

06:07

Влияние объемного заряда на характеристики тонкопленочных электролюминесцентных излучателей на основе сульфида цинка

© Н.Т. Гурин, О.Ю. Сабитов, А.В. Шляпин

Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия
e-mail: soy@sv.uven.ru

(Поступило в Редакцию 3 августа 2000 г.)

Используя экспериментальные зависимости от времени мгновенной яркости и полного тока, протекающего через тонкопленочный электролюминесцентный излучатель (ТП ЭЛИ) МДПДМ структуры на основе ZnS:Mn, рассчитаны вольт-фарадные, вольт-зарядовые и вольт-амперные характеристики ТП ЭЛИ и определены условия возникновения отрицательного дифференциального сопротивления *S*- и *N*-типов. Предложен механизм образования отрицательного сопротивления, основанный на ионизации и перезарядке глубоких донорных и акцепторных центров, обусловленных вакансиями цинка и серы, с образованием объемных зарядов вблизи катодной и анодной границ слоя люминофора.

Тонкопленочным (ТП) и электролюминесцентным (ЭЛ) излучателям (ЭЛИ) свойственна асимметрия структуры и свойств, особенно существенная для наиболее эффективных по светотехническим параметрам образцов, полученных методом послойной атомной эпитаксии [1–3]. Эта асимметрия связана с неравномерным распределением дефектов структуры, примесей и обусловленных ими донорных и акцепторных уровней по толщине слоя люминофора. Как свидетельствует ряд работ [1–5], объемный заряд, связанный с этими центрами, оказывает существенное влияние на кинетику электролюминесценции ТП ЭЛИ. В частности, он может приводить к появлению участка отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) *S*-типа на зависимости тока, протекающего через слой люминофора в режиме излучения ТП ЭЛИ, от среднего поля F_p в этом слое [5–7]. В то же время данные работы [4] свидетельствуют в пользу существования при определенных условиях возбуждения люминофора участка ОДС *N*-типа на указанной зависимости, природа которого не выяснена.

В связи с этим целью данной работы является изучение электрических характеристик ТП ЭЛИ в условиях образования объемных зарядов в слое люминофора, включая исследование условий появления ОДС *S*- и *N*-типов.

Как известно [5,8], в области напряжений возбуждения, не превышающих порогового значения, соответствующего началу свечения, ТП ЭЛИ может быть представлен в виде последовательного соединения конденсаторов, образованных двумя диэлектрическими слоями C_i и слоем люминофора C_p . После достижения порогового напряжения в сильном электрическом поле начинаются туннельная эмиссия электронов с состояний на границе раздела люминофор–диэлектрик, их ускорение в электрическом поле, возбуждение центров свечения Mn^{2+} и ударная ионизация других центров, обусловленная дефектами кристаллической решетки и примесями. В результате после порога через слой люми-

нофора толщиной d_p протекает ток $I_p(t)$, включающий в себя ток смещения и ток проводимости, которые определяют кинетику процессов переноса носителей заряда, возбуждения центров свечения, образования объемных зарядов и перераспределения поля в слое.

При известном законе изменения напряжения возбуждения ТП ЭЛИ $V(t)$ и токе во внешней цепи $I_e(t)$ изменение среднего поля в слое люминофора $F_p(t)$ определится выражением

$$F_p(t) = \frac{1}{d_p} \left[V(t) - \frac{1}{C_i} \int_0^t I_e(t) dt \right]. \quad (1)$$

Формула (1) справедлива для нулевых начальных условий, когда действует первый полупериод напряжения возбуждения. При ненулевых начальных условиях необходимо учитывать поле остаточной поляризации, сохраняющейся в ТП ЭЛИ от предыдущего полупериода напряжения возбуждения противоположной полярности,

$$F_p(t) = \frac{1}{d_p} \left[V(t) - \frac{1}{C_i} \int_0^t I_e(t) dt \right] + F_{pol}. \quad (2)$$

Поле F_{pol} включает в себя поле F_{pi} , обусловленное поляризационным зарядом Q_{pi} , накопленным на состояниях границы раздела люминофор–диэлектрик, а также поле F_{ps} , обусловленное объемным зарядом в слое люминофора. В общем случае поле F_{ps} может иметь несколько составляющих, обусловленных различными объемными зарядами и различно направленными по отношению к полю F_{pi} . Поле F_{pol} спадает со временем в промежутке между двумя последовательными интервалами нахождения ТП ЭЛИ в активном режиме, сопровождающемся протеканием тока $I_p(t)$.

