электролюминесценции органических фосфоров. Бернаноз²⁰⁹ наблюдал электролюминесценцию акридиновых производных и карбазола, адсорбированных на пленках целлюлозы. Свечение наблюдалось при средних напряженностях поля 10^5 в/см и частотах от 50 до 500 гц. Было найдено, что яркость подчиняется следующей зависимости от напряжения:

$$B = av^2 \exp\left(-\frac{b}{v}\right), \quad (12,2)$$

предложенной первоначально Дестрио для сульфидов цинка⁵. Это соотношение является характеристикой ударного механизма возбуждения.

Ларак и Шредер²¹⁰ недавно сообщили об электролюминесценции нитрида бора. Хотя это вещество является соединением III и V групп, оно нормально кристаллизуется в структуре графита. Это вещество подвергалось возбуждению в виде порошка, взвешенного в диэлектрике, и имело широкую и структурированную полосу излучения, простирающуюся от ультрафиолетового до красного конца спектра.

VI. ВЫВОДЫ

В этом обзоре мы попытались рассмотреть основные представления о возможных вариантах механизма электролюминесценции, установить их связь с другими разделами физики твердого тела и объяснить свойства известных электролюминесцирующих веществ с помощью существующих представлений о механизме. Представления о механизме опираются на теорию полупроводников, люминесценции и пробоя диэлектриков. Процесс электролюминесценции может быть разделен на три последовательно протекающих процесса: 1) возбуждение кристалла с помощью приложенной разности потенциалов, 2) перемещение энергии возбуждения по кристаллу и 3) испускание видимого или близкого к видимому излучению. Каждый из этих процессов может проходить по нескольким механизмам, поэтому число комбинаций процессов, которые могут вносить вклад в электролюминесценцию, весьма велико.

Электролюминесценция цинк-сульфидных фосфоров доминирует в исследованиях в этой области. В процесс возбуждения входит ускорение

электронов в области высокой напряженности поля до оптических энергий. Глубокие донорные уровни или заполненные ловушки могут ионизоваться полем высокой напряженности и таким путем снабжать электронами зону проводимости. Другая возможность—опустошенный слой или другая область высокой напряженности поля, простирающаяся вплоть до поверхности кристалла, может заставить электроны инжектироваться в зону проводимости из-за пределов кристалла. В ряде случаев пары электрон—дырка порождаются при неупругих соударениях. Пара электрон—дырка захватывается примесной системой, возбуждая ее при этом. В других случаях эти электроны проводимости непосредственно возбуждают или ионизируют активаторную примесь путем неупругих соударений. Излучение в сульфидных электрофосфорах происходит на активаторных примесях. Детали происхождения носителей заряда в области высокой напряженности поля и процесса передачи энергии с последующим порождением пары электрон—дырка ожидают дальнейшего исследования.

Происхождение близкого инфракрасного излучения при приложении разности потенциалов к германию и кремнию, в разумных пределах хорошо понятно. В зависимости от величины и направления напряженности приложенного поля возбуждение происходит либо путем инжекции неосновных носителей заряда, либо ускорением носителей заряда. Внутризональные и межзональные переходы и переходы с участием доноров или акцепторов вносят вклад в излучение.

Было обнаружено, что другие вещества со структурой цинковой обманки или вурцитной структурой также электролюминесцируют. И те и другие могут возбуждаться ускорительно-ударным механизмом или путем инжекции неосновных носителей заряда. Инжекционный механизм особенно интересен в веществах с достаточно широкой запрещенной зоной, например в карбиде кремния. Это вещество, вероятно, будет играть все возрастающую роль в исследованиях электролюминесценции.

Было показано, что ряд других веществ электролюминесцирует в подходящих условиях. Например, кристаллы титаната бария электролюминесцируют при частотах порядка нескольких мегагерц; тонкие пленки окиси алюминия электролюминесцируют в полях, превышающих пробойные поля для основного вещества; ряд органических соединений электролюминесцирует в виде адсорбированных слоев. Вследствие противоречивости и сложности явлений, участвующих в электролюминесценции, очевидно, что число веществ, обнаруживающих этот эффект, и перечень их свойств будут возрастать по мере продолжения исследований.

