

06;07

## Релаксация параметров тонкопленочных электролюминесцентных излучателей на основе ZnS:Mn при выключении

© Н.Т. Гурин, О.Ю. Сабитов

Ульяновский государственный университет

E-mail: gurinnt@sv.ulsu.ru

В окончательной редакции 17 сентября 2007 г.

В результате экспериментального исследования формы спада тока, протекающего через слой люминофора тонкопленочных электролюминесцентных излучателей, показано, что этот спад обусловлен бимолекулярным процессом захвата электронов на поверхностные состояния анодной границы раздела люминофор–диэлектрик. Определены скорость поверхностного захвата, сечение захвата и мгновенное время жизни электронов в момент времени, соответствующий началу спада, а также зависимости указанных параметров от полярности амплитуды и частоты напряжения треугольной формы.

PACS: 78.60.Fi, 78.66.Hf

Как известно, процесс люминесценции в тонкопленочных электролюминесцентных излучателях (ТП ЭЛИ) структуры металл–диэлектрик–полупроводник–диэлектрик–металл на основе ZnS:Mn обусловлен туннелированием носителей заряда с поверхностных состояний (ПС) катодной границы раздела диэлектрик–полупроводник в сильном электрическом поле, последующим ударным возбуждением центров свечения  $Mn^{2+}$  и лавинным размножением носителей из-за ударной ионизации собственных дефектов структуры и примесей [1–4].

При работе ТП ЭЛИ в непрерывном или импульсном режимах возбуждения изменения тока и заряда, протекающих через слой люминофора и определяющих светотехнические характеристики ЭЛИ, зависят как от толщины и диэлектрической проницаемости электролюминесцентного и диэлектрических слоев структуры, так и от динамики опустошения и заполнения ПС на катодной и анодной границах раздела диэлектрик–люминофор соответственно. При линейно изменяющемся

напряжении возбуждения (треугольной, трапецеидальной формы) после достижения максимума приложенного напряжения наблюдается спад тока  $I_p(t)$ , протекающего через слой люминофора [1–4], аппроксимируемый суммой двух экспонент [3,4], а также спад среднего поля в этом слое  $F_p(t)$ , вызывающий сначала уменьшение, а затем и прекращение туннельного тока с ПС границы раздела диэлектрик–полупроводник, а следовательно и тока  $I_p(t)$ . При этом в качестве процесса, протекающего на участке спада, ранее предполагался захват носителей заряда на ПС и объемные центры [3]. Однако, учитывая, что время пролета электронов через слой ( $\sim 5 \cdot 10^{-12}$  s) много меньше характеристических времен спада ( $\sim 10^{-3} - 10^{-5}$  s) [5], все электроны для масштаба времен захвата практически мгновенно оказываются у анодной границы и захват носителей происходит именно на ПС анодной границы, а не в объеме. Кроме того, форма спада тока, протекающего через ТП ЭЛИ  $I_e(t)$ , не зависит от режима возбуждения ЭЛИ (непрерывный или импульсный с паузой между импульсами напряжения возбуждения  $U(t)$ , во время которого происходит нейтрализация объемных зарядов в слое люминофора), а также от наличия засветки ТП ЭЛИ в активном режиме его работы в разных спектральных областях [3–6].

Выполненные в [5] исследования позволили определить изменение глубины уровней ПС катодной границы, с которых осуществляется туннелирование электронов, во время работы ТП ЭЛИ. Однако процесс захвата электронов на ПС анодной границы раздела при выключении ТП ЭЛИ практически не изучен. В то же время определение параметров этого процесса имеет существенное значение для понимания физических процессов, происходящих при работе ТП ЭЛИ, и оценки возможностей улучшения их светотехнических характеристик.

В связи с этим целью работы является изучение механизмов релаксации тока  $I_p(t)$ , поля  $F_p(t)$  и проводимости слоя люминофора  $\sigma_p(t)$  при выключении ТП ЭЛИ и определение параметров захвата электронов на ПС анодной границы раздела люминофор-диэлектрик.