Заряд, переносимый через слой люминофора при отсутствии потерь на рекомбинацию и захвата носителей на ловушки, равен заряду, накопленному в активном

режиме на состояниях границы раздела Q_p и связан с зарядом, протекшим во внешней цепи Q_e [6],

$$Q_p(t) = \frac{C_i + C_p}{C_i} [Q_e(t) - C_e V(t)], \quad (3)$$

где

$$Q_e(t) = \int_0^t I_e(t) dt \quad (4)$$

— заряд, протекающий во внешней цепи, определение которого также предполагает нахождение начальных условий.

При указанных выше условиях связь между $Q_p(t)$ и $F_p(t)$ определяется в виде [6]

$$F_p(t) = \frac{1}{d_p(C_i + C_p)} [C_i V(t) - Q_p(t)]. \quad (5)$$

В результате в слое люминофора приложенное поле уменьшается на величину, пропорциональную этому заряду $Q_p = Q_{pi}$, и поле этого заряда — поле остаточной поляризации к началу очередного цикла возбуждения может сохраняться несколько часов [6] и при $V(t) = 0$ равно

$$F_{pi}(t) = -\frac{Q_{pi}(t)}{d_p(C_i + C_p)}, \quad (6)$$

а заряды Q_p и Q_e при этом связаны соотношением

$$Q_p = \frac{C_i + C_p}{C_i} Q_e. \quad (7)$$

Среднее пороговое поле в слое люминофора F_{pt} , соответствующее началу свечения, можно определить с учетом (2) в виде

$$F_{pt} = \frac{1}{d_p} \left[V_i - \frac{Q_{et}}{C_i} \right] + F_{pol}, \quad (8)$$

где V_i , Q_{et} — пороговые напряжение и заряд, протекающий через ТП ЭЛИ.

При линейно нарастающем напряжении возбуждения $V(t) = (V_m/t_m)t$, где V_m , t_m — амплитудное значение напряжения возбуждения и время нарастания $V(t)$ от нуля до V_m соответственно; $V_i = (V_m/t_m)t_i$, где t_i — время нарастания $V(t)$ от нуля до V_i . Начало свечения ТП ЭЛИ и пороговые параметры V_i , t_i , Q_{et} обычно определяются произвольным заданием некоторого порогового уровня средней яркости свечения ТП ЭЛИ, равного, например, 1 или 10 cd/m². Использование зависимостей $L(t)$, $I_e(t)$ позволяет более точно определить указанные параметры, например, заданием некоторого минимального фиксированного приращения тока $\Delta I_{et}(t)$ относительно допорогового уровня или яркости $\Delta L(t)$ относительно нулевого уровня, определяемого периодом дискретизации времени, соответствующим уровнем квантования амплитуды и погрешностью измерений. Поскольку до начала свечения

$I_e(0) = C_e(dV(t)/dt) = C_e V_m/t_m = \text{const}$, то значение F_{pt} равно

$$\begin{aligned} F_{pt} &= \frac{1}{d_p} \left[\frac{V_m t_i}{t_m} - \frac{C_e V_m}{C_i t_m} t_i - \frac{\Delta I_{et} t_i}{C_i} \right] + F_{pol} \\ &= \frac{1}{d_p} \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \frac{V_m}{t_m} - \frac{\Delta I_{et}}{C_i} \right) t_i + F_{pol}. \end{aligned} \quad (9)$$

При $(C_i - C_e)(V_m/t_m) \gg \Delta I_{et}$, учитывая, что $C_e = C_p C_i / (C_p + C_i)$, выражение (9) приводится к виду

$$F_{pt} \approx \frac{C_i V_m}{d_p (C_i + C_p) t_m} t_i + F_{pol}. \quad (10)$$

Ток проводимости, протекающий через слой люминофора при напряжениях возбуждения выше порогового и отсутствии в нем объемного заряда, равен [4]

$$\begin{aligned} I_p(t) &= I_e(t) \frac{C_i + C_p}{C_i} - C_p \frac{dV(t)}{dt} \\ &= \frac{C_i + C_p}{C_i} [I_e(t) - I_e(0)]. \end{aligned} \quad (11)$$

