

176 04
2311
На правах рукописи

КАРГИН НИКОЛАЙ ИВАНОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СТРУКТУР НА
ОСНОВЕ ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКИМ УРОВНЕМ
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Ставрополь – 1998

Работа выполнена на кафедре материалов и компонентов твердотельной электроники Ставропольского государственного технического университета

Научный консультант:

действительный член академии технологических наук России
доктор химических наук,
профессор **Синельников Борис Михайлович**

Официальные оппоненты:

Заслуженный деятель науки и техники России,
доктор технических наук,
профессор **Таиров Юрий Михайлович**
Доктор технических наук
профессор **Кузнецов Геннадий Дмитриевич**
Доктор физико-математических наук,
профессор **Лебедев Виктор Иванович**

Ведущая организация:

Московский государственный институт электроники и математики (технический университет)

Защита состоится 24 июня 1998 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 064.11.01 Ставропольского государственного технического университета по адресу: 355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2.
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ставропольского государственного технического университета.

Автореферат разослан 23 мая 1998 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

 Седлярова В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одним из основных звеньев, обеспечивающих эффективное взаимодействие человека с машиной в современных вычислительных, информационных измерительных системах и устройствах, а также в системах управления, являются устройства отображения информации (УОИ). К ним относятся устройства, обеспечивающие отображение информации в виде, наиболее пригодном для зрительного восприятия. Основным узлом электронных УОИ являются индикаторные устройства, преобразующие электрические сигналы в видимые изображения.

Наряду с этим в состав средств отображения информации входят устройства адресации и управления, синхронизации, интерфейса, запоминающие устройства, преобразователи кодов и так далее. Эти устройства определяют практически все основные схемотехнические, конструктивно-технологические и эксплуатационные параметры УОИ.

Основному типу индикаторов, широко используемых до настоящего времени в УОИ, - электронно-лучевым трубкам присущи все типичные недостатки электровакуумных приборов: высокие напряжения питания и потребляемая мощность, значительные габариты при относительно малых размерах экрана, необходимость вакуумирования.

В последние десятилетия развитие физики полупроводников и диэлектриков привело к созданию новых электролюминесцентных источников света, излучающими элементами которых являются широкозонные полупроводниковые соединения, возбуждаемые электрическим полем. Электролюминесцентные устройства находят все более широкие применения в различных областях науки и техники, и, прежде всего, в УОИ. При

этом особое внимание заслуживают плоские протяженные электролюминесцентные панели и миниатюрные источники света, экраны индивидуального и группового пользования, а также другие устройства, отвечающие современным требованиям плоскостности, монолитности, долговечности, удовлетворительной яркости, контрастности, многоцветности изображений.

Несмотря на перспективность электролюминесцентных устройств (ЭЛУ) с точки зрения создания УОИ на их основе, имеется ряд проблем в этой области, требующих дополнительных исследований и технологических поисков. Действительно, попытки улучшения основных параметров ЭЛУ (увеличение яркости, снижение рабочего напряжения и др.), как правило, сопровождаются снижением их срока службы. Довольно сложна технология их получения. Это в значительной степени ограничивает сферу современных применений таких устройств и не позволяет в полной мере реализовать их достоинства.

В настоящее время основные успехи в разработке эффективных ЭЛУ связаны с экспериментальными исследованиями в области физики и технологии широкозонных полупроводников и изучении электролюминесценции многослойных тонкопленочных структур на их основе.

При этом имеются принципиальные отличия в физике электролюминесцентных процессов для широкозонных и узкозонных полупроводников, соответственно излучающих в видимой и ИК области спектра. Действительно, в случае узкозонных полупроводников (типа A_3B_5), концентрация неравновесных носителей заряда обычно соизмерима с их равновесной концентрацией. Проблема формирования р-п переходов с заданными электрофизическими свойствами для гетероструктур на их основе в основном решена, что позволило создать высокоэффективные фотоматрицы и светодиоды ИК диапазона, работающие как в обычном люминесцент-

ном, так и в лазерном режимах излучения. Вместе с тем, несмотря на значительный вклад, внесенный российскими учеными О.В.Лосевым, И.К.Верещагиным, А.Н.Георгобиани в изучение физики электролюминесцентных процессов, проблема электролюминесценции широкозонных полупроводниковых соединений еще далека от окончательного решения.

Действительно, многочисленные попытки кардинального усовершенствования основных характеристик ЭЛУ видимого диапазона спектра приводят к принципиальным затруднениям. При этом становится все более очевидным, что несомненные успехи в этой фундаментальной области прикладной физики оптического излучения широкозонных полупроводниковых соединений могут быть получены лишь в результате комплексных экспериментальных и теоретических исследований многостадийных процессов преобразования энергии неравновесных носителей заряда в многослойных электролюминесцентных структурах.

Цель работы. Целью работы является установление взаимосвязи основных выходных параметров многослойных пленочных и порошковых электролюминесцентных структур на основе широкозонных полупроводниковых соединений с электрофизическими и оптическими свойствами кристаллофосфоров и диэлектриков, с учетом технологии их формирования, с целью прогнозирования возможностей и методов усовершенствования УОИ. Для решения этой проблемы потребовалось:

1. Уточнить механизмы и кинетику многостадийных процессов преобразования энергии неравновесных носителей в электролюминесцентных структурах на основе широкозонных полупроводниковых соединений с различными центрами люминесценции (Cu, Mn, PЗЭ и др.), работающих на постоянном и переменном токе, с учетом технологии формирования этих структур.

2. Развить технологии получения диэлектрических и люминесцентных слоев, удовлетворяющие ряду требований, необходимых для практических применений ЭЛУ в народном хозяйстве.

3. Создать эквивалентные схемы, адекватные тонкопленочным электролюминесцентным устройствам (ТПЭЛУ), и исследовать на их основе методами математического моделирования явления в тонкопленочном электролюминесцентном слое (ТПЭЛС) во всей совокупности реальных режимов: переходных и установившихся с одновременным повышением точности воспроизведения реальных процессов, а также получить зависимости основных характеристик ТПЭЛУ от свойств люминофора и диэлектрика.

4. Исследовать теоретически и экспериментально электрофизические параметры и характеристики ТПЭЛУ переменного тока с одинаковыми и различными диэлектрическими слоями, необходимые для получения электролюминесцентных структур с пониженным рабочим напряжением (менее 100 В).

5. Выполнить теоретические и экспериментальные исследования распределения электронов по энергиям в сильных электрических полях для тонких и сверхтонких пленок и изучить влияние процессов ударного воздействия электронов на активные центры.

6. Провести теоретические и экспериментальные исследования процессов деградации в порошковых и тонкопленочных структурах.

7. Выяснить факторы, определяющие эффективность электролюминесценции тонкопленочных и порошковых (поликристаллических) структур, возбуждаемых постоянным и переменным током, построить модели электролюминесценции кристаллофосфоров на базе соединений A_2B_6 и $A_{2a}B_{6a}$, установить основные критерии создания перспективных ЭЛУ на

основе комплексного исследования механизмов физико-химических и физико-электрических процессов в этих системах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Изучение механизма структурных и фазовых переходов в поликристаллической системе $\text{ZnS-Cu}_x\text{S}$;
- Комплексное исследование свойств кристаллофосфоров на основе ZnS и сульфидов ЩЗМ, эмпирически рекомендованных для создания эффективных ЭЛУ (ТПЭЛУ), и установление основных критериев для их выбора при изготовлении перспективных систем;
- Изучение взаимосвязи основных характеристик электролюминофоров с параметрами ЭЛУ на их основе;
- Синтез люминесцентных таблетированных мишеней (ЛТМ) на основе сульфидов цинка и ЩЗМ, активированных Mn, P3Э, а также диэлектрических таблетированных мишеней (ДТМ) на основе оксидов и сложных оксидов различных элементов (Al, Ti, Yb, Zr, Ba, Sr и др.);
- Исследование свойств ТПЭЛУ, полученных с использованием ЛТМ и ДТМ;
- Экспериментальное и теоретическое исследование электрофизических процессов в ТПЭЛУ переменного тока и установление взаимосвязи его основных характеристик с параметрами использованных ЛТМ и ДТМ;
- Анализ возможностей улучшения параметров ЭЛУ;
- Обсуждение различных вариантов композиций и технологических приемов для создания эффективных ТПЭЛУ;
- Исследование процессов деградации в порошковых и тонкопленочных электролюминесцентных структурах.

Научная новизна. Изучены механизмы структурных и фазовых превращений в поликристаллической системе $\text{ZnS-Cu}_2\text{S}$. Рассмотрены основные теоретические представления об особенностях формовки в уст-

ройствах на основе электролюминофоров постоянного тока и о связи их физико-химических свойств с характеристиками изделия. Впервые разработаны физическая и математическая модели процесса диффузии меди в электролюминофорах постоянного тока. На этой основе предложен механизм их деградации. Разработаны оригинальные методики получения диэлектрических и люминесцентных таблетированных мишеней и слоев в ТПЭЛУ, а также изучены свойства последних с целью прогнозирования свойств структуры. Проведено систематическое исследование свойств электролюминесцентных слоев на основе ZnS, активированных марганцем и РЗЭ, и сульфида Са, активированного РЗЭ, а также диэлектрических слоев на основе оксидов Y, Ta, Ti, Yb и др., полученных испарением в вакууме, электронным лучем и высокочастотным магнетронным распылением. Проведены теоретические исследования с целью выбора путей оптимизации характеристик ТПЭЛУ, а также расчет МДП-структуры, способной обеспечить требуемые параметры.

