

УДК 535.376  
© 1990

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В NaCl

С. Г. Еланин, Н. С. Несмелов, Е. В. Нефедцев

Проведено исследование температурных зависимостей квантового выхода  $\eta(T)$  электролюминесценции (ЭЛ) тонких монокристаллических слоев NaCl и NaCl—Cu ( $6 \cdot 10^{-2}$  мол. %). В обоих кристаллах зависимость  $\eta(T)$  в безактиваторной полосе резко изменялась при температурах свыше  $-20^\circ\text{C}$ . В активаторной полосе NaCl—Cu подобной неоднозначности  $\eta(T)$  не наблюдалось. На основе экспериментальных данных сделан вывод о важной роли дислокационного механизма в процессе генерации точечных дефектов — центров безактиваторной ЭЛ.

В условиях сверхсильного поля в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) наблюдаются такие явления, как ударная ионизация, появление дислокаций и электролюминесценция (ЭЛ) [1].

Ранее показано, что безактиваторная электролюминесценция (БЭЛ) ЩГК обусловлена ударным возбуждением горячими электронами экситоподобного состояния около анионных вакансий или других точечных дефектов решетки с последующей излучательной релаксацией [1, 2]. Поэтому характеристики БЭЛ могут дать важную информацию о деградационных процессах в условиях сверхсильного поля. Например, в работе [3] по интенсивности БЭЛ определена концентрация анионных вакансий различных ЩГК, которая в условиях сверхсильного поля оказалась на 2—3 порядка выше термодинамически равновесной.

До настоящего времени механизм образования избыточной концентрации точечных дефектов в условиях сверхсильного поля оставался невыясненным. Прямые наблюдения интенсивной генерации дислокаций в ЩГК под действием сильных электрических полей [4] не являются доказательством доминирующей роли дислокационного механизма в процессе образования избыточных вакансий. Существует альтернативная точка зрения, согласно которой основной вклад в генерацию точечных дефектов может давать процесс безызлучательного распада низкоэнергетических экситонов, возбуждаемых горячими электронами [5].

В настоящей работе поставлена задача: исследовать температурную зависимость квантового выхода БЭЛ с целью уточнения механизма генерации точечных дефектов решетки под действием сверхсильного электрического поля.

Эксперименты проведены на тонких (2—5 мкм) слоях NaCl, полученных методом анизотропного растворения [6]. Были использованы чистые кристаллы и кристаллы, активированные медью с концентрацией  $6 \times 10^{-2}$  мол. %. В качестве электродов применялся электролит — насыщенный раствор NaCl в бутиловом спирте. ЭЛ возбуждалась одиночными импульсами напряжения длительностью 0.5 мс.

Помимо широкой полосы БЭЛ с максимумом  $\sim 430$  нм, характерной для неактивированных кристаллов, в кристалле NaCl—Cu наблюдалась интенсивная активаторная полоса с максимумом при 350 нм.

Квантовый выход измерялся в условных единицах как отношение выходного тока фотоэлектронного умножителя к величине тока, текущего

через образец (величина тока образца в ходе измерений поддерживалась постоянной). Температура изменялась в пределах от  $-50$  до  $+20$  °C.

На рис. 1, а показана температурная зависимость квантового выхода ЭЛ неактивированных кристаллов  $\eta$  NaCl. Она имеет следующую характерную особенность: если измерения  $\eta$  начинать от низких температур указанного диапазона, то зависимость  $\ln \eta(T)$  имеет вид кривой с минимумом в области от  $-30$  до  $-20$  °C (кривая 1—2—3—4). Измерения  $\eta$  в обратном направлении (т. е. с понижением температуры от комнатной) дают монотонный рост  $\eta$  (кривая 4—5). Участок 2—4 в отличие от остальных участков зависимости  $\eta(T)$  динамичен, его крутизна зависит от времени воздействия поля (количества импульсов). При фиксированной температуре и достаточно длительном электрополевом воздействии величину  $\eta$  на этом участке температур можно увеличить до значения, соответствующего кривой 4—5. Например, переход 3—3' (при  $T=0$  °C) можно осуществить при подаче около 20 импульсов.

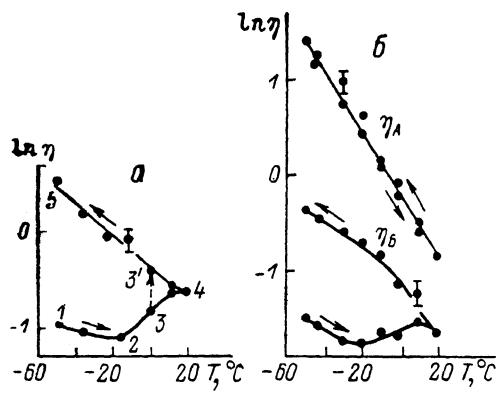


Рис. 1. Температурные зависимости квантового выхода ЭЛ.

Стрелками указано направление изменения температуры.