Из-за возникновения объемных зарядов в слое люминофора ток $I_p(t)$, определенный в соответствии с (11), будет иметь реактивную составляющую и содержать, таким образом, информацию об образовании объемных зарядов в слое люминофора. В этом случае при допущении идеальности диэлектрика (отсутствие в нем тока проводимости и объемных зарядов) емкость диэлектрических слоев ТП ЭЛИ C_i можно считать постоянной во всем диапазоне работы ТП ЭЛИ, и зависимость $I_p(F_p)$, определенная из формул (1) или (2) и (11),

$$I_p(t) = C_i \frac{dV(t)}{dt} - (C_i + C_p) d_p \frac{dF_p(t)}{dt} \quad (12)$$

будет характеризовать условный полупроводниковый прибор, включающий в себя слой люминофора с границами раздела люминофор–диэлектрик с исходными толщиной d_p , "геометрической" емкостью C_p и с напряжением на нем $V_p(t) = F_p(t) d_p$.

Из формул (2), (12) следует, что если поле F_{pol} зависит от времени гораздо слабее, чем $V(t)$ и $F_p(t)$, то ток $I_p(t)$ можно считать не зависящим от F_{pol} . При установлении поля F_p постоянным в активном режиме работы $dF_p/dt = 0$ и при линейно нарастающем напряжении $V(t)$ ток I_p должен быть постоянным. При уменьшении скорости роста поля $F_p(t)$ ток $I_p(t)$ возрастает; при изменении знака dF_p/dt (после перехода функции $F_p(t)$ через максимум) ток $I_p(t)$ продолжает возрастать, достигая максимума при максимальной скорости спада $F_p(t)$, после чего с уменьшением скорости спада $F_p(t)$ ток $I_p(t)$ уменьшается.

Емкость ТП ЭЛИ в активном режиме работы $C_e(t)$ может быть определена в виде

$$C_e(t) = \frac{I_e(t)}{dV(t)/dt} = \frac{C_i C_p(t)}{C_i + C_p(t)} = C_i \left[1 + C_i / \frac{dQ_p(t)}{dV_p(t)} \right]^{-1}. \quad (13)$$

Протекание тока проводимости в активном режиме работы ТП ЭЛИ после начала свечения соответствует резкому возрастанию емкости $C_p(t)$ [4]. При этом в случае фиксации постоянного значения среднего поля в слое люминофора F_p величина $C_p(t) = dQ_p(t)/dV_p(t)$ стремится к бесконечно большой и $C_e(t) \approx C_i$, т.е. на зависимости $C_e(V)$ в активном режиме работы ТП ЭЛИ должен быть участок, на котором $C_e \approx C_i$ и не зависит от V [2,3]. При этом в случае линейно нарастающего напряжения возбуждения ток $I_e(t)$, как и ток $I_p(t)$ (12), на этом участке также постоянен [8], а зависимости $Q_p(V_p)$ или $Q_p(F_p)$ идут вертикально (параллельно оси ординат).

При образовании объемных зарядов в слое люминофора поле F_p не остается постоянным в активном режиме работы ТП ЭЛИ, и в зависимости от величины $C_p(t) = dQ_p(t)/dV_p(t)$ возможны следующие варианты поведения вольт-фарадной характеристики $C_e(V)$.

1. $dQ_p/dV_p > C_p$ и растет с увеличением напряжения V , оставаясь конечной величиной. Это приводит к возрастанию $C_e(V)$, но до значений, меньших C_i . Если после этого с дальнейшим ростом напряжения V dQ_p/dV_p уменьшается, то соответственно уменьшается $C_e(V)$ и, согласно (13), при сохранении положительного значения $dV(t)/dt$ в рассматриваемом диапазоне напряжений V (в том числе при линейно нарастающем напряжении) подобный вид будут иметь зависимость $I_e(V)$ и в соответствии с (1), (11) зависимости $I_p(V_p)$ или $I_p(F_p)$, т.е. в этом случае на вольт-амперной характеристике (ВАХ) слоя люминофора появляется участок ОДС N -типа. В частном случае при $dQ_p/dV_p = C_i$ $C_e(V) = C_i/2$.

2. При $dQ_p/dV_p \rightarrow 0$ $C_e(V)$ также стремится к нулю. Это происходит, в частности, при достижении возрастающим напряжением возбуждения V амплитудного значения V_m с последующим его снижением.