Положения, выносимые на защиту:

1. Взаимосвязь физико-химических свойств широкозонных п/п на основе ZnS, CaS, SrS со светотехническими и электрофизическими характеристиками электролюминесцентных структур на их основе с учетом технологических факторов формовки этих структур.
2. Физические и математические модели процессов формовки и деградации электролюминофоров, учитывающие структурные фазовые превращения в поликристаллических системах типа ZnS-Cu₂S.
3. Эквивалентные схемы и результаты математического моделирования тонкопленочных электролюминесцентных структур.
4. Современные технологии и оптимальные режимы получения (электронно-лучевое испарение, магнетронное напыление и химическое

осаждение) диэлектрических слоев и люминесцентных мишеней, а также методики изучения их основных свойств.

5. Научное обоснование предельных параметров ТПЭЛУ на основе ZnS:Mn и ZnS:TR^{3+} и конкретные рекомендации по дальнейшему усовершенствованию характеристик электролюминесцентных устройств постоянного и переменного тока.

6. Механизм ударного воздействия электронов высокой энергии на активные центры, который наряду с другими известными факторами, влияет на процессы старения.

7. Функция распределения электронов по энергиям в сильном электрическом поле для сверхтонких пленок сульфида цинка, позволяющая оценить эффективность возбуждения активных центров. Сравнительный анализ сечений возбуждения ионов меди и марганца.

Практическая значимость работы заключается в создании теоретических и практических основ для получения электролюминесцентных устройств с улучшенными характеристиками:

1. Определены основные технологические факторы, влияющие на параметры электролюминесцентных структур постоянного тока.

2. Разработаны методики синтеза диэлектрических и люминесцентных мишеней.

3. Разработаны экспериментальные методы, позволяющие получать и прогнозировать свойства диэлектрических и электролюминесцентных слоев в ТПЭЛУ.

4. Проведено систематическое сравнительное изучение ряда диэлектрических и электролюминесцентных слоев, полученных термическим испарением в вакууме, электроннолучевым и высокочастотным магнетронным напылением.

5. Разработана методика определения качества ТПЭЛУ переменного тока на основе анализа свойств диэлектрических слоев.

6. Проведено исследование физико-химических свойств электролюминофоров, определяющих их светотехнические параметры.

7. Исследован механизм токопрохождения в структурах МДПМ и МДПДМ для систем на основе люминофоров $ZnS:Mn$, $ZnS:P3Э$, $CaS:Ce$ и оксидов металлов в качестве диэлектрического слоя.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на: Международной конференции "Химия твердого тела" (Одесса, 1990 г.); Международной конференции по люминесценции (Москва, 1994 г.); Международной конференции по люминесценции и оптической спектроскопии твердого тела (Прага, 1996 г.); 8-ом Международном совещании по электролюминесценции (Берлин, 1996г.); Всесоюзной конференции "Электроника органических материалов" ("Элорма – 90") (Домбай, 1990 г.); VII Всесоюзном - I Международном совещании "Физика, химия и технология люминофоров" (Ставрополь, 1992 г.); IV Всероссийском совещании "Физика и технология широкозонных полупроводников" (Махачкала, 1993 г.); II научно-технической конференции "Физика и технология тонкопленочных полимерных систем" (Пружаны, 1993 г.); Всероссийском совещании "Актуальные проблемы материаловедения в электронной технике" (Кисловодск, 1995 г.); Всероссийской научно-технической конференции "Перспективные материалы и технологии для средств отображения информации" (Кисловодск, 1996 г.); III региональной конференции по микроэлектронике (Нижний Новгород, 1996 г.); на расширенных заседаниях секции Научного совета по люминесценции "Люминесценция и развитие ее применений в народном хозяйстве" (Вильнюс, 1989г.; Ангарск, 1991г.; Ставрополь, 1992г.; Домбай, 1993г.; Москва, 1994г.; Ульяновск, 1996г.); выездной сессии Совета по

неорганической химии АН СССР (Теберда, 1991г., 1992. г.); Всероссийской научно-технической конференции "Электроника и информатика - 95" (Москва, 1995г.); Всероссийской конференции "Физико-технические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов" (Сыктывкар, 1997 г.); Всероссийской научной конференции "Радиоэлектроника, микроэлектроника, системы связи и управления" (Таганрог, 1997 г.).

Публикации. Автором опубликовано 75 печатных работ, из них непосредственно по теме диссертации 62. Перечень основных публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора. Изложенные в диссертации результаты получены автором лично и в соавторстве с сотрудницами кафедры МикТЭ Ставропольского государственного технического университета и НПО "Люминофор" (ныне ОАО "Люминофор").

Основная часть научных исследований проведена по инициативе и под руководством автора. Участие автора состояло в постановке задачи и целей исследования, разработке экспериментальных методик, в проведении расчетов, в обсуждении и обосновании полученных результатов. Основная часть экспериментальных и расчетных данных получена самим автором, большая часть работ по теме написана автором на основе коллективного обсуждения и анализа результатов. Основные положения, выносимые на защиту, принадлежат автору. Все работы по практическому использованию результатов диссертации проведены под руководством и при личном участии соискателя.

Научные исследования, положенные в основу диссертации, выполнены в рамках плановых НИР кафедры МикТЭ и НТЦ Ставропольского Государственного технического университета, ответственным исполнителем которых был автор, а также по его личной инициативе совместно с со-

трудниками ОАО "Люминофор". Всего проведено 9 госбюджетных и хозяйственных тем, по которым представлено 9 отчетов.

Научный консультант работы: действительный член Российской Технологической Академии, доктор химических наук, профессор Б.М. Синельников.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и приложений. Она содержит 293 страниц машинописного текста, 138 рисунков, 22 таблиц, 284 наименования литературы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, формируются цели и задачи работы, дается ее краткое содержание по главам. Сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу процессов, возникающих при электролюминесценции широкозонных полупроводников на основе соединений A_2B_6 и их твердых растворов, возбуждаемых постоянным электрическим полем.

Исследуемые в данной работе ЭЛПН являются существенно двухфазными системами, и второй фазой является Cu_xS , роль которой в процессе электролюминесценции до настоящего времени не совсем выяснена. Как правило, сущность явления электролюминесценции сводится к образованию гетероперехода и соответствующего барьера, в котором имеет место концентрация электрического поля вплоть до предпробойных значений ($\sim 10^6$ В/см). В реальных системах формирование такого барьера происходит в определенный промежуток времени и определяется диффузией атомов меди под воздействием электрического поля (процесс фор-

мовки). Для устройств переменного тока, где концентрация меди значительно ниже и второй фазы не образуется, такой процесс не играет столь существенного значения.

Таким образом, можно считать, что в ЭЛПП имеет место ударное возбуждение активатора под действием "горячих" электронов, образовавшихся в области сильного поля за счет лавинного размножения носителей. Для этого необходимо, чтобы энергия электронов в 1,3 - 1,5 раза превышала энергию запрещенной зоны (для $ZnS = 3,6 \text{ eV}$). Основной характеристикой такого лавинного процесса является коэффициент размножения и ударной ионизации, равный числу ионизаций на одном сантиметре пути неравновесных носителей.

Отличительной чертой работы ЭЛПП является процесс формовки. При первом включении через систему протекают аномально большие токи, которые затем уменьшаются и одновременно появляется и увеличивается яркость электролюминесценции. Это связано с процессами формирования барьера, определяющего электролюминесценцию, которая присуща также определенным структурам на основе сублимированных пленок.

В данной главе описаны также процессы генерации неравновесных носителей заряда в ЭЛПП в гетеропереходах и физико-химические закономерности образования барьеров в свете современных представлений и с учетом полученных автором данных по исследованию поликристаллических электролюминесцентных устройств постоянного тока. Показано, что способ формовки определяет не только ее длительность, но и стабильность работы ЭЛИ. Ясно, что при формовке на поверхности ЭЛПП протекают конкурирующие процессы, связанные с электро- и термодиффузией ионов меди.

Наиболее существенные механизмы токопрохождения через барьер следующие. В случае изотермического туннелирования электронов в

сильных электрических полях (напряжение много больше высоты барьера $U \gg \phi/J$) имеем:

$$D = D_0 \exp(-Aa) \sqrt{E_g},$$

где A и D_0 - постоянные; D - коэффициенты туннельного прохождения частицы через барьер высотой E_g и шириной a .

Плотность туннельного тока

$$J_T \approx D = D_0 \exp\left(-\frac{AE_g^{3/2}}{gE}\right)$$

то есть $\ln J \sim E^{-1}$. Для надбарьерного перехода электрона:

$$J = A \cdot T^2 e^{\left(-\frac{\phi}{RT}\right)} e^{\left(B_A \sqrt{E} \frac{1}{RT}\right)},$$

то есть $\lg J/T^2 \sim 1/T$ и $\ln J \sim \sqrt{E}$. Еще один механизм токопрохождения связан с эффектом Пула - Френкеля. Здесь:

$$J = J_0 \cdot \exp\left(\beta_{p-f} \frac{\sqrt{E}}{RT}\right),$$

где $J_0 = \delta * E$ - плотность тока в слабом поле и $\ln J \sim 1/T$ и $\ln J \sim \sqrt{E}$.

Учет пространственного заряда дает:

$$J = \frac{const}{l^3} U^2,$$

где l - толщина диэлектрика. В процессе старения ЭЛПП сильно падает эмиссия электронов в барьер (I_0) без изменения закона прохождения. Одновременно уменьшается коэффициент размножения носителей и квантовый выход ионизации. Считается, что это связано с уменьшением поля в барьере за счет его уширения и с истощением источника первичных электронов. Все это обусловлено дрейфом ионов меди из области анода. Однако имеются и другие механизмы старения, в которых роль миграции меди при эксплуатации ЭЛПП считается не единственной.