Для проверки предположения о том, что спад тока  $I_p(t)$  и последующий спад поля  $F_p(t)$  не вызваны чисто схемным эффектом перезаряда емкостей диэлектрических слоев  $C_i$  и слоя люминофора  $C_p(t)$  в эквивалентной схеме ТП ЭЛИ, состоящей из последовательно соединенных емкостей  $C_i$  и емкости  $C_p(t)$ , параллельно с которой подключено изменяющееся во времени сопротивление  $R_p(t)$  (проводимость  $\sigma_p(t)$ ) слоя люминофора, были определены характеристики

изменения  $C_p(t)$ ,  $R_p(t)$ ,  $\sigma_p(t)$  на участке спада треугольного напряжения из экспериментально измеренного тока  $I_e(t)$ , протекающего через ТП ЭЛИ и рассчитанного по методике [1–6] тока  $I_p(t)$ :

$$C_p(t) = \frac{I_e(t) - I_p(t)}{d_p dF_p/dt}, \quad (1)$$

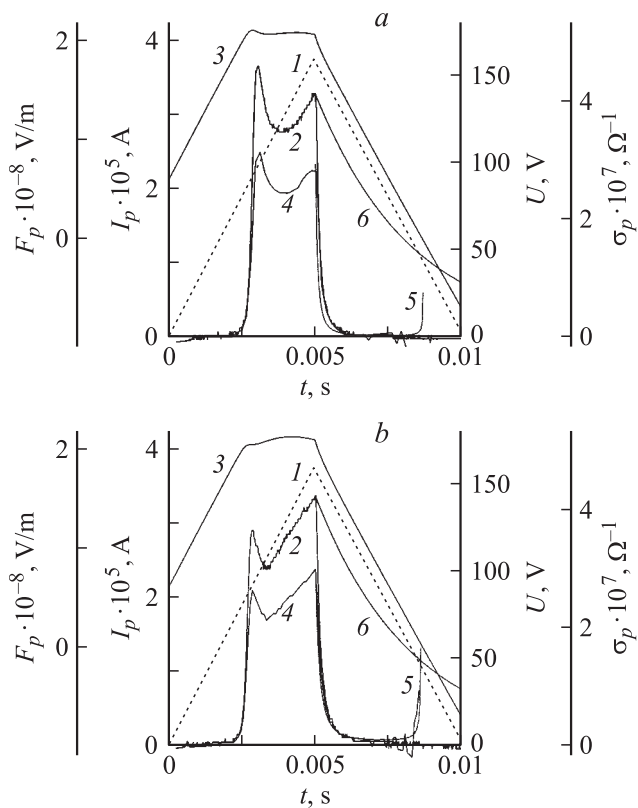
$$\sigma_p(t) = \frac{I_p(t)}{d_p F_p(t)}; \quad R_p(t) = \frac{1}{\sigma_p(t)}, \quad (2)$$

где  $d_p$  — толщина слоя люминофора.

При этом среднее поле в слое люминофора  $F_p(t)$  определялось по известной формуле [1–6]

$$F_p(t) = -\frac{1}{d_p(C_p + C_i)} \left[ C_i U(t) - \int I_p(t) dt \right]. \quad (3)$$

Полученная при этом на основе анализа эквивалентной схемы ТП ЭЛИ расчетная зависимость участка спада тока  $I_p(t)$  с изменяющейся во времени постоянной экспоненциального спада  $\tau = R_p(t)[C_i + C_p(t)]$  существенно отличается от экспериментальной характеристики (рис. 1, кривая б) в сторону значительно более медленного процесса. Это прямо свидетельствует о том, что спад тока  $I_p(t)$  обусловлен более быстрыми физическими процессами захвата носителей на ПС анодной границы раздела люминофор-диэлектрик. При этом несоответствие характера спада тока  $I_p(t)$  простому экспоненциальному закону с фиксированной постоянной времени спада свидетельствует о немомолекулярном характере процесса захвата электронов на ПС. В то же время характер процесса туннелирования электронов с ПС указывает на то, что ПС катодной границы раздела в исходном состоянии являются нейтральными центрами [5]. Следовательно, при туннелировании электронов ПС оказываются заряженными положительно и при смене полярности напряжения возбуждения и следующем включении ТП ЭЛИ эти заряженные ПС уже на анодной границе раздела захватывают электроны. Несмотря на процесс умножения туннелированных электронов (протекающий, правда, с небольшим коэффициентом умножения  $\leq 1.5$  [5]), в квазистационарном режиме возбуждения наступает равновесие между числом электронов, генерированных за счет туннелирования с ПС катодной границы, и числом окончательно захваченных на ПС анодной



**Рис. 1.** Зависимости: 1 —  $U(t)$ ; 2 —  $I_p(t)$ ; 3 —  $F_p(t)$ ; 4 —  $\sigma_p(t)$  (эксперимент); 5 —  $\sigma_p(t)$  (расчет); 6 —  $I_p(t)$  (расчет на основе эквивалентной электрической схемы).  $f = 50$  Hz,  $a$  — вариант ( $-Al$ ),  $b$  — вариант ( $+Al$ ).