По мере прогресса понимания оптических свойств основных и сложных полупроводников в результате дополнительного изучения структуры энергетических полос и процесса передачи энергии в самих кристаллах структуры энергетических уровней и вероятностей переходов в примесях станет возможно распутать многие детали электролюминесценции в отдельных веществах. Исследования электролюминесценции помогут также в понимании процессов перемещения заряда, образования высокой напряженности поля и действия примесей в сложных кристаллах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Лосев, *Telegr. i Telef.* 18, 61 (1923); *Wireless World and Radio Rev.* 15, 93 (1924).
2. H. Tetzner, *Zeits. angew. Phys.* 1 (4), 153 (1948).
3. О. В. Лосев, *ДАН СССР* 29, 363 (1940).
4. K. Lehovics, C. A. Accardo and E. Jamgochian, *Phys. Rev.* 83, 603 (1951); 89, 20 (1953).
5. G. Destriaux, *J. chim. phys.* 33, 620 (1936); *Phil. Mag.* (7) 38, 700 (1947).

6. D. Curie, J. phys. radium **13**, 317 (1952).
7. W. W. Piper and F. E. Williams, Phys. Rev. **87**, 151 (1952).
8. J. R. Haynes and H. B. Briggs, Phys. Rev. **86**, 647 (1952).
9. J. R. Haynes and W. C. Westphal, Phys. Rev. **101**, 1676 (1956).
10. R. Newman, W. C. Dash, R. N. Hall and W. E. Burck, Phys. Rev. **98**, 1536 (1955).
11. R. Newman, Phys. Rev. **100**, 700 (1955).
12. W. Shockley, Bell System Tech. J. **30**, 990 (1951).
13. H. Welker, Zeits. Naturforsch. **7A**, 744 (1952); **8A**, 248 (1953).
14. F. Herman, J. Electronics **1**, 103 (1955).
15. E. Burstein and P. H. Egli, Advances in Electronics and Electron Phys. **7**, 1 (1955).
16. M. Born, Problems of Atomic Dynamics, MIT, Cambridge, Mass. 1926.
17. J. E. Mayer, J. Chem. Phys. **1**, 270, 327 (1933).
18. C. A. Coulson, Valence, p. 262, Oxford University Press, New York, 1952.
19. H. Welker and H. Weiss, Solid State Phys. **3**, 1 (1956).
20. W. Shockley, Electrons and Holes in Semiconductors, Van Nostrand, New York, 1950.
21. H. Y. Fan, Solid State Phys. **4**, 283 (1955).
22. S. Whitehead, Dielectric Breakdown of Solids, Oxford, University Press, New York, 1951.
23. C. M. Zener, Proc. Roy. Soc. (London) **145A**, 523 (1934).
24. E. M. Pell, J. Appl. Phys. **28**, 459 (1957).
25. A. G. Chynoweth and K. G. McKay, Phys. Rev. **106**, 418 (1957).
26. A. von Hippel, Zeits. f. Phys. **67**, 707 (1931); J. Appl. Phys. **8**, 815 (1937).
27. H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. (London) **A160**, 230 (1937).
28. F. Seitz, Phys. Rev. **76**, 1376 (1949).