Эти расчеты основываются на предположении, что количество первичных электронов, поступающих в область сильного поля, не зависит от напряженности поля. Если же они проникают в кристалл сквозь барьер, то их число будет зависеть от приложенного напряжения, и это скажется на зависимости яркости от напряжения. Начальный ток J_0 через контакт $\text{Cu}_x\text{S} - \text{ZnS}:\text{Cu}$, по крайней мере в области не слишком больших полей, является не туннельным, а надбарьерным.

Полученные в работе экспериментальные результаты свидетельствуют, что основным процессом, определяющим зависимость яркости от напряжения, является процесс генерации свободных электронов и что механизмом этого процесса является туннелирование электронов из валентной зоны фазы Cu_xS в зону проводимости $\text{ZnS}:\text{Cu}$, облегченное участием фононов. Учитывая, что полупроводник Cu_xS - вырожденный и при температуре $T=290\text{K}$ оптическая ширина запрещенной зоны $E_{\text{opt}}=1,25$ эВ, термическая $E_T=0,95$ эВ, а у ZnS $E=3,80$ эВ, он с примесью меди обладает проводимостью n-типа; для доказательства этого утверждения проведен расчет вероятности туннелирования через барьер для порошковых и тонкопленочных структур постоянного тока.

Предложена модель процессов диффузии в ЭЛПП, которая может быть описана обобщенным уравнением Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}F$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \mu E \frac{\partial C}{\partial z}$$

для различных зарядовых состояний примесей. Созданная программа для ЭВМ позволяет определять диффузионный профиль распределения примесей по зерну люминофора.

Проанализированы основные технологические факторы, определяющие параметры электролюминесцентных структур. Эти факторы связаны с необходимостью получения нужной структуры и состава фаз, а также с оптимальным гранулометрическим составом зерен; распределением легирующих добавок и т.д. При оптимизации технологии синтеза ЭЛПП необходимо выбрать условия, обеспечивающие понижение коэффициента диффузии меди, создание барьера с максимальной напряженностью поля на барьере, оптимальную концентрацию меди и т.д. Даны рекомендации для проведения оптимального синтеза ЭЛПП с учетом температуры и времени процесса, концентрации активатора и др.

В заключении главы проведено математическое моделирование процессов, протекающих в ТПЭЛУ постоянного тока. Эквивалентная схема структуры состоит из параллельно включенных сопротивления и емкости слоя ZnS (R_1 и C_1); последовательно с ними - такая же схема для Cu_xS (R_2 и C_2). Протекание тока описывается выражениями:

$$\begin{cases} U_1 = j\rho d \\ j = j_s \exp\left[\frac{eU_2}{kT} - 1\right]; \\ U = U_1 + U_2 \end{cases}$$

где: U - напряжение на ТПЭЛУ; U_1 - падение напряжения на R_1 ; U_2 - падение напряжения на барьере; j_s - плотность тока насыщения

С помощью разработанной оригинальной программы рассчитаны U_1 и U_2 и получен аналитический вид ВАХ гетероперехода. Окончательное решение имеет вид:

$$J(U) = 2,5417 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(0,4508 \cdot U - 1);$$

$$J(U) = 0,0002 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(0,2664 \cdot U - 1).$$

Это позволяет использовать модель для предсказания поведения ТПЭЛУ постоянного тока при приложении внешнего поля.

Во второй главе рассмотрены способы создания тонкопленочных электролюминесцентных устройств (ТПЭЛУ) на основе широкозонных полупроводниковых соединений, которые наиболее перспективны с точки зрения их использования в современных устройствах отображения информации, в том числе в вычислительных устройствах и т.д. По сравнению с другими типами аналогичных устройств они обладают рядом существенных преимуществ. При этом особый интерес представляют многослойные тонкопленочные структуры, содержащие чередующиеся слои: прозрачный электрод–диэлектрический слой (ДС)–электролюминесцентный слой (ЭЛС) – второй диэлектрический слой –металлический электрод. Эти структуры эффективно работают на переменном токе и обладают наиболее хорошими электролюминесцентными характеристиками.

Для получения ДС и ЭЛС в работе использовались различные методы их нанесения на стеклянные подложки с прозрачным токопроводящим слоем из SnO_2 и InO_2 : термическое испарение в вакууме, испарение электронным лучом, высокочастотное магнетронное напыление и др. При разработке эффективных технологий создания ТПЭЛУ в первую очередь необходимо получить объекты распыления, с определенными электрическими и диэлектрическими свойствами. Были использованы таблетированные диэлектрические и люминесцентные мишени (ДТМ и ЛТМ).

ДТМ получали прокалкой таблеток выбранного материала в несколько стадий на воздухе, затем в вакууме при температурах 1250°C и 1400°C , соответственно. Полученные таблетки анализировались по составу, примесям и диэлектрическим параметрам получаемых из них пленок (ϵ_g и E_g –диэлектрическая проницаемость и электрическая прочность соответственно).

Особое внимание было уделено подбору материалов для нанесения ДС. Роль этих слоев заключается, с одной стороны, в ограничении тока

через структуру и защите ЛС от критических пробоев, что одновременно способствует увеличению электрического поля на этом слое. С другой стороны, ДС определяют и сам процесс люминесценции, поскольку граница раздела диэлектрик-электролюминофор является эффективным источником электронов, ускоряемых электрическим полем.

Анализ различных моделей структуры Д-ЭЛ-Д позволяет получить простое выражение для соотношения напряжений V на диэлектрическом (g) и оригинальной люминесцентном ($э$) слоях в виде:

$$\frac{V_g}{V_э} = \frac{d_g \epsilon_g}{d_э \epsilon_э},$$

где $\epsilon_g, \epsilon_э$ - относительные диэлектрические проницаемости ДС и ЛС, $d_g, d_э$ - их толщины.

Таким образом, для обеспечения эффективной работы и надежности ТПЭЛУ необходимо, чтобы $\epsilon_g \gg \epsilon_э$ ($\sim 8,5$), то есть $\epsilon_э \geq 17-25$.

Важны также и другие электрофизические параметры ДС – пробивное напряжение, высокое удельное сопротивление, а также хорошее оптическое пропускание, влагостойчивость и т.д. Анализ литературных данных показывает, что наиболее подходящими диэлектрическими материалами могут служить окислы Si, Ge, Al, Ti, Sm, V, Sr. Нами апробировался ряд из отмеченных соединений SiO, Al₂O₃, TiO₂, Ta₂O₅, Al₂O₃-Ta₂O₅, Al₂O₃-Y₂O₃, Al₂O₃-HfO₂, SiO₂-Al₂O₃. Значительный интерес представляет впервые синтезированный нами Y₂Ti₂O₇, имеющий по нашим измерениям в пленке $\epsilon \sim 120$.

В качестве исходных материалов для создания ЭЛС применялись сульфиды цинка, стронция, кальция, активированные марганцем и редкоземельными элементами (РЗЭ). Эти полупроводниковые материалы в достаточной степени изучены с точки зрения их использования для ТПЭЛУ. Они обладают эффективной люминесценцией при возбуждении перемен-

ным электрическим полем. Так, например, в CaS:Ce свечение обусловлено переходами в трёхвалентных ионах церия с участием возбужденных 5D_3 и 5D_4 – состояний и нескольких основных 7F_j состояний. Спектр свечения обычно определяется переходами $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ с соответствующими максимумами на длинах волн 487,5; 542,5; 584 и 619 нм.

Синтез ЛТМ проводили по следующей схеме. Вначале готовили водную суспензию из расчетных количеств основы люминофора (ZnS, CaS, SrS) и солей активатора (1÷5%, вес) и подвергали тщательному размолу на шаровой мельнице. Далее шихту высушивали, просеивали и подвергали таблетированию при давлении 150 кг/см². Термическая обработка таблеток проводилась в слабовосстановительной атмосфере при ступенчатом повышении температуры 150°C–400°C–600°C–1150°C.

Исходные сульфиды получают прокалкой смеси оксидов ШЗМ с серой и минерализатором (Na₂S₂O₃, K₂CO₃, LiOH и др) при 800°–1200°C.

Полученные ЛТМ обладали эффективной фото- и электролюминесценцией, характерными для системы ZnS:PЗЭ, (Mn), что свидетельствует о хорошем вхождении активатора в решетку основы, которая представляет собой α -модификацию сульфида цинка. То же самое относится и к системам CaS:PЗЭ и SrS:PЗЭ. Таблетки обладали хорошей прочностью и плотностью, необходимыми для изготовления электролюминесцентных структур.

Механизм и кинетика образования пленок ZnS, ZnS:Mn исследован в процессе вакуумного термического осаждения из элементов по трехтемпературному методу на стекло со слоем SnO₂, а также на пластины монокристаллического кремния, легированного сурьмой. Получены зависимости скорости роста пленок от температуры подложки и длительности процесса. Исследована структура полученных пленок, их электрофизические,

оптические и люминесцентные свойства. Предложена физико-химическая модель осаждения пленок ZnS. Показано, что в области низких температур осаждения лимитирующей стадией процесса является поверхностная диффузия адсорбированных паров серы; в области более высоких температур процесс конденсации пленки ZnS лимитируется стадией адсорбции паров компонентов.

Опробирован перспективный метод осаждения люминесцентных слоёв из тиомочевинных растворов ZnS (в том числе в магнитных полях), с помощью которого впервые получены плёнки регулируемой толщины (0,5 - 4,0 мк) и заданного стехиометрического состава; изучена кинетика зародышеобразования микрокристаллов ZnS и роста плёнок в зависимости от условий синтеза (концентрации реагентов, температуры, напряжённости магнитного поля и т.д.). Определены оптимальные условия получения слоёв ZnS:Mn, представляющих практическую ценность.