Изменения в структуре слоя, приводящие к росту величины  $\eta$ , могут быть следующими: 1) увеличение концентрации дефектов, составляющих центры БЭЛ; 2) прочие структурные нарушения, увеличивающие эффективность возбуждения центров БЭЛ за счет изменения условий переноса носителей заряда, возбуждающих БЭЛ (распределение поля по толщине слоя, распределение плотности тока по площади слоя и др.).

С целью определения доминирующего фактора были проведены аналогичные измерения на активированных кристаллах. При исследовании электролюминофора NaCl—Cu (рис. 1, б) для каждого значения температуры измерялись два значения квантового выхода  $\eta_B$  и  $\eta_A$  для безактиваторной и активаторной полос соответственно (для выделения полос использовались светофильтры ЖС-18 и УФС-5).

Очевидно, что для данного образца и фиксированных внешних условий величина  $\eta_A$  может изменяться только за счет изменения эффективности возбуждения центров активатора, поскольку концентрация этих центров остается неизменной. Однако при циклировании по  $T$  изменений в зависимости  $\eta_A(T)$ , выходящих за пределы ошибки измерений, не обнаружено. В то же время зависимость  $\eta_B(T)$  аналогична зависимости  $\eta(T)$  для неактивированных кристаллов (рис. 1).

Таким образом, из полученных результатов следует: 1) при воздействии сверхсильного электрического поля происходят процессы, приводящие к возрастанию концентрации вакансий, составляющих центры БЭЛ, что проявляется в увеличении квантового выхода БЭЛ; 2) эти процессы активируются температурой при  $T \geq -20$  °C; 3) увеличение концентрации вакансий при электрополевом воздействии происходит до некоторого стационарного значения (характеризуемого участком 4—5), поскольку дальнейшее циклирование по  $T$  не приводит к существенным изменениям зависимости  $\eta(T)$  относительно кривой 4—5.

Эти результаты противоречат предположению о преобладании экситонного механизма в процессе генерации микродефектов, так как выход стабильных френкелевских пар в процессе безызлучательного распада экситонов должен уменьшаться при повышении температуры в исследуемом диапазоне [7].

Напротив, рост эффективности образования вакансий с ростом температуры согласуется с предположением о дислокационном механизме генерации точечных дефектов.

Результаты многих экспериментов свидетельствуют о том, что основными генераторами точечных дефектов в пластически деформируемых кристаллах являются винтовые участки дислокаций со ступеньками, образующимися в процессе поперечного скольжения [8]. В области низких температур подвижность винтовых дислокаций, измеренная при индентировании ШГК, относительно мала и значительно меньше подвижности краевых дислокаций [9]. При температуре 270—300 К в NaCl и других ШГК происходит резкое увеличение подвижности винтовых дислокаций с ростом температуры и винтовые дислокации становятся значительно подвижнее краевых [9]. В соответствии с [8] это должно привести и к резкому увеличению интенсивности генерации точечных дефектов, что также согласуется с выводами [10].

Наличие сложных пластических явлений в тонких слоях NaCl в условиях сверхсильного поля подтвердило визуальные и электронно-микроскопические исследования. На основании визуальных наблюдений установлено, что свечение тонких слоев NaCl имеет ярко выраженную точечную структуру. Следовательно, электрический ток, возбуждающий ЭЛ, распадается на отдельные микроплазменные шнуры, которые, по визуальным оценкам, имеют субмикронные размеры и отстоят друг от друга в среднем на единицы-десятки микрометров.

Электронно-микроскопические снимки поверхности показали, что на месте каждого токового шнура формируется плосковершинная возвышенность диаметром менее 1 мкм и высотой  $\sim 10^{-8} \div 10^{-7}$  м (рис. 2). Внешний вид этих образований свидетельствует о том, что их появление не связано с высокотемпературными эффектами (например, оплавлением материала).

Расчеты показали, что максимальная температура, достигаемая в центре токового шнура, всего лишь на несколько градусов превышает температуру окружающего вещества, однако этого достаточно, чтобы вызвать значительные температурные градиенты и соответствующие им механические напряжения, превышающие предел текучести материала (несколько МПа).

Термоударные пластические эффекты, возникающие при закалке с перепадом температур всего лишь в несколько десятков градусов, удавалось наблюдать ранее в приповерхностных слоях кристаллов NaCl на глубине до 100 мкм [11]. В рассматриваемом же случае речь идет о значительно более мелких масштабах, причем источники тепла (токовые шнуры) находятся внутри кристаллического слоя.