29. P. A. Wolff, Phys. Rev. **95**, 1415 (1954).
30. H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. (London) **A188**, 521 (1947).
31. H. Fröhlich and J. H. Simpson, Advances in Electronics and Electron Phys. **2**, 185 (1950).
32. J. H. Simpson, Proc. Phys. Soc. (London) **A63**, 86 (1950).
33. H. Fröhlich and V. V. Paranjape, Proc. Phys. Soc. (London) **B69**, 21 (1956).
34. J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. (London) **A184**, 347, 366, 390 (1945).
35. F. A. Kröger, W. Hoogenstraaten, M. Bottema and T. P. J. Botden, Physica **14**, 81 (1948).
36. A. von Hippel, Zeits. f. Phys. **101**, 680 (1936).
37. M. Schön, Ann. Phys. (6) **3**, 343 (1948).
38. F. Seitz, J. Chem. Phys. **6**, 150 (1938).
39. F. E. Williams, J. Chem. Phys. **19**, 457 (1951).
40. P. D. Johnson and F. E. Williams, J. Chem. Phys. **21**, 125 (1953).
41. F. E. Williams and M. H. Hebb, Phys. Rev. **84**, 1181 (1951).
42. P. D. Johnson and F. E. Williams, Phys. Rev. **95**, 69 (1954).
43. R. S. Knox, and D. L. Dexter, Phys. Rev. **104**, 1245 (1956).
44. F. E. Williams, B. Segall and P. D. Johnson, Bull. Am. Phys. Soc. (2) **2**, 155 (1957); Phys. Rev. **108**, 46 (1957).
45. F. A. Kröger, J. E. Hellingman and N. W. Smit, Physica **15**, 990 (1949); F. A. Kröger and J. Dikhoff, Physica **16**, 297 (1950); F. A. Kröger and N. W. Smit, Physica **16**, 317 (1950).
46. H. A. Klasens, J. Electrochem. Soc. **100**, 72 (1953).
47. F. A. Kröger and H. J. Vink, Solid State Phys. **3**, 307 (1956).
48. R. Bowers and N. T. Melamed, Phys. Rev. **99**, 1781 (1955).
49. J. S. Prener and F. E. Williams, J. Electrochem. Soc. **103**, 342 (1956).
50. H. C. Froelich, J. Electrochem. Soc. **100**, 280 (1953).
51. J. S. Prener and F. E. Williams Phys. Rev. **101**, 1427 (1956); J. phys. radium **17**, 667 (1956).
52. J. S. Prener, J. Chem. Phys. **25**, 1294 (1956).
53. J. S. Prener and F. E. Williams, J. Chem. Phys. **25**, 361 (1956).
54. H. A. Klasens and M. W. Wise, Nature **158**, 483 (1946); J. Opt. Soc. Amer. **38**, 226 (1948).
55. M. Schön, Ann. Phys. (6) **3**, 333 (1948).
56. M. Schön, Tech.-wiss. Abhandl. Osram-Ges. **6**, 49 (1953).
57. S. Roberts and F. E. Williams, J. Opt. Soc. Am. **40**, 516 (1950).
58. I. Broser and R. Broser-Warminsky, Ann. Phys. (6) **16**, 361 (1955).
59. A. Rose, RCA Rev. **12**, 362 (1951); Phys. Rev. **97**, 322 (1955).
60. F. A. Kröger, Ergeb. exakt. Naturw. **24**, 61 (1956).
61. C. C. Klick and J. H. Schulman, Solid State Phys. **5**, 97 (1957).