Третья глава посвящена исследованию электрофизических и оптических свойств ЛС и ДС для ТПЭЛУ переменного тока на основе соединений группы A_2B_6 .

Исследованы свойства электролюминесцентных пленок, изготовленных различными способами, методика получения которых описана в предыдущей главе. При использовании вакуумного термического испарения были получены пленки ZnS толщиной 0,5 - 3 мкм. При температурах подложки $T_p > 150^\circ\text{C}$ они обладали высокой оптической прозрачностью в диапазоне (0,4 - 1,1 мк) и состояли из кубической и гексагональной фаз. Исследования спектральной зависимости коэффициентов поглощения позволило оценить оптическую ширину запрещённой зоны (3,6 эВ при 298К). С ростом температуры подложки ($200^\circ - 800^\circ\text{C}$) растёт содержание гексагональной фазы и одновременно, примерно в два раза, увеличивается средний размер микрокристаллов. При температурах $T_p < 150^\circ\text{C}$ конден-

сирующаяся плёнка состоит из $ZnS + Zn + S$, то есть имеет слабо упорядоченную кристаллоаморфную структуру. Типичные ВАХ образцов нелинейны и симметричны для обоих направлений протекания тока, хорошо описываясь эмпирическим выражением:

$$J = \text{const} \cdot U^{2,1}.$$

Удельное сопротивление пленок лежит в интервале 10^7 – 10^8 Ом/см и имеет максимум при $T_n = 250^\circ\text{C}$.

Установлено, что концентрация неравновесных носителей в пленках ZnS в зависимости от T_n имеет экстремальный характер. Определены энергии активации для отдельных участков этой зависимости и природа дефектов, определяющих проводимость.

Поскольку одной из основных задач работы являлось исследование структур Д-ЭЛ-Д, особое внимание уделено также выбору диэлектрических материалов и исследованию электрических свойств. Основные требования к ним отмечены в главе 2: большие значения ϵ и электрической прочности.

Анализ литературных данных по изучению электрических свойств и применимости большого числа диэлектрических материалов к созданию ТПЭЛУ позволил выделить следующие соединения и композиции: Y_2O_3 , Ta_2O_5 , SiO , $Al_2O_3 - Ta_2O_5$, $SiON - Ta_2O_5$ и др. Особое внимание заслуживает впервые синтезированное нами соединение $Ti_2Yb_2O_7$.

Определены минимальные требуемые значения пробивной напряженности, толщины и добротности диэлектрических слоев ТПЭЛУ как с одинаковыми, так и с разными диэлектрическими слоями в зависимости от их диэлектрических проницаемостей. В частности, для получения ТПЭЛУ на основе $ZnS:Mn$ и $ZnS:P3Э$ с рабочим напряжением 100 В и менее, необходимо использовать диэлектрики с диэлектрической проницаемостью не менее 15-20 и добротностью – не менее $7,0\text{-}10$ мкКл/см².

На основе анализа требуемых параметров ТПЭЛУ разработаны конструкции и технологии изготовления электролюминесцентных устройств желтого, зеленого, красно-оранжевого цветов свечения, в том числе с рабочим напряжением 100 В и менее, исследованы их характеристики.

Введение в пленки Mn в качестве активатора приводит к снижению величины удельного сопротивления и сдвигает максимум его зависимости от T_n в сторону высоких температур. Наблюдаются две полосы фотолюминесценции ($\lambda_{\max}=580\text{нм}$ и $\lambda_{\max}=690\text{нм}$). Первая полоса связана с Mn^{2+} . Введение в пленку меди усложняет спектр фотолюминесценции. Эти пленки светятся при возбуждении переменным электрическим полем с $\lambda_{\max}=585\text{нм}$.

Поскольку в процессе нанесения тонких пленок на подложки неизбежно возникают упругие напряжения, которые могут влиять на вероятность безизлучательных переходов и тем самым изменять яркость люминесценции, исследована эта сторона вопроса. На подложки из слюды толщиной 0,1мм наносились пленки ZnS:Mn, толщиной 1мкм. Фотолюминесценция возбуждалась импульсным лазером и регистрировалась по типовой схеме. Упругие напряжения снижались путем изгиба подложек, при этом яркость фотолюминесценции повысилась в несколько раз. Это было характерно и для тонких пленок, предварительно отожженных при 500°C, т.е. отжиг не снимает упругие напряжения.

Используя модель потенциальных кривых, показано, что упругие напряжения повышают вероятность безизлучательных переходов и, соответственно, уменьшают яркость как фотолюминесценции, так и электролюминесценции.

Аналогичные исследования проведены для пленок ZnS и ZnS:Mn, полученных осаждением из тиомочевинных растворов. Показано, что

осуществление синтеза в магнитном поле способствует формированию более совершенной структуры плёнки.

При использовании кремниевых подложек ВАХ имеет более сложный характер: наблюдаются прямая и обратная ветвь характеристики. Для объяснения этого явления предложена модель, в которой ВАХ описывается зависимостью:

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right],$$

где

$$I_S = A_R T S^2 \exp\left(-\frac{eU_B}{kT}\right),$$

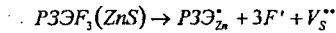
A_R - постоянная Ричардсона, S - площадь контакта, U_B - высота барьера, U - напряжение на переходе.

Поскольку в наиболее эффективных люминесцентных материалах для ТПЭЛУ на основе ZnS:PЗЭ активатор не является изовалентным по отношению к основе, требуется рассмотрение вопроса о процессах дефектообразования в таких системах. С точки зрения компенсации заряда вполне естественно вводить соактиватор, способный создавать отрицательно заряженные примесные дефекты. При изготовлении ЛТМ мы вводим соактиватор в виде галогенидов РЗЭ. Наиболее эффективным оказалось использование РЗЭ F₃.

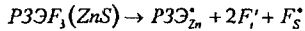
Предложено несколько физико-химических моделей образования примесных и структурных дефектов в этом случае.

При анализе условий формирования ЛТМ необходимо учитывать, что активаторы и соактиваторы могут внедряться не только в узлы решетки, но и в междоузлия. Так ионы-соактиваторы галогенидов могут образовывать в решетке ZnS твердые растворы внедрения и замещения. Поскольку радиус иона F⁻ равен 1,33 Å, а радиус S²⁻ составляет 1,8 Å, то

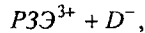
первый случай наиболее характерен для внедрения ионов фтора в междоузлия :



Однако образование вакансии энергетически менее выгодно, чем образование дефектов F_S^x , и мы обычно имеем:

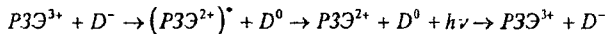


Анализ экспериментальных данных по изучению люминесцентных свойств позволяет предположить реальный процесс:



где D^- - центр захвата.

При возбуждении возможен такой процесс:



Возможность протекания таких процессов подтверждается данными метода ЭПР для кислородосодержащих систем, легированных РЗЭ:

Четвертая глава посвящена исследованию электронных процессов возбуждения активных центров в тонких пленках на основе сульфида цинка.

В настоящее время имеется ряд работ, посвященных изучению функции распределения электронов по энергиям. Достаточно подробно изучены процессы возбуждения активных центров в порошковых и пленочных системах. Много работ посвящено изучению влияния толщины электролюминесцентного слоя на яркость и эффективность излучения, однако сверхтонкие образцы толщиной менее 500 \AA не были изучены. С уменьшением толщины в тонких пленках возникают процессы размерного квантования, которые оказывают влияние на распределение электронов по энергиям, а также на электролюминесцентные свойства.

В настоящей работе приведены результаты расчета функции распределения электронов по энергиям в сильном электрическом поле для тонких и сверхтонких пленок сульфида цинка. Расчет проводился двумя методами: на основе смещенного максвелловского распределения и методом Монте-Карло с учётом электрон-фононных взаимодействий. Показано, что с уменьшением толщины пленки, расстояние между подуровнями в зоне проводимости существенно увеличивается и может стать больше энергии оптических фононов. Тогда электрон, импульс которого направлен вдоль электрического поля, не может изменить свою энергию в результате испускания или поглощения одного оптического фонона, а многофононные процессы имеют малую вероятность. Поэтому электронный газ при одной и той же напряженности электрического поля будет нагреваться сильнее в сверхтонких пленках и, следовательно, в них будет более высока эффективность возбуждения активных центров. При расчете на основе смещенного максвелловского распределения принимались во внимание рассеяние на оптических фононах, рассеяние на акустических фононах, ударная ионизация и рассеяние на примесях. Эффективность возбуждения определяется прежде всего числом электронов, имеющих энергию выше порога ударного возбуждения активного центра. Полученные зависимости свидетельствуют о том, что эффективность возбуждения для сверхтонких пленок, по сравнению с тонкими, значительно выше.

Результаты расчета функции распределения методом Монте-Карло получены при следующем допущении. Предполагалось, что по толщине электролюминесцентный слой условно разделяется на, так называемую, темную область, где энергия электронов меньше порога возбуждения активных центров, область разгорания, где электроны достигают энергии, достаточной для возбуждения активных центров, но еще продолжают на-

бирать энергию под воздействием электрического поля, и область стационарного движения электронов.