Наблюдаемый вынос вещества, по-видимому, осуществляется по поверхности скольжения, формирующейся на границе между областью термического расширения и областью сжатия, окружающей токовый шнур. Локальные места электропереноса можно также наблюдать в оптический микроскоп после погружения образца в травитель (этиловый спирт с добавлением CdO). Из рис. 3 видно, что при этом проявляется плотная дислокационная структура, равномерно заполняющая рабочий слой образца и обусловленная чисто полевым воздействием. Генерация дислокаций под действием сильного электрического поля — известный эффект, наблюдавшийся ранее [4]. Однако из рис. 3 также видно, что на фоне этой структуры вытравливаются относительно глубокие ямки, положение которых сов-

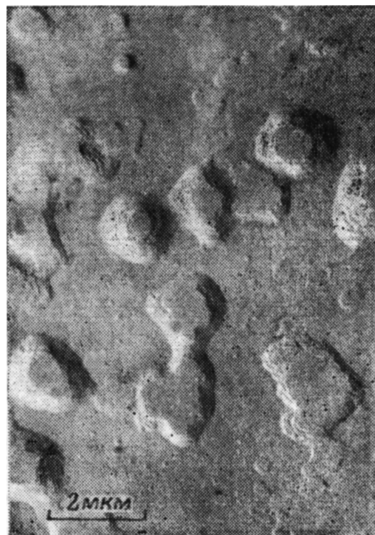


Рис. 2. Возвышенности, возникающие в местах прохождения тока.

падает с положением светящихся точек, наблюдавшихся во время воздействия поля (случай, проиллюстрированный на рис. 3, соответствует слабому уровню возбуждения ЭЛ, когда электроперенос и свечение охватывают небольшую часть слоя). Большая скорость травления, очевидно, связана с тем, что в местах локального электропереноса формируется значительно бóльшая плотность микродефектов, чем в остальной части слоя.

Возвращаясь к анализу температурных зависимостей квантового выхода ЭЛ, важно отметить, что пороговый характер термоактивации движения винтовых дислокаций в области температур 270—300 К свойствен не одиночным винтовым дислокациям, а плотному ансамблю взаимодействующих дислокаций, формируемому действием сосредоточенной нагрузки (в частности, микроиндентированием) [9]. Наблюдения свидетельствуют о том, что протекание ионизационного тока в NaCl приводит именно к сосредоточенной термомеханической нагрузке.

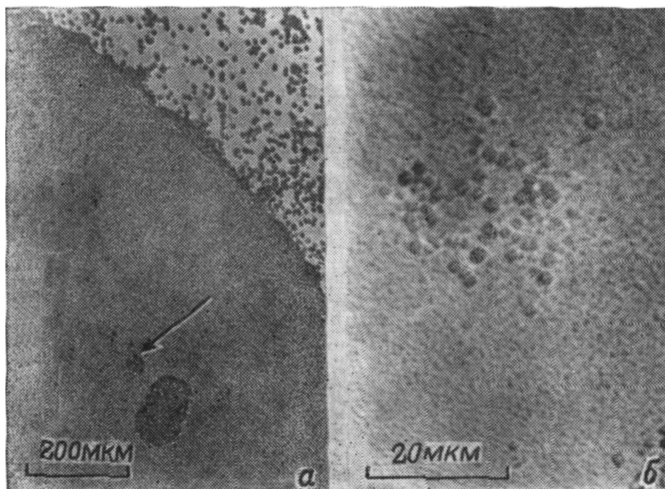


Рис. 3. Места прохождения тока, выявленные травлением.

а: стрелкой указан фрагмент, соответствующий снимку б.

Таким образом, результаты настоящей работы подтверждают предположение о том, что генерация точечных дефектов — центров БЭЛ — обусловлена дислокационными процессами.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Воробьев Г. А., Несмелов Н. С. // Изв. вузов, физика. 1979. № 1. С. 90—104.
- [2] Несмелов Н. С. // Опт. и спектр. 1981. Т. 50. № 5. С. 893—899.
- [3] Дружинин А. П., Несмелов Н. С. // Опт. и спектр. 1980. Т. 49. № 5. С. 908—911.
- [4] Воробьев Г. А., Еханян С. Г. и др. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 8. С. 2545—2547.
- [5] Минаев С. М., Лебединская Э. Н. и др. // Тез. докл. VI Всес. конф. по физике диэлектриков. Секция «Пробой и электрическое старение диэлектриков». Томск, 1988. С. 70—71.
- [6] Еханян С. Г., Несмелов Н. С., Нефедцев Е. В. // ПТЭ. 1986. № 3. С. 225—227.
- [7] Нурахметов Т. Н., Гиндина Р. И., Осмишин В. С., Эланго А. А. // Тр. Ин-та физики АН ЭССР. 1977. Т. 47. С. 168—183.
- [8] Смирнов Б. И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л., 1981.
- [9] Боярская Ю. С., Грабко Д. З., Кац М. С. Физика процессов микроиндентирования. Кишинев, 1986. 294 с.
- [10] Chiarotti G. // Phys. Rev. 1957. V. 107. N 2. P. 381—387.
- [11] Загоруйко Н. В., Резников Б. А., Тяпунина Н. А. // ФТТ. 1966. Т. 8. № 1. С. 166—171.

Томский

институт автоматизированных систем  
управления и радиоэлектроники  
Томск

Поступило в Редакцию  
27 февраля 1989 г.  
В окончательной редакции  
7 июля 1989 г.