границе электронов, когда умножение туннелированных электронов компенсируется тепловыми забросами части захваченных на ПС анодной границы электронов в зону проводимости. Тогда число захваченных электронов равно числу однократно положительно заряженных ловушек на ПС, процесс захвата является бимолекулярным, и изменение числа (концентрации) свободных электронов (свободных ловушек на ПС)  $n(t)$  при отсутствии генерации носителей может быть записано аналогич-

но [7] в виде

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\beta n^2(t), \quad (4)$$

где  $\beta$  — коэффициент захвата, определяемый числом носителей, захватываемых в единице объема в единицу времени. Решением уравнения (3) является

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + n_0\beta t}, \quad (5)$$

где  $n_0$  — концентрация свободных электронов в момент, соответствующий началу спада.

Поскольку коэффициент захвата  $\beta$  отвечает процессам захвата в объеме, то для характеристики захвата на ПС необходимо использовать скорость поверхностного захвата  $S$ , определяемую количеством носителей заряда в единице объема, захватываемых на единице поверхности в единицу времени.

Тогда, учитывая связь между  $\beta$  и  $S$  в виде

$$\beta = SS_e, \quad (6)$$

где  $S_e$  — площадь ТП ЭЛИ, и используя (3), (5), можем записать уравнение, описывающее спад тока  $I_p(t)$  в виде

$$I_p(t) = qd_p S_e^2 S n^2(t) = \frac{qd_p S_e^2 S n_0^2}{[1 + n_0 S S_e t]^2}, \quad (7)$$

где  $q$  — заряд электрона. При  $I_{p0} = qd_p S_e^2 S n_0^2$ , где  $I_{p0}$  — значение тока  $I_p(t)$  в момент начала спада,

$$I_p(t) = \frac{I_{p0}}{[1 + \sqrt{\frac{I_{p0} S}{qd_p}} t]^2}. \quad (8)$$

Линеаризация зависимости (8) в координатах

$$\sqrt{\frac{I_{p0}}{I_p(t)}} - 1 = \sqrt{\frac{I_{p0} S}{qd_p}} t \quad (9)$$

позволяет определить величину  $S$ :

$$S = \frac{\text{tg}^2 \alpha qd_p}{I_{p0}}, \quad (10)$$

где  $\text{tg} \alpha$  — тангенс угла наклона зависимости (9).

Учитывая, что скорость захвата электронов определяется мгновенным временем жизни  $\tau(t)$  и избыточной концентрацией свободных электронов  $\Delta n(t) = n(t) - n_1^0$ , где  $n_1^0$  — концентрация равновесных электронов в зоне проводимости, при  $n(t) \gg n_1^0$  из

$$SS_e n^2(t) = \frac{\Delta n(t)}{\tau(t)} \quad (11)$$

с учетом (7), (10) получаем

$$\tau(t) = \frac{1}{SS_e n(t)} = \sqrt{\frac{qdp}{SI_p(t)}}. \quad (12)$$

Если  $\sigma_n$  — сечение захвата электронов ПС при их средней скорости дрейфа  $v_n$  и концентрации  $n(t)$ , то [7]

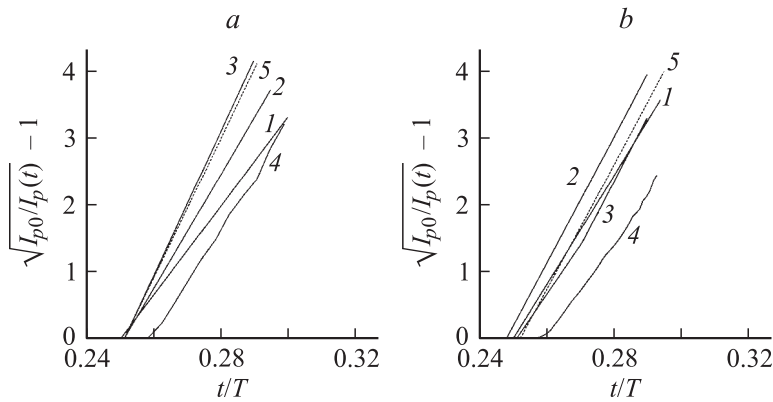
$$\tau(t) = \frac{1}{v_n \sigma_n n(t)} \quad (13)$$

и при известной скорости дрейфа  $v_n$  сечение захвата  $\sigma_n$  равно

$$\sigma_n = \frac{1}{v_n \tau(t) n(t)} = \frac{SS_c}{v_n}. \quad (14)$$

При расчетах  $\sigma_n$  дрейфовая скорость электронов  $v_n$  принималась постоянной и равной скорости насыщения  $0.75 \cdot 10^7$  cm/s в ZnS в сильных электрических полях  $> 0.1 \cdot 10^6$  V/cm [8].