В этой же главе приведены результаты экспериментального исследования эффективности возбуждения для образцов различной толщины как на постоянном, так и на переменном токе. Пленки получены термическим испарением в вакууме на подложки, нагретые до температуры 350°C. Структура получаемых пленок контролировалась методом многоугловой эллипсометрии. Показано, что пленка электролюминесцентного слоя представляет собой последовательность: переходный слой, однородный слой и опять переходный слой. Оба переходных слоя являются сильно дефектными и неоднородными, причём их толщины зависят от технологии получения пленки и составляют обычно не менее 100 Å. Температурный отжиг уменьшает толщину переходных слоёв, однако полностью избавиться от них не удастся. Показано, что эффективность возбуждения для сверхтонких пленок существенно выше, чем для тонких. Это различие особенно сильно проявляется для электролюминесцентных пленок на постоянном токе. Действительно, сверхтонкие пленки могут работать при более высоких напряженностях электрического поля, и в этом случае в сверхтонких пленках процесс лавинного пробоя не успевает развиваться, так как для этого необходима определенная толщина слоя. Кроме того, рассеяние на оптических фонах в сверхтонких пленках значительно меньше, а следовательно, меньше будет нагреваться решетка, и поэтому тепловой пробой будет наступать при более высоких напряженностях поля.

Приведены результаты влияния меди на процессы возбуждения марганцевых центров в тонкопленочных электролюминесцентных излучателях. Спектры электролюминесценции и фотолюминесценции образцов на основе ZnS:Mn регистрировались при комнатной температуре. После нормировки относительно этих спектров в соответствующем масштабе полу-

чали спектры образцов на основе $ZnS:Mn, Cu$ (рис. 1). Как видно из рисунка, присутствие меди ведет к значительному повышению интенсивности свечения Mn. Можно предположить, что причиной этого эффекта является передача энергии электронных возбуждений от ионов меди к ионам марганца путем их резонансного взаимодействия.

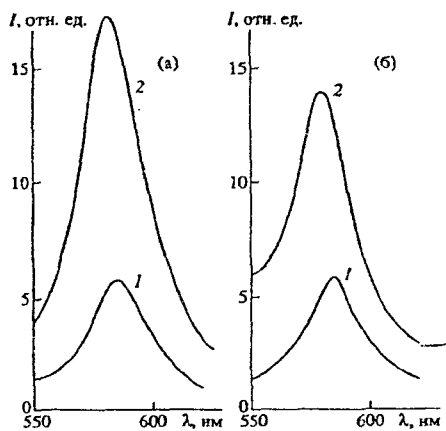


Рис.1. Спектры электролюминесценции (а) и фотолюминесценции (б) $ZnS:Mn(1)$, $ZnS:Mn, Cu(2)$

Были проведены расчеты сечений возбуждения ионов меди и ионов марганца на основе борновского приближения. Показано, что марганец, замещающий цинк в решетке, не нарушает электронейтральности кристалла, в то время как медь образует заряженные дефекты. Быстрый электрон начинает взаимодействовать с ионом меди на расстояниях порядка радиуса экранирования, а с ионом марганца - на расстояниях порядка межатомных. Поэтому сечение возбуждения ионов меди значительно выше, чем ионов марганца.

В заключение главы приведены результаты изучения воздействия переменного электрического поля на электролюминесцентные излучатели.

На основе изучения функции распределения электронов по энергиям в разных плоскостях сечения электролюминесцентного слоя вдоль электрического поля можно условно выделить две области: область ускорения электронов, где электроны набирают энергию под действием электрического поля, и область стационарного движения электронов. При перемене полярности внешнего напряжения эти области меняют свое местоположение. Таким образом, приграничные области люминесцентного слоя находятся под направленным воздействием электронного потока высокой энергии. Такие быстрые электроны могут вызвать движение активных центров. Как уже отмечалось ранее, взаимодействие ионов меди с быстрыми электронами значительно превышает взаимодействие с ионами марганца, поэтому электроны могут вызвать движение ионов меди к поверхности. Ионы будут доходить до переходного слоя и фиксироваться на дефектах. Таким образом будет возникать градиент концентрации ионов меди, который приведет к их диффузии. В результате такого длительного воздействия переменного электрического поля концентрация ионов меди в объеме будет уменьшаться, а в переходном слое - наоборот увеличиваться. Но так как электролюминесценция может возникать только в однородном слое, то будет происходить уменьшение яркости или старение люминофора. Такой диффузионный механизм старения, несомненно, имеет место наряду с хорошо известными. Очевидно, что все это справедливо и для порошковых электролюминофоров переменного тока, за исключением того, что электрическое поле в них неоднородное.

Для экспериментальной проверки были предварительно отобраны стеклянные подложки с токопроводящим слоем SnO_2 . Методом многоугольной эллипсометрии были измерены параметры слоя SnO_2 . Затем на эти подложки наносились электролюминесцентные слои сульфида цинка, активированные марганцем и медью. После температурного отжига прово-

дилься измерения поляризационных углов на эллисометре при различных углах падения. Далее эти образцы подвергались воздействию электрического поля в течение 100 часов, а затем вновь проводились измерения поляризационных углов. Для простоты предполагалось, что под действием переменного электрического поля могут изменяться оптические постоянные только у электролюминесцентного слоя. По полученным поляризационным углам рассчитывались изменения оптических постоянных электролюминесцентного слоя. Было показано, что концентрация ионов меди в объеме уменьшилась на 30%, что является качественным подтверждением модели процессов старения. Изменение концентрации ионов марганца зарегистрировать не удалось.

В пятой главе описаны электролюминесцентные структуры на основе сульфидов кальция и стронция, активированных РЗЭ. По характеру преобладающего процесса люминесценции ЦЗМ относятся к люминофорам с линейчатым спектром излучения. Электронные переходы происходят в этой системе между уровнями внутренних сильно экранированных оболочек 4f и 5d.

Выбор этих оболочек для исследования обусловлен необходимостью создания полихромных ТПЭЛУ.

Изготовление тонкопленочных структур на основе CaS:Ce и SrS:Ce включал стадии получения сульфидов и изготовление ТПЭЛУ. Синтез ЦЗМ осуществлялся прокалкой шихты, включающей добавки активатора. Исследованные структуры варьировались от типа "металл - CaS - проводящее стекло" до типа "металл - диэлектрик - CaS - диэлектрик - проводящее стекло". В качестве диэлектрических материалов использовались SiO_2 , Ta_2O_5 и Y_2O_3 в различной комбинации.

Тонкопленочные слои на подложке SnO_2 получали методом электронно-лучевого испарения таблетированных мишеней соответствующих

материалов, которые изготавливались с помощью операций, описанных в главе 2. Содержание Се в ЛТМ составляло $\sim 0,01 \div 0,5$ моль %, который вводился в шихту в виде CeCl_3 или CeCO_3 . Оптимальная температура подложки при напылении сульфида менялась в диапазоне 400 - 550°C.

Тонкопленочные структуры с двойной изоляцией имели толщины люминесцентных слоев от 0,3 до 1,0 мкм; диэлектрических - от 0,3 до 0,8 толщины светоизлучающего слоя.

Сульфид кальция является непрямозонным полупроводником и положение энергетического минимума зоны проводимости определяется волновой функцией незаполненных уровней 4d атомов Са. При введении Ce^{3+} его основной уровень (4f)² попадает в запрещенную зону, а возбужденное состояние (4f) (5d) Ce^{3+} оказывается близко расположенным к энергетическому минимуму зоны проводимости СаS. Благодаря этим особенностям оказывается возможным высокоэффективное возбуждение электролюминесценции.

Процесс этого возбуждения включает этапы: ионизация центров Ce^{3+} , которая может быть связана с действием как механизма ударного, так и/или с захватом дырок; рекомбинация с участием электронов, приводящая к переходу центров Ce^{3+} в возбужденное состояние (4f) через возбужденное состояние (4f) (5d); люминесценция центров Ce^{3+} , соответствующая переходу в электронной конфигурации (4f)² этих центров.

Особо отмечается роль центров захвата в процессах рекомбинации. В первую очередь отмечено влияние на этот процесс кислородных центров, природа и концентрация которых в значительной мере зависит от технологических факторов.

Механизм возбуждения электролюминесценции в тонкой пленке (зерне) люминофора может быть описан на основе представления о двух барьерах на их поверхности. В основе модели лежит допущение о наличии

значительного числа ловушек на границе металл-диэлектрик и в объеме люминесцентного слоя.

При приложении внешнего электрического поля барьер у катода окажется включенным в запирающем направлении, и в него могут входить электроны с поверхностных уровней. В этом барьере (1) развивается ударная ионизация, а электроны отводятся в противоположную (прианодную) область пленки (зерна). При этом дырки могут быть захвачены у поверхности, вернуться после включения в область возбуждения и попасть на центры свечения. После изменения направления поля возвращающиеся электроны рекомбинируют, давая вспышку в области 1. Одновременно происходит ионизация в барьере 2. То есть процессы ионизации и рекомбинации разнесены во времени, освобождение электронов с поверхностных уровней может происходить как по туннельному механизму, так и надбарьерным путем.

В структурах с двумя изолирующими слоями при наложении переменного электрического поля происходит ионизация примесей и дефектов структуры люминесцентного слоя, а также состояний на границе раздела диэлектрик-полупроводник. Освобожденные электроны, ускоряясь электрическим полем, устремляются от катода к аноду, возбуждая атомы примеси и решетку сульфида. Одновременно дырки, возникающие при ионизации решетки, движутся к катоду. Положительный пространственный заряд, обусловленный ионизированными центрами и глубокими ловушками, захватившими дырки, локализован у катодной стороны пленки. Во время второго полупериода электрическое поле пространственного заряда складывается с внешним, значительно усиливая его. Электроны, освобождаясь из уровней захвата, устремляются обратно к первому электроду, являющемуся теперь анодом. При этом вновь происходит ионизация различных центров, в том числе и люминесцентных, и атомов самой решетки. Часть электронов рекомбинирует с центрами, ионизированными за время перво-

го полупериода, остальные захватываются состояниями на границе раздела люминофор - диэлектрик теперь уже со стороны первого электрода.