62. F. E. Williams, J. Opt. Soc. Am. **47**, 869 (1957).
63. N. Riehl and H. Ortmann, Angew. Chem **68**, 513 (1956).
64. A. Schleede, Chem. Ber. **90**, 1162 (1957).
65. W. W. Piper and F. E. Williams, Phys. Rev. **98**, 1809 (1955).
66. J. Bardeen, Phys. Rev. **71**, 717 (1947).
67. H. K. Henisch, Rectifying Semiconductor Contacts, Oxford University Press, New York, 1957.
68. См., например, главы XII в ссылке 20.
69. C. Herring, Bell System Techn. J. **28**, 401 (1949).
70. R. N. Hall, Proc. IRE **40**, 1512 (1952).
71. K. B. McAfee, E. J. Ryder, W. Shockley and M. Sparks, Phys. Rev. **83**, 650 (1951).
72. W. Franz, Ann. Phys. (6) **11**, 17 (1952).
73. W. Franz and L. Tewordt, Halbleiterprobleme **3**, 1 (1956).
74. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **31**, 66 (1928).
75. D. Curie, J. Phys. radium **14**, 510 (1953).
76. W. W. Piper and F. E. Williams, Brit. J. Appl. Phys. Suppl. **4**, S39 (1955).
77. N. Sclar and E. Burstein, Phys. and Chem. Solids **2**, 1 (1957).
78. E. Nagy, J. phys. radium **17**, 773 (1956).
79. R. Goffaux, J. phys. radium **17**, 763 (1956).
80. R. Goffaux, J. phys. radium **18**, 1 (1957).
81. L. Bess, Phys. Rev. **105**, 1469 (1957).
82. R. N. Hall, Phys. Rev. **87**, 387 (1952).
83. W. Shockley and W. T. Read, Phys. Rev. **87**, 835 (1952).
84. J. R. Haynes and J. A. Hornbeck, Phys. Rev. **94**, 1438 (1954).
85. Я. И. Френкель, Phys. Rev. **37**, 17 (1931).
86. R. Peierls, Ann. Phys. (5) **13**, 905 (1932).
87. L. Arker and E. Taft, Phys. Rev. **79**, 964 (1950); **81**, 698 (1951); **82**, 814 (1951).
88. Е. Ф. Гросс и Н. А. Каррыев, ДАН СССР **84**, 471 (1952); Е. Ф. Гросс и М. А. Якобсон, ibid. **102**, 485 (1955); ЖТФ **25**, 364 (1955); Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский и Б. В. Новиков, Там же **26**, 913 (1956).
89. M. Balkanski and I. Broser, International Congress on Semiconductors and Phosphors Garmish-Partenkirchen, 1956; Zeits. Elektrochem. **61**, 715 (1957).
90. M. Balkanski, Bull. Am. Phys. Soc. (2) **2**, 120 (1957).
91. G. Diemer and W. Hoogenstraaten, Phys. and Chem. Solids **2**, 119 (1957).
92. U. Fano, Phys. Rev. **58**, 544 (1940).
93. T. Förster, Naturwiss. **33**, 166 (1946); Ann. Phys. (6) **2**, 55 (1948).
94. T. P. J. Botden, Philips Research Repts **6**, 425 (1951).
95. T. P. J. Botden, Philips Research Repts **7**, 197 (1952).
96. D. L. Dexter, J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).
97. C. C. Klick and J. H. Schulman, J. Opt. Soc. Amer. **42**, 910 (1952).
98. F. E. Williams, Brit. J. Appl. Phys. Suppl. **4**, 597 (1955).
99. P. D. Johnson and F. E. Williams, J. Chem. Phys. **17**, 435 (1949).
100. L. E. Orgel, J. Chem. Phys. **23**, 1824, 1958 (1955).
101. P. D. Johnson and F. L. Hughes, J. Chem. Phys. **26**, 612 (1957).
102. H. J. Bowlden, Phys. Rev. **106**, 427 (1957).
103. A. Brill, Physica **15**, 361 (1949).
104. H. A. Klasens, J. phys. radium **17**, 669 (1956).
105. См. дискуссию между H. A. Klasens и F. E. Williams в ссылке 104.
106. W. van Roosbroeck and W. Shockley, Phys. Rev. **94**, 1558 (1954).
107. F. J. Morin and J. P. Maita, Phys. Rev. **9**, 28 (1954).
108. W. C. Dash and R. Newman, Phys. Rev. **99**, 1151 (1955).
109. G. G. MacFarlane and V. Roberts, Phys. Rev. **97**, 1714 (1955).
110. W. W. Piper, Phys. Rev. **92**, 23 (1953).
111. A. G. Chynoweth and K. G. McKay, Phys. Rev. **102**, 369 (1956).
112. G. Destriau and H. F. Ivey, Proc. IRE **43**, 1911 (1955).
113. Brit. J. Appl. Phys. Suppl. **4** (1955).
114. J. phys. radium **17**, 612—830 (1956).
115. F. Matossi, Elektrolumineszenz und Elektrophotolumineszenz, Vieweg, Braunschweig, 1957.
116. D. Curie, Progr. in Semiconductors **2**, 249 (1957).
- 116a. H. Gobrecht, D. Hahn and H. Gumlich, Zeits. f. Phys. **136**, 612 (1953).
117. G. Diemer, Philips Research Repts **10**, 194 (1955).
118. A. H. McKeag and E. G. Steward, J. Electrochem. Soc. **104**, 41 (1957).
119. H. W. Leverniz, E. J. Wood, S. Lasof and R. E. Shrader, Solid Luminescent Materials, pp. 205—207, Wiley, New York, 1948.
120. S. Roberts, J. Opt. Soc. America **42**, 850 (1952).