Экспериментальные исследования выполнялись на образцах ТП ЭЛИ и по методике, аналогичной описанной в [3–6], при возбуждении ТП ЭЛИ импульсами, состоящими из двух периодов напряжения  $U(t)$  треугольной формы частотой  $f = 2, 10, 50, 500$  Hz с периодом запуска 100 s и в непрерывном режиме при тех же частотах  $f$  и изменении амплитуды напряжения возбуждения  $U_m$  от 110 до 160 V с подачей положительного или отрицательного напряжения на верхний электрод (варианты +Al и –Al соответственно). Для совмещения на одном графике экспериментальных зависимостей (9), полученных на разных частотах  $f$ , с периодом следования импульсов напряжения  $T$  по оси абсцисс отложено отношение  $t/T$ . При этом для определения  $S$  выражение (10) следует домножить — на  $1/T^2$ .

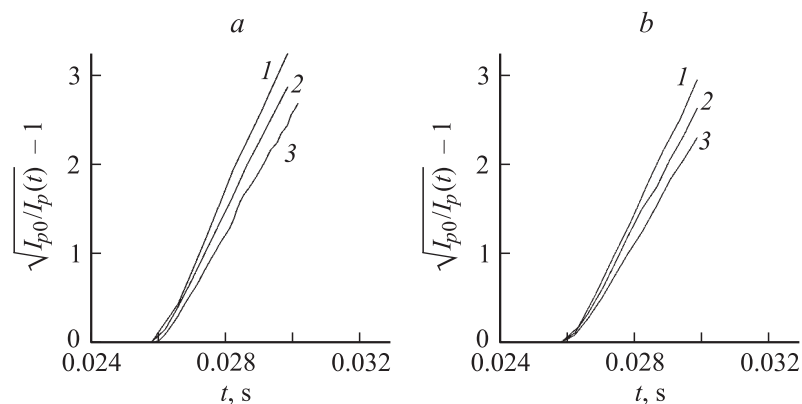


**Рис. 2.** Зависимости  $\sqrt{I_{p0}/I_p(t)} - 1 = f(t/T)$  при возбуждении напряжением амплитудой 160 В различной частоты: 1 — на частоте 2 Hz, 2 — 10, 3 — 50, 4 — 500 Hz (импульсный режим возбуждения с периодом запуска 100 с), 5 — 50 Hz (непрерывный режим возбуждения); а — вариант (-Al), б — вариант (+Al).

Как следует из рис. 2, 3, экспериментальные зависимости  $I_p(t)$  в пределах погрешности измерений линеаризуются в выбранных координатах для разных частот следования и амплитуд импульсов напряжения возбуждения, что подтверждает справедливость предлагаемой модели процесса захвата электронов на ПС. Исключение составляет небольшой нелинейный участок на начальном отрезке времени вблизи момента начала спада тока  $I_p(t)$ , составляющий не более  $3 \cdot 10^{-3}$  периода  $T$  и обусловленный, по-видимому, влиянием генерации электронов, не учитываемым в (4).

Как следует из рис. 2, наклон характеристик в зависимости от частоты  $f$  отличается для вариантов  $\pm Al$ . Для варианта +Al скорость поверхностного захвата  $S$  возрастает с  $2.04 \cdot 10^{-13}$  до  $3.47 \cdot 10^{-11}$  см/с, а сечение захвата  $\sigma_n$  возрастает с  $4.8 \cdot 10^{-22}$  до  $8.2 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>; для варианта -Al  $S$  возрастает с  $1.16 \cdot 10^{-13}$  до  $5.5 \cdot 10^{-11}$  см/с, а  $\sigma_n$  возрастает с  $2.7 \cdot 10^{-22}$  до  $1.34 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>.