Предложенная модель и механизм электролюминесценции в структурах на основе сульфидов ШЗМ, активированных РЗЭ, хорошо согласуются с экспериментальными данными по исследованию ВЯХ и ВАХ этих структур.

Начальная светимость образцов на основе CaS:Ce обнаруживалась при 35- 45 В, причем яркость свечения экспоненциально зависела от подаваемого напряжения. При данной частоте яркость увеличивалась пропорционально напряжению до 65 - 75 В, после чего возрастала экспоненциально.

Соответственно этому наблюдаются характерные участки и на ВАХ. Первый участок (до 28 В) носит почти линейный характер и обусловлен начальным прохождением тока через структуру без участия электрохимических процессов. При достижении 32-37 В зависимость становится пологой, что связано с энергетической перестройкой структуры, в частности, с образованием высокоомных барьеров вблизи границы диэлектрик - полупроводник. Начиная с 40В ВАХ принимает экспоненциальный характер.

По полученным данным рассчитаны значения коэффициента умножения M , квантового выхода ионизации N , начальный ток I_0 , который определяли экстраполяцией зависимости

$$\ln J \approx \ln U.$$

Экспериментальные данные удовлетворительно спрямляются в координатах $\ln J_0 \sim U^{-1/2}$, что соответствует уравнению:

$$J = D_0 \exp\left(-\frac{AE_g^{3/2}}{E}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{A_1 E_g^{3/2}}{U^{1/2}}\right).$$

где J - плотность тока, E - напряженность электрического поля. Явно, что при напряжениях выше 40 В имеет место туннельный механизм прохождения тока.

Для подтверждения предложенной модели и объяснения экспериментальных данных проведен анализ эквивалентных схем ТПЭЛУ при помощи дифференциальных уравнений.

В шестой главе разработана обобщенная эквивалентная схема тонкопленочных электролюминесцентных структур. В основу эквивалентной схемы положено представление объемной распределенности частиц люминофора, с любой наперед заданной точностью, поперечными и продольными емкостными и активными (как линейными, так и нелинейными) сопротивлениями. Продольным элементам схемы замещения соответствует пространственное распределение частиц люминофора в направлении тока через тонкопленочную структуру, поперечным - распределение частиц в плоскости, перпендикулярной направлению тока. При этом линейные сопротивления заменяют те из частиц, для которых напряжение Зенера больше реально действующего на них напряжения, а нелинейные - тем из частиц, напряжение Зенера которых меньше реально действующего напряжения. Помимо люминофора целесообразно выделить общую часть емкости зоны люминофора, неизменную и не зависящую от состава люминофора, старения и формовки люминофора или его части, соотношения параметров барьерной и буферной частей. Достоинством такого выделения является возможность достаточно простого расчета емкости с воздушной межэлектродной средой, имеющей относительную диэлектрическую проницаемость, равную единице, а также постоянство ее при старении люминофора. Кроме того, выделение такой части емкости принципиально влияет на моделирование следующих электрофизических параметров ТПЭЛУ: во-первых, на долю опережающего напряжения тока, проходящего через данную емкость, минуя активные проводимости люминофора, чем обеспечивается соответствие фазы тока экспериментальным результатам; во-вторых, напряжение данной емкости, запаздывающее по

сравнению с током, создает аналогичную реальную задержку появления тока Зенера (проявляющего в виде всплеска амплитуды результирующего тока): после прохождения питающего напряжения через нулевое значение, но до достижения максимального значения.

На основе обобщенной эквивалентной схемы путем замены всех буферных элементов одним общим, а нелинейных - двумя, принята расчетная эквивалентная схема ТПЭЛУ (рис. 2) для исследования электрофизических процессов в ТПЭЛУ во всей совокупности реальных режимов: переходных и установившихся методами математического моделирования.

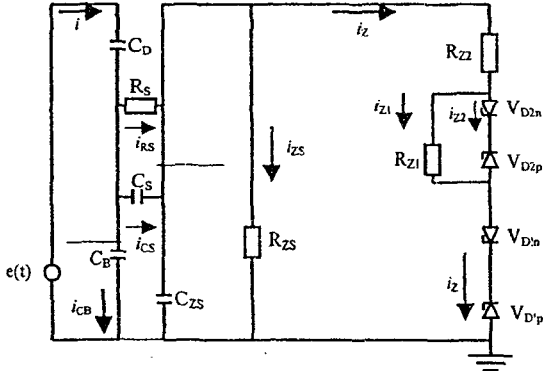


Рис.2. Расчетная эквивалентная схема ТПЭЛУ переменного тока

В основе исследований лежит численное решение системы дифференциальных уравнений, описывающих состояние ТПЭЛУ.

Результаты численного решения уравнений разработанной эквивалентной схемы дают характеристики начального переходного процесса включения ТПЭЛС под напряжение. Так, при подключении ТПЭЛУ к источнику питания напряжение на слое люминофора повышается плавно без скачков и ударных значений. Включение не сопровождается начальным броском тока и скачками напряжения на первом полупериоде, характерными для телевизоров, дисплеев с импульсными блоками питания, ламп

накаливания, особенно галогенных, люминесцентных ламп низкого и высокого давления. Следовательно, подключение ТПЭЛУ к источнику питания по сравнению с наиболее распространенными электроприемниками исключает разрушающие воздействия как на элементы питающих цепей, так и на свою собственную структуру. Тем самым открываются возможности построения тонкопленочных структур с высокой надежностью и длительным рабочим ресурсом.

Параметры элементов схемы замещения следующие: емкость диэлектрика $C_D=5,4$ пФ; емкость междуэлектродной области люминофора $C_B=2,1$ пФ; емкость буферной части люминофора $C_S=7,0$ пФ; емкость барьерной части люминофора $C_Z=1,2$ пФ; сопротивление буферной части люминофора $R_S=400$ К; сопротивление барьерной части люминофора $R_{ZS}=1300$ Ком; сопротивление Зенера первых диодов $R_{Z1}=111$ Ком; сопротивление Зенера вторых диодов $R_{Z2}=33$ Ком; напряжение Зенера первых диодов $U_{Z1}=52$ В; напряжение Зенера вторых диодов $U_{Z2}=6$ В.

Установлено, что область нарастания напряжения до порога Зенера может иметь существенно различную длительность и начинаться как в положительный полупериод общего тока, так и в предшествующий ему отрицательный.

Установлено, что в переходном режиме ток ТПЭЛУ может на фронте снижения переходить через ноль раньше, чем ток через диоды Зенера.

Определены численные значения и характер зависимостей токов и напряжений элементов ТПЭЛС переменного тока от свойств и размеров диэлектрика. Различие материалов, используемых в качестве диэлектрика, обуславливает различие относительной диэлектрической проницаемости, а соответственно - емкости диэлектрика CD . К тому же результату приводит изменение геометрических размеров диэлектрика - толщины и площади в междуэлектродной области. Задача исследования параметров ТПЭЛУ

в функции свойств диэлектрика поэтому сведена к их определению в функции изменения емкости СД. Результаты моделирования показывают, что от свойств диэлектрика ток, напряжения элементов ТПЭЛУ и их начальные фазы зависят в весьма сильной степени. Так, повышение относительной диэлектрической проницаемости вызывает монотонное возрастание амплитудного значения тока от 0,1 до 0,475 мА (в 4,75 раза), причем, последнее значение является предельным и дальнейшего нарастания тока не происходит - он ограничивается емкостными и активными сопротивлениями слоя люминофора. Ввиду повышения общего тока ТПЭЛУ возникает падение напряжения на слое люминофора, однако, из-за пробоя дисков Зенера рост напряжения происходит медленнее роста тока (с 75 до 159 В, то есть в 2,1 раза против 4,75 раза для тока). Фазы напряжений на люминофоре с повышением диэлектрической проницаемости снижаются монотонно с 16 до 3,9 электрических градусов. Длительность пробойного состояния возрастает с 65 до 101 электрических градусов.

Определены численные значения и характер зависимостей токов и напряжений элементов ТПЭЛУ переменного тока от проводящих свойств люминофора. Различие последних наиболее велико: проводимость люминофора меняется в пределах от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-13}$ (Ом·см)⁻¹. Результаты исследований показывают, что амплитудное значение установившегося напряжения на слое люминофора U_{ms} при повышении проводимости в области малых ее значений (0,1...1 о.е.) понижается, что обуславливается шунтирующим влиянием сопротивления барьерной части RZS на результирующую проводимость барьерного слоя. При дальнейшем повышении проводимости ее шунтирующее действие выводит диоды Зенера из пробойной области, в результате чего происходит повышение напряжения на люминофоре в целом (до $GS^* = 2,2$ о.е.). Последующее повышение прово-

димости лишь снижает результирующее сопротивление люминофора в целом и вызывает понижение напряжения на нем.

Амплитудное значение установившегося тока ТПЭЛС при возрастании проводимости сначала растет за счет тока через нее, затем падает за счет выхода диодов Зенера из пробойной области, после чего снова возрастает, достигая предельного значения, ограничиваемого емкостным сопротивлением диэлектрика, причем диапазон изменения амплитудного значения тока составляет 20%. Ток через нелинейную барьерную часть люминофора по мере увеличения шунтирующей проводимости монотонно падает до предельной величины. Начальная фаза напряжения люминофора в целом возрастает (при $GS^* = 0,1...1$), затем снижается, а при $GS^* > 2,2$ о.е. возрастает вновь из-за уменьшения влияния активных сопротивлений по сравнению с емкостными. Начальная фаза пробоя возрастает монотонно, но лишь в области $GS^* = 1...2,2$ о.е., длительность пробойного состояния возрастает монотонно и наиболее значительно с 19 до 59 электрических градусов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Совокупность представленных теоретических и экспериментальных результатов позволяет сделать вывод о том, что в работе заложены основы нового научного направления по исследованию процессов преобразования электрической энергии в электролюминесцирующих структурах на основе широкозонных полупроводниковых соединений. В результате выполнения комплекса научно-технических исследований автором осуществлено решение научно-технической проблемы, имеющей важное народно-хозяйственное значение для обеспечения изготовления электролюминесцентных устройств и экранов высокого качества и с новыми свойствами – выявлена природа процессов, приводящих к улучшению светотехнических

параметров электролюминесцирующих структур и предложены рекомендации по повышению качества и расширению цветовой гаммы ТПЭЛУ.