121. A. Addamiano and P. A. Dell, *J. Phys. Chem.* **61**, 1020 (1957).
122. R. Frerichs, *Phys. Rev.* **72**, 594 (1947).
123. I. Broser and R. Broser-Warminsky, частные сообщения.
124. A. Kremheller, *Sylvania Technologist* **8**, 11 (1955).
125. W. W. Piper, *J. Chem.-Phys.* **20**, 1343 (1952).
126. D. C. Reynolds and S. J. Czyzak, *Phys. Rev.* **79**, 543 (1950).
127. L. W. Strock and V. A. Brophy, *Am. Mineralogist* **40**, 94 (1955).
128. F. A. Kröger, H. J. Vink and J. van den Boomgaard, *Zeits. f. Phys. Chem.* **203**, 1 (1954).
129. T. B. Tomlinson, *J. Electronics* **2**, 293 (1956).
130. R. W. Smith, *Phys. Rev.* **97**, 1525 (1955).
131. F. A. Kröger, G. Diemer and H. A. Klasens, *Phys. Rev.* **103**, 279 (1956).
132. F. J. Sruder and D. A. Cusano, *J. Opt. Soc. Am.* **45**, 493 (1955).
133. L. R. Koller, *Electrochem. Soc. Meeting, Washington*, p. 27 of enlarged abstracts (May 1957).
134. C. Feldman and M. O'Hara, *J. Opt. Soc. Am.* **47**, 300 (1957).
135. R. E. Halsted and L. R. Koller, *Phys. Rev.* **93**, 349 (1954).
136. J. F. Waymouth and F. Bitter, *Phys. Rev.* **95**, 941 (1954).
137. E. E. Loebneraand, H. Freund, *Phys. Rev.* **98**, 1545 (1955).
138. P. Zalm, *Philips Research Repts.* **11**, 353, 417 (1956).
139. F. Matossi, *Phys. Rev.* **98**, 434 (1955).
140. W. A. Thornton, *Phys. Rev.* **102**, 38 (1956).
141. C. H. Haake, *J. Appl. Phys.* **28**, 117 (1957).
142. S. Roberts, *J. Opt. Soc. Am.* **43**, 590 (1953).
143. P. Zalm, G. Diemer, and H. A. Klasens, *Philips Research Repts.* **9**, 81 (1954).
144. G. Diemer, *Philips Research Repts.* **10**, 194 (1955).
145. R. W. Smith, *Phys. Rev.* **100**, 760 (1955).
146. P. Zalm, D. Diemer, and H. A. Klasens, *Philips Research Repts.* **10**, 205 (1955).
147. P. Zalm, G. Diemer, and H. A. Klasens, *J. Electrochem. Soc.* **104**, 130C (1957).
148. B. T. Howard, H. F. Ivey and W. Lehmann, *Phys. Rev.* **96**, 799 (1954).
149. A. Fischer, *Physik. Verhandl.* **5**, 64 (1954).
150. J. B. Taylor and G. F. Alfrey, *Brit. J. Appl. Phys. Suppl.* **4**, 44 (1955).
151. B. T. Howard, *Phys. Rev.* **98**, 1544 (1955).
152. W. W. Piper and F. E. Williams, *Phys. Rev.* **94**, 777 (1954).
153. F. Vigean, *Compt. rend.* **236**, 1151 (1953).
154. D. R. Frankl, *Phys. Rev.* **100**, 1105 (1955).
155. C. W. Jerome and W. C. Gungl, *J. Electrochem. Soc.* **100**, 34 (1953).
156. S. Rudelman and F. Matossi, *Phys. Rev.* **98**, 238 (1955).
157. S. Roberts, *J. Appl. Phys.* **28**, 262 (1957).
158. W. A. Thornton, *J. Appl. Phys.* **28**, 313 (1957).
159. W. Lehmann, *Illum. Eng.* **51**, 684 (1956).
160. G. F. Alfrey and J. B. Taylor, *Proc. Phys. Soc. (London)* **B68**, 775 (1955).
161. J. Mattler, *Comp. rend.* **239**, 1616 (1954).
162. P. D. Johnson, W. W. Piper and F. E. Williams, *J. Electrochem. Soc.* **103**, 221 (1956).
163. P. Zalm, *J. phys. radium* **17**, 777 (1956).
164. C. H. Haake, *J. Electrochem. Soc.* **104**, 291 (1957).
165. G. Neumark, *Phys. Rev.* **103**, 41 (1956).
166. H. Gobrecht, D. Hahn and H. Gumlich, *Zeits. f. Phys.* **136**, 623 (1954); D. Hahn, *J. phys. radium* **17**, 748 (1956).
167. B. Gudden and R. Pohl, *Z. Phys.* **2**, 192 (1920).
168. G. Destria, *Electrochem. Soc. Meetings, Chicago*, p. 45 of enlarged abstracts (May 1954); M. Destria, *Compt. rend.* **238**, 2298 (1954).
169. D. A. Cusano, *Phys. Rev.* **68**, 546, 1169 (1955).
170. F. E. Williams, *Phys. Rev.* **98**, 547 (1955).
171. D. A. Cusano and F. E. Williams, *J. phys. radium* **17**, 742 (1956).
172. D. A. Cusano, *Phys. Rev.* **106**, 604 (1957).
173. H. Gobrecht and H. Gumlich, *J. phys. radium* **17**, 754 (1956).
174. D. A. Cusano, *IRE Trans. on Nuclear Sci.* **NS-3**, 102 (1956).
175. P. M. Jaffe, *Electrochem. Soc. Meeting, Washington*, p. 16 of enlarged abstracts (May 1957).
176. J. Mattler, *J. phys. radium* **17**, 758 (1956).
177. A. N. Ince, *Proc. Phys. Soc. (London)* **B67**, 870 (1954).
178. R. Newman, *Phys. Rev.* **91**, 1313 (1953).
179. H. Reiss, *J. Chem. Phys.* **25**, 400, 408 (1956).