При этом мгновенное время жизни электронов  $\tau_n$ , определенное в соответствии с (12) в момент времени, соответствующий  $U_m$  — началу спада тока  $I_p(t)$ , для варианта +Al уменьшается с  $5 \cdot 10^{-3}$  (2 Hz) до  $2.9 \cdot 10^{-5}$  с (500 Hz), а для варианта -Al — с  $6.6 \cdot 10^{-3}$  до  $2.4 \cdot 10^{-5}$  с.



**Рис. 3.** Зависимости  $\sqrt{I_{p0}/I_p(t)} - 1 = f(t)$  при возбуждении напряжением частотой 10 Hz различной амплитуды: 1 — амплитуда 120 В, 2 — 140, 3 — 160 В (импульсный режим возбуждения с периодом запуска 100 с); *a* — вариант (−Al), *b* — вариант (+Al).

Увеличение амплитуды напряжения возбуждения  $U_m$  со 110 до 160 В (рис. 3) приводит к уменьшению  $S$  и  $\sigma_n$ : для варианта +Al  $S$  уменьшается с  $1.16 \cdot 10^{-10}$  до  $4.6 \cdot 10^{-13}$  см/с,  $\sigma_n$  — с  $2.7 \cdot 10^{-19}$  до  $1.1 \cdot 10^{-21}$  см<sup>2</sup>; для варианта −Al  $S$  уменьшается с  $1.23 \cdot 10^{-10}$  до  $5.4 \cdot 10^{-13}$  см/с, а  $\sigma_n$  — с  $2.9 \cdot 10^{-19}$  до  $1.3 \cdot 10^{-21}$  см<sup>2</sup>. При этом мгновенное время жизни электронов  $\tau_n$  в момент, соответствующий началу спада тока  $I_p(t)$ , для варианта +Al возрастает с  $0.79 \cdot 10^{-3}$  до  $1.63 \cdot 10^{-3}$  с, а для варианта −Al — с  $0.79 \cdot 10^{-3}$  до  $1.53 \cdot 10^{-3}$  с.

Используя полученные из экспериментальных зависимостей (9) (рис. 2) параметры, были получены расчетные зависимости тока  $I_p(t)$  (7), (8) и поля  $F_p(t)$  (3), которые практически совпадают с экспериментальными. Расчетная зависимость проводимости  $\sigma_p(t)$  (2) также в пределах погрешности измерения совпадает с экспериментальной (рис. 1), что дополнительно подтверждает справедливость предложенной модели захвата электронов.

Величина  $1/\tau_n$ , отражающая вероятность захвата электронов за секунду в момент начала спада тока  $I_p(t)$  для всех частот  $f$  и вариантов  $\pm Al$ , оказывается в 7–10 раз больше вероятности туннелирования  $W(t)$  электронов с ПС катодной границы раздела диэлектрик-люминофор,



полученный на тех же образцах ТП ЭЛИ в этот момент времени [5]. С учетом максимального значения коэффициента умножения электронов в слое люминофора  $M(t)$ , не превышающего 1.5, и быстрого уменьшения  $W(t)$  и  $M(t)$  с уменьшением поля  $F_p(t)$  на участке спада тока  $I_p(t)$ , использование уравнения (4) для описания процессов захвата электронов на ПС является обоснованным.

Таким образом, в результате анализа изменения тока, протекающего через слой люминофора в ТП ЭЛИ, показано, что процессы релаксации этого тока, среднего поля в слое люминофора и проводимости люминофора определяются бимолекулярным процессом захвата электронов на поверхностные состояния анодной границы раздела люминофор-диэлектрик, и определены основные параметры этого процесса, что позволяет в соответствии с [4] оптимизировать частоту и скорость спада импульсов напряжения возбуждения для достижения максимальной яркости свечения и светоотдачи ТП ЭЛИ.

## Список литературы

- [1] *Bringuier E.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. N 3. P. 1314.
- [2] *Singh V.P., Krishna S., Morton D.C.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. N 3. P. 1811–1819.
- [3] *Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 2. С. 74–83.
- [4] *Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 4. С. 100–112.
- [5] *Гурин Н.Т., Афанасьев А.М., Сабитов О.Ю., Рябов Д.В.* // ФТП. 2006. Т. 40. В. 8. С. 949–961.
- [6] *Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 4. С. 90–99.
- [7] *Рывкин С.М.* Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1963. 469 с.
- [8] *Bringuier E.* // Phil. Mag. B. 1997. V. 75. N 2. P. 209–228.