Основные результаты настоящей работы можно кратко сформулировать следующим образом:

1. Разработана математическая модель диффузионных процессов в цинк-сульфидных электролюминофорах постоянного тока, которая позволяет провести анализ и оценить порядок величины коэффициента диффузии ионов меди в ZnS .

2. Показано, что в гетеропереходах на основе соединений $Cu_xS-ZnS:Cu$ изменение состава фазы Cu_xS является лишь следствием электродиффузионных процессов, приводящих к перераспределению электрического поля внутри микрокристаллов, но не может быть причиной деградации электролюминесцентных излучателей.

3. Экспериментально подтверждено, что в исследуемых структурах зависимость яркости от напряжения определяется генерацией свободных носителей путем туннельной делокализации электронов, стимулированной фононами.

4. Предложена физико-химическая модель осаждения пленок сульфида цинка из компонентов, исследованы вольт-амперные характеристики образцов. Обнаружено, что зависимость удельного сопротивления ZnS от температуры осаждения определяется соотношениями молекулярных потоков паров компонентов. Показано, что в области низких температур осаждения лимитирующей стадией процесса является поверхностная диффузия адсорбированных паров серы; в области высоких температур процесс конденсации пленок ZnS лимитируется стадией адсорбции паров.

5. Проведен сравнительный анализ возможных механизмов образования сульфида цинка из тиомочевинных растворов. На основании экспериментальных данных и теоретического расчета показано, что

лимитирующей стадией процесса синтеза ZnS является образование сероводорода путем гидролиза тиомочевины с дальнейшим прямым взаимодействием $ZnSO_4$ и H_2S . Показана возможность роста пленок сульфида цинка заданной толщины, микроструктуры, стехиометричности путем регулирования стадий зародышеобразования и искусственного пролонгирования ее на период роста кристаллов.

6. На основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований электрофизических и оптических параметров и характеристик ТПЭЛУ определены расчетные зависимости энергетической эффективности, крутизна вольт-яркостной характеристики, напряжение пробоя, добротности диэлектрических слоев с одинаковыми и разными диэлектрическими материалами, требуемые для высоконадежной работы. Установлено значение указанных параметров для ТПЭЛУ с рабочими напряжениями, не превышающими 100 В. Разработаны и исследованы ТПЭЛУ на основе $ZnS:Mn$, $ZnS:TbF_3$, $ZnS:SmF_3$, $CaS:Eu$, $SrS:Ce$, в том числе с рабочими напряжениями, не превышающими 100 В.

7. Установлена и теоретически объяснена корреляция между яркостью свечения и величиной порогового напряжения зажигания, которая определяется природой диэлектрических слоев, а также технологией нанесения всех элементов тонкопленочных электролюминесцентных структур. Установлено, что использование диэлектриков, в состав которых входит оксид тантала (например, $Al_2O_3-Ta_2O_5$) способствует не только получению диэлектрических пленок, обладающих достаточно высокой диэлектрической проницаемостью, но и появлению добавочных энергетических уровней на границе раздела люминофор-диэлектрик.

8. Рассмотрены процессы ударной ионизации дефектов и кристаллической решетки, приводящие к появлению пространственного заряда, который формирует внутреннее поле. Получен профиль распределения

электрического поля по толщине пленки и приведены экспериментальные результаты, подтверждающие указанное распределение поля.

9. В качестве безмедных структур предложены и экспериментально исследованы тонкопленочные электролюминесцентные излучатели постоянного тока на основе гетероперехода p-Si/nZns.

10. Изучены процессы деградации в тонкопленочных структурах переменного тока, связанные с миграцией ионов меди под действием переменного электрического поля, с использованием методов эллипсометрии.

11. Показано, что многослойные структуры на основе сверхтонких пленок могут оказаться перспективными при изготовлении электролюминесцентных панелей.

12. Разработана обобщенная эквивалентная схема тонкопленочных электролюминесцентных структур и математическим моделированием определены численные значения и характер зависимостей токов и напряжений элементов ТПЭЛУ от частоты, емкости диэлектрика, проводимости люминофора. Установлено, что переходные процессы включения ТПЭЛУ под напряжение сопровождаются плавным повышением напряжения на слое люминофора без скачков и ударных значений, а также без начальных бросков тока, что исключает разрушающие воздействия как на элементы питания цепей, так и на свою собственную структуру. Тем самым открываются возможности построения тонкопленочных структур с высоким рабочим ресурсом и надежностью.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Синельников Б.М., Фарахманд А.Р., Каргин Н.И. Оптимизация технологии синтеза ZnS тиомочевинным способом // В кн.: Тезисы докл. к расширенному заседанию секции электролюминесценции Научного совета по люминесценции АН СССР, Вильнюс, 26-29 сентября 1989 г. – С.74.
2. Синельников Б.М., Ромас Е. Г., Каргин Н.И. Способ изготовления излучателей на основе ЭЛПП // Всесоюзная конференция "Электроника органических материалов (Элорма-90)": Тез. докл. – пос.Домбай, Ставропольский край, 1990г. – С.189.
3. Синельников Б.М., Малыгин А.А., Куприянов В.Д., Каргин Н.И. Синтез на поверхности дисперсного диоксида кремния люминесцентных структур различного цвета свечения // В сб.: Тезисы докл. Международной конф. "Химия твердого тела", Одесса, 16 – 20 октября 1990г. – Одесса, 1990. – Ч.2. - С. 81.
4. Синельников Б.М., Фарахманд А.Р., Каргин Н.И. К вопросу с механизме образования сульфида цинка тиомочевинным способом // В сб.: Тезисы докл. Международной конф. "Химия твердого тела", Одесса, 16 – 20 октября 1990г. – Одесса, 1990. – Ч.2. - С. 83.
5. Синельников Б.М., Койбаева И.А., Каргин Н.И. Повышение стабильности и яркости электролюминофоров постоянного тока (ЭЛПП), полученных оксалатным методом // В сб.: Тезисы докл. к Всесоюзной конференции по электролюминесценции, Ангарск, 16-20 сентября 1991г. – Ангарск, 1991. – С.65.
6. Синельников Б.М., Каргин Н.И., Петровых М.Н. Электрохимическая технология формирования прозрачных строчных электродов в матричных электролюминесцентных экранах // В сб.: Тезисы докл. к Всесоюз-

- ной конференции по электролюминесценции, Ангарск, 16-20 сентября 1991г. – Ангарск, 1991. – С.76.
7. Заявка, Россия. Способ получения люминесцентного материала для электролюминесцентных устройств / А.Б.Саутиев, Б.М.Синельников, Н.И.Каргин. - № 5022548/25; Заявл. 13.01.1992.
 8. Синельников Б.М., Каргин Н.И., Петровых М.Н., Фарахманд А.Р. Особенности синтеза люминесцентных пленок ZnS методом химического осаждения // В сб.: Тезисы докл. VII Всесоюзн. – I Международн. совещания "LUMINOPHOR-92" ("Физика, химия и технология люминофоров"), Ставрополь, 13-15 октября 1992 г. - Ставрополь, 1992. – С.203.
 9. Синельников Б.М., Синельникова Э.М., Каргин Н.И., Чен Н.Г., Щеглов А.Г., Саутиев А.Б. Новый способ получения электролюминесцентных пленок на основе сульфида цинка // В сб.: Тезисы докл. VII Всесоюзн. – I Международн. совещания "LUMINOPHOR-92" ("Физика, химия и технология люминофоров"), Ставрополь, 13-15 октября 1992 г. - Ставрополь, 1992. – С.210.
 10. Синельников Б.М., Фарахманд А.Р., Каргин Н.И., Петровых М.Н. Об особенностях кинетики осаждения пленок сульфида цинка из тиомочевинных растворов // В сб.: Тезисы докл. VII Всесоюзн. – I Международн. совещания "LUMINOPHOR-92" ("Физика, химия и технология люминофоров"), Ставрополь, 13-15 октября 1992 г. - Ставрополь, 1992. – С.245
 11. Синельников Б.М., Саутиев А.Б., Каргин Н.И., Койбаева И.А. Твердотельная панель на основе ЭЛСП с повышенной стабильностью // В сб.: Тезисы докл. VII Всесоюзн. – I Международн. совещания "LUMINOPHOR-92" ("Физика, химия и технология люминофоров"), Ставрополь, 13-15 октября 1992 г. - Ставрополь, 1992. – С.218.