180. R. Newman, Phys. Rev. **105**, 1715 (1957).
181. A. Fischer, Zeits. f. Phys. **149**, 107 (1957).
182. J. A. Lely, Ber. Deut. keram. Ges. **32**, 229 (1955).
183. J. T. Kendall and D. Yeo, Proc. Ith. Intern. Congr. Pure and Appl. Chem. **1**, 171 (1947).
184. О. В. Лосев, Fernmeldetech. Zeits. **7**, 97 (1926); Phil. Mag. (7) **6**, 1024 (1928).
185. О. В. Лосев, Phys. Zeits. **34**, 397 (1933); ДАН СССР **29**, 360 (1940).
186. G. Busch and H. Labhart, Helv. Phys. Acta **19**, 463 (1946).
187. J. T. Kendall, J. Chem. Phys. **21**, 821 (1953).
188. R. N. Hall, J. Appl. Phys. **29**, в печати (June 1958).
189. M. Schön, Zeits. Naturforsch. **8a**, 442 (1953).
190. G. Szigeti, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. **4**, 65 (1954); G. Szigeti G. T. Bauer and J. Weisburg, ibid. **4**, 57 (1954).
191. L. Patrick, J. Appl. Phys. **28**, 765 (1957).
192. G. Wolff, R. A. Hebert and J. D. Broder, Phys. Rev. **100**, 1144 (1955).
193. G. Wolff, R. A. Hebert and J. D. Broder, Symposium on Electroluminescence and Photoconduction in Inorganic Phosphors, Polytechnic Institute of Brooklyn, Sept. 9—10, 1955, неопубликовано.
194. R. Braunstein, Phys. Rev. **99**, 1892 (1955).
195. F. A. Kröger, H. J. Vink and J. van den Boomgaard, Z. physik. Chem. **203**, 1 (1954).
196. R. W. Smith, Phys. Rev. **93**, 347 (1954); **98**, 1169 (1955).
197. K. W. Böer and U. Kümmel, Zeits. phys. Chem. **200**, 193 (1952).
198. G. Diemer, Philips Research Repts **9**, 109 (1954).
199. J. Woods, Proc. Phys. Soc. (London) **B69**, 975 (1956).
200. R. W. Smith, Phys. Rev. **105**, 900 (1957).
201. C. Z. van Doorn and D. De Nobel, Physica **22**, 338 (1956).
202. A. Guntherschulze and H. Betz, Zeits. f. Phys. **74**, 681 (1932); H. Betz, ibid. **95**, 189 (1935).
203. W. C. van Geel, J. phys. radium **17**, 714 (1956).
204. G. G. Harman, Bull. Am. Phys. Soc. (2) **1**, 112 (1956); Rev. Sci. Instr. **28**, 127 (1957).
205. A. Luyckx and A. J. Stokking, Brit. J. Appl. Phys. Suppl. **4**, 57 (1955).
206. A. Bramley and J. E. Rosenthal, Phys. Rev. **87**, 1125 (1952).
207. M. Ueta, J. Phys. Soc. Japan **8**, 429 (1953).
208. P. D. Johnson and W. W. Piper, U. S. Patent 2721950 (Oct. 25, 1925).
209. Bernanose, Brit. J. Appl. Phys. Suppl. **4**, 54 (1955); J. chim. phys. **52**, 396 (1955).
210. S. Larach and R. E. Shrader, Phys. Rev. **102**, 582 (1956).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

- Е. Е. Букке, Л. А. Винокуров, В. Е. Орановский, З. А. Трапезникова и В. С. Трофимов, Известия АН СССР, сер. физич. **21**, 716 (1957). Доклад по первым работам Физического института в области электролюминесценции. Рассмотрены «волны яркости» при возбуждении импульсами напряжения различной формы и способность электролюминофора запасать светосумму при электровозбуждении.
- О. Н. Казанкин, Ф. М. Пекарман и Л. Н. Петошина, Известия АН СССР, сер. физич. **21**, 721 (1957). Исследовались свойства электролюминофоров (яркость в зависимости от напряжения и частоты, спектральный состав излучения) в зависимости от химического состава и технологии приготовления.
- И. Н. Орлов, Известия АН СССР, сер. физич. **21**, 731 (1957). Исследовались яркость и спектры излучения электролюминофоров на основе сульфида цинка в зависимости от химического состава и технологии приготовления. Описаны также методы приготовления электролюминесцирующих конденсаторов.
- О. Н. Казанкин, Л. Н. Петошина, Оптика и спектроскопия. **4**, 76 (1958). Исследовано изменение интенсивности электролюминесценции в зависимости от температуры (термоэлектролюминесценция) и влияние температуры на форму волн яркости для ряда порошкообразных электролюминофоров.
- В. С. Трофимов, Оптика и спектроскопия. **4**, 113 (1958). Экспериментально определено наименьшее напряжение, при котором начинается электролюминесценция. Снята зависимость яркости от напряжения и вычислена минимальная напряженность электрического поля, необходимая для возникновения электролюминесценции.
- А. Н. Георгиобиани, М. В. Фок, Оптика и спектроскопия. **5**, 167 (1958). Исследованы волны яркости, возникающие при возбуждении фосфоров ZnS-Cu, Al трапецевидными импульсами с различной крутизной фронта, амплитудой