12. Синельников Б.М., Саутиев А.Б., Каргин Н.И. Влияние технологических факторов на эксплуатационные характеристики ЭЛИ // В сб.: Тезисы докл. VII Всесоюзн. – I Международн. совещания "LUMINOPHOR-92" ("Физика, химия и технология люминофоров"), Ставрополь, 13-15 октября 1992 г. – Ставрополь, 1992. – С.277.
13. Каргин Н.И., Игнатов А.Ю., Караш Н.В. Физико-химические свойства тонких пленок сульфида цинка, полученных методом вакуумного термического испарения. - Физика и технология тонкопленочных полимерных систем: Материалы II научно-технической конференции, г. Пружаны, 26-28 мая 1993 г. – Гомель: БелИИЖТ, 1993. – С.87-90.
14. Синельников Б.М., Балашов Д.В., Каргин Н.И., Костерина О.А. Синтез тонких пленок сульфида цинка из водно-органических растворов. - Физика и технология тонкопленочных полимерных систем: Материалы II научно-технической конференции, г. Пружаны, 26-28 мая 1993 г. – Гомель: БелИИЖТ, 1993. – С.92.
15. Горина И.П., Каргин Н.И. Разработка тонкопленочной технологии люминофорных паст для производства индикаторов ИГТ ЗХ64Х64 м2. - Физика и технология тонкопленочных полимерных систем: Материалы II научно-технической конференции, г. Пружаны, 26-28 мая 1993 г. – Гомель: БелИИЖТ, 1993. – С.75-77.
16. Синельников Б.М., Каргин Н.И., Захарьящева В.В. Технология получения и электрофизические свойства тонких пленок сульфида цинка // IV Всероссийское совещание "Физика и технология широкозонных полупроводников": Тезисы докл.: 21-23 сентября 1993 г. – Махачкала, 1993. – С. 73.
17. Синельников Б.М., Каргин Н.И., Игнатов А.Ю. Технология получения ЭЛИ на основе люминофоров постоянного тока // IV Всероссийское со-

- вещание "Физика и технология широкозонных полупроводников": Тезисы докл.: 21-23 сентября 1993 г. – Махачкала, 1993. – С. 69.
18. Синельников Б.М., Каргин Н.И., Свистунов И.В. Разработка математической модели процессов диффузии атомов меди в широкозонных полупроводниках на основе A_2B_6 // IV Всероссийское совещание "Физика и технология широкозонных полупроводников": Тезисы докл.: 21-23 сентября 1993 г. – Махачкала, 1993. – С. 32.
19. Синельников Б.М., Фарахманд А.Р., Каргин Н.И., Синельникова Э.М. Новый способ получения электролюминесцирующих пленок на основе сульфида цинка // Неорганические материалы. – 1993. -Т.29, №10. - С. 1360-1361.
20. Синельников Б.М., Фарахманд А.Р., Каргин Н.И. Особенности кинетики осаждения пленок сульфида цинка из тиомочевинных растворов // Неорганические материалы. – 1993. -Т.29, №10. - С.1367-1368.
21. Синельников Б.М., Саутиев А.Б., Морозов Е.Г., Каргин Н.И. Роль технологических факторов при создании электролюминесцентных индикаторов, возбуждаемых постоянным током // Неорганические материалы. – 1993. -Т.29, №10. - С.1376-1378.
22. Синельников Б.М., Каргин Н.И., Савельев В.А. Электролюминесцентные излучатели на тонких пленках сульфида кальция, активированного церием // В сб.: Международная конференция по люминесценции, Москва, 22-24 ноября 1994г.: Тезисы докл. – Москва: ФИАН, 1994. – Ч.1. – С. 38.
23. Ищенко Т.В., Каргин Н.И., Пагнуев Ю.И. Влияние упругих напряжений в тонких пленках на яркость фотолюминесценции // В сб.: Международная конференция по люминесценции, Москва, 22-24 ноября 1994 г.: Тезисы докл. - Москва: ФИАН, 1994. – Ч.1. – С.75.

24. Синельников Б.М., Каргин Н.И., Пагнуев Ю.И., Захарьяшева В.В. Исследование электролюминесцентной структуры постоянного тока, полученной методом последовательного нанесения в вакууме // В сб.: Тезисы докл. Всероссийской научно-технической конференции «Электроника и информатика – 95». Зеленоград, 1995г. – С.
25. Синельников Б.М., Каргин Н.И., Бакланов И.С., Данилов В.П. Синтез таблетированных мишеней для тонкопленочных электролюминесцентных индикаторов зеленого свечения // В кн.: Тезисы докл. Всероссийского совещания "Актуальные проблемы материаловедения в электронной технике", Кисловодск, 5-11 июня 1995. – Кисловодск, 1995. - С.13.
26. Каргин Н.И., Савельев В.А. К вопросу о механизме токопрохождения в тонкопленочных структурах на основе щелочноземельных сульфидов кальция, активированных редкоземельными ионами // В кн.: Тезисы докл. Всероссийского совещания "Актуальные проблемы материаловедения в электронной технике", Кисловодск, 5-11 июня 1995. – Кисловодск, 1995. - С.14.
27. Баканов В.М., Каргин Н.И., Синельников Б.М., Захарьяшева В.В. Технология получения тонкопленочных электролюминесцентных излучателей на основе $ZnS:Mn$ и исследования их вольт-яркостных характеристик // В кн.: Тезисы докл. Всероссийского совещания "Актуальные проблемы материаловедения в электронной технике", Кисловодск, 5-11 июня 1995. – Кисловодск, 1995. - С.55.
28. Синельников Б.М., Каргин Н.И., Савельев В.А., Данилов В.П. Электролюминесцентные излучатели на тонких пленках сульфида кальция, активированного церием // Журнал прикладной спектроскопии. – 1995. – Т.62, №3. - С.178-181.

29. Каргин Н.И., Качалов О.В. Математическое моделирование электрофизических процессов, протекающих в ТПЭЛС на постоянном токе // Известия вузов. Радиофизика. / Материалы III региональной конференции по микроэлектронике, Нижний Новгород, 1996г. - С.70-76.
30. Синельников Б.М., Игнатов А.Ю., Каргин Н.И., Игнатова В.Н. Процессы конденсации двухкомпонентной смеси паров цинка и серы // Известия вузов. Радиофизика. / Материалы III региональной конференции по микроэлектронике, Нижний Новгород, 1996г. - С.137-143.
31. Синельников Б.М., Игнатов А.Ю., Каргин Н.И. Получение тонких пленок сульфида цинка, активированных Мп, из газовой фазы регулируемого состава // Известия вузов. Радиофизика. / Материалы третьей региональной конференции по микроэлектронике, Нижний Новгород, 1996г. - С.144-148.
32. Синельников Б.М., Игнатов А.Ю., Каргин Н.И., Игнатова В.Н. Электрофизические свойства тонких пленок сульфида цинка // Известия вузов. Радиофизика. / Материалы III региональной конференции по микроэлектронике, Нижний Новгород, 1996г. - С.149-153.
33. Немешаев А.Ю., Каргин Н.И., Бакланов И.С. Получение тонких металлических и диэлектрических пленок методами термовакuumного резистивного напыления и высокочастотного магнетронного распыления // В кн.: Тезисы докл. межвузовской научной конференции "Лейбниц – мыслитель, философ, человек" (к 350-летию со дня рождения), Ставрополь, 26-28 февраля 1996. – Ставрополь, 1996. - С.47.
34. Бакланов И.С., Каргин Н.И., Данилов В.П., Немешаев А.Ю. Синтез таблетированных мишеней сульфида цинка, легированного соединениями редкоземельных элементов, для получения тонкопленочных электролюминесцентных устройств // В кн.: Тезисы докл. межвузовской научной конференции "Лейбниц – мыслитель, философ, человек" (к 350-

- пятию со дня рождения), Ставрополь, 26-28 февраля 1996. – Ставрополь, 1996. -С.45.
35. Синельников Б.М., Каргин Н.И., Пагнуев Ю.И., Ищенко Т.В., Ищенко В.М. Изучение влияния меди на процессы возбуждения марганцевых центров в тонкопленочных электролюминесцентных излучателях на основе ZnS:Mn, Cu // Неорганические материалы. - 1996. – Т.32, №7. - С.804-806.
36. Kargin N.I., Savelyev V.A., Nemshaev A.Yu. Studies of current passage in thin film electroluminescent structures based on CaS-Ce // International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, Prague, Czech Republic, August 18-23, 1996. – p15-190.
37. Немешаев А.Ю., Каргин Н.И. Повышение адгезионных свойств металлических пленок, полученных методом магнетронного распыления // В кн.: Тезисы докл. Всероссийской научно-технической конференции "Перспективные материалы и технологии для средств отображения информации", Kislovodsk, сентябрь 1996 г. – Kislovodsk, 1996. – С.8.
38. Коломыцев В.Н., Синельников Б.М., Каргин Н.И. Разработка источников электропитания магнетронных систем ионного распыления // В кн.: Тезисы докл. Всероссийской научно-технической конференции "Перспективные материалы и технологии для средств отображения информации", Kislovodsk, сентябрь 1996 г. – Kislovodsk, 1996. – С.11.
39. Каргин Н.И., Бакланов И.С., Гаврилов В.В. Процесс дефектообразования в результате твердофазного синтеза мишеней сульфида цинка, активированного галогенидами редкоземельных элементов // Исследования, синтез и технология люминофоров: Сб. научных трудов ОАО "Люминофор", Вып.42. – Ставрополь, 1996. - С.150-154.
40. Каргин Н.И., Данилов. В.П., Бакланов И.С. Механизмы спекания таблетированного сульфида цинка, активированного соединениями редкозе-

мельных элементов // В кн.: Материалы XXVII научно-технической конференции по результатам научно-исследовательской работы профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов за 1996 г., Ставрополь, 8-11 апреля 1997 г. – Ставрополь, 1997. –Т.1.- С.48.

- 41.Каргин Н.И., Синельников Б.М., Данилов В.П., Бакланов И.С., Немешаев А.Ю. Влияние оксидных диэлектриков на параметры тонкоплёночных электролюминесцентных структур // Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов: Тезисы докладов Всероссийской конференции, Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 4-7 сентября 1997 г. – Сыктывкар, 1997. - С.25.