- п частотой, а также разгорание электролюминесценции и действие на волны яркости инфракрасного излучения. Сделана попытка объяснения экспериментального материала с единой точки зрения.
- Е. Е. Букке, Л. А. Винокуров, М. В. Фок, Оптика и спектроскопия. 5, 172 (1958). Получены экспериментальные данные о зависимости яркости электролюминесценции при комнатной температуре и температуре жидкого азота от величины световой суммы, накопленной в фосфоре. Делается попытка теоретического рассмотрения одного из возможных объяснений наблюдаемого эффекта.
- В. Е. Орановский, З. А. Трапезникова, Оптика и спектроскопия. 5, 302 (1958). На специально приготовленных электролюминофорах, активированных редкоземельными элементами, установлена идентичность центров электро- и фотолюминесценции. Установлен также характер кинетики электролюминесценции и определена относительная величина доли объема кристалла, излучающей при электролюминесценции.
- Е. Е. Букке, Л. А. Винокуров, М. В. Фок, Инженерно-физический журнал. 1, 113 (1958). Путем сравнения разгорания электро- и фотолюминесценции невозбужденного и предварительно возбужденного фосфора исследовалось влияние запасенной светосуммы на релаксацию яркости электролюминесценции. Экспериментально показано, что в процессе электролюминесценции введение в зону проводимости одного электрона вызывает излучение не менее чем 20 квантов.
- В. В. Антонов-Романовский, Оптика и спектроскопия. 6, 229 (1959). Проведен теоретический расчет релаксационных кривых для случая малых отклонений электролюминесцирующей системы от стационарного состояния. Расчет проводится без привлечения какого-либо конкретного механизма свечения. Результаты получены в форме, допускающей сравнение с опытом.
- В. Е. Орановский, Е. И. Панасюк, Б. Т. Федюшин, Инженерно-физич. журнал 2, 40 (1959). Обнаружена анизотропность электровозбуждения в монокристаллах ZnS. При разных направлениях электрического поля по отношению к кристаллу определена доля напряжения, возбуждающая электролюминесценцию. Получены некоторые другие характеристики электролюминесценции монокристалла в целом и отдельных его частей.
- А. П. Мицкевич, Электролюминесценция. ВИИТН (1959). Обзор 99 зарубежных работ по физике электролюминесценции и по некоторым техническим применениям электролюминесценции. В обзоре рассмотрены работы, вышедшие до 1956 г. включительно.
- В. Е. Орановский и Б. А. Хмелинин, Оптика и спектроскопия. 7, 542 (1959). Исследованы свойства светящихся «штрихов» в электролюминесцирующих монокристаллах ZnS-Cu. Наблюдение за изменением волн яркости отдельных участков штриха при действии ультрафиолетового облучения показало, что возбуждение и излучение происходит на всем протяжении штриха. Обнаружено, что электролюминесценция может возбуждаться при напряжениях 10 в.
- В. Н. Фаворин, Г. С. Козина, Л. К. Тихонова, Оптика и спектроскопия. 7, 703 (1959). Изучалось спектральное распределение энергии излучения слоев из электролюминофоров ZnS-Cu и ZnS-Cu, Mn при возбуждении их совместным действием постоянного и переменного электрических полей.
- В. Н. Фаворин, Л. П. Поскачьева, Оптика и спектроскопия. 7, 706 (1959). Изучалась зависимость спектрального состава излучения электролюминофоров ZnS-Cu, Mn от напряжения приложенного переменного поля.
- О. Н. Казанкин, Ф. М. Пекерман, Л. Н. Петишина, Оптика и спектроскопия. 7, 776 (1959). Изучались световые и электрические характеристики свечения электролюминофоров ZnS-Cu, Mn в постоянном электрическом поле. Обнаружено усиление свечения при последовательном возбуждении люминофора на постоянном и переменном поле.
- Н. А. Власенко, Ю. А. Попков, Оптика и спектроскопия. 8, 81 (1960). Изучены характеристики электролюминесценции и некоторые электрические свойства субимит-фосфора ZnS-Mn.
- Г. С. Козина, Л. П. Поскачьева, Оптика и спектроскопия. 8, 214 (1960). Измерена яркость свечения жгущих ZnS-Cu, Mn и зеленых ZnS-Cu электролюминофоров в пульсирующем поле.
- Г. С. Козина, В. Н. Фаворин, П. Д. Анисимова, Оптика и спектроскопия. 8, 218 (1960). Исследованы волны яркости электролюминофора ZnS-Cu, Mn в условиях совместного действия постоянного и переменного напряжения. Установлена неаддитивность их действия.