3. $dQ_p/dV_p < 0$ и $|dQ_p/dV_p| > C_i$. При конечной величине dQ_p/dV_p значение $C_e(V)$ всегда больше C_i , причем чем меньше $|dQ_p/dV_p|$ (ближе к C_i), тем больше $C_e(V)$. Если в процессе роста напряжения V $|dQ_p/dV_p|$ возрастает после некоторого минимального значения, то $C_e(V)$ после соответствующего максимума уменьшается, стремясь при $dQ_p/dV_p \rightarrow \infty$ к значению C_i . Этому соответствует приближение к вертикальному участку зависимостей $Q_p(V_p)$ или $Q_p(F_p)$ слева. При этом в соответствии с теорией полупроводниковых приборов с ОДС [9] отрицательная емкость всегда соответствует участку ОДС S -типа на ВАХ, т.е. зависимости $I_p(V_p)$ или $I_p(F_p)$ должны иметь такой участок во всех случаях, когда $C_e(V) > C_i$.

В частных случаях при $|dQ_p/dV_p| = 2C_i - C_e(V) = 2C_i$, при $|dQ_p/dV_p| = C_i$ $C_e(V) \rightarrow \infty$, а при $|dQ_p/dV_p| < C_i$ значения $C_e(V)$ становятся отрицательными, что соответствует спаду зависимости $Q_e(t)$ на участке нарастающих зависимости $V(t)$. При положительных значениях $dV(t)/dt$ это приводило бы к изменению направления тока $I_e(t)$ на этом участке, что нереально.

Экспериментальные исследования были выполнены на ТП ЭЛИ со структурой МДПДМ, где М — нижний прозрачный электрод на основе SnO_2 толщиной $0.2 \mu\text{m}$, нанесенный на стеклянную подложку, и верхний непрозрачный тонкопленочный электрод на основе Al толщиной $0.15 \mu\text{m}$, диаметром 1.5 mm ; П — электролюминесцентный слой ZnS:Mn (0.5% mass) толщиной $0.54 \mu\text{m}$; Д — диэлектрический слой $\text{ZrO}_2 \times \text{Y}_2\text{O}_3$ (13% mass) толщиной $0.15 \mu\text{m}$. Слой люминофора наносили вакуум-термическим испарением в квазизамкнутом объеме с последующим отжигом при температуре 250°C в течение часа, непрозрачный электрод — вакуум-термическим испарением, тонкопленочные диэлектрические слои получали электронно-лучевым испарением.

Экспериментально исследованы зависимости тока и мгновенной яркости свечения от времени при возбуждении ТП ЭЛИ знакопеременным напряжением треугольной формы, подаваемым с генератора Г6-34 с дополнительным усилителем-формирователем и внешним генератором запуска Г5-89. Амплитуда импульсов составляла (160–170 V) при коэффициенте нелинейности напряжения не более 2%. В режиме однократного запуска напряжение возбуждения представляло собой пачку импульсов из двух периодов напряжения треугольной формы, следующих с частотой 2, 10, 50, 200, 500, 1000 Hz. Время между однократными запусками T_s изменялось в пределах 0.1–100 с. В непрерывном режиме возбуждения частота изменялась от 10 до 1000 Hz. Ток через ТП ЭЛИ измерялся с помощью включаемого последовательно с ТП ЭЛИ резистора 0.1–10 kΩ, падение напряжения на котором не превышало 1 V. Мгновенное значение яркости L измерялось с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-84-3. Зависимости напряжения возбуждения V , тока через ТП ЭЛИ I_e и мгновенной яркости свечения L от времени t фиксировались с помощью двухканального запоминающего осциллографа С9-16, связанного через интерфейс с персональным компьютером, которые обеспечивали для каждого канала измерение и запоминание 2048 точек выбранного периода дискретизации с погрешностью не более 2%. Математическая и графическая обработка производилась с помощью прикладных программных пакетов Maple V Release 4 Version 4.00b и GRAPHER Version 1.06 2-D Graphing System с использованием формул (1)–(13) при $C_i = 986 \text{ pF}$, $C_p = 250 \text{ pF}$ с учетом падения напряжения на токосъемном резисторе, которое вычиталось из напряжения $V(t)$. Значения C_i и C_p определялись исходя из измеренного с помощью измерителя иммитанса Е7-14 значения суммарной емкости ТП ЭЛИ $C_e = 200 \text{ pF}$ и геометрических размеров ТП ЭЛИ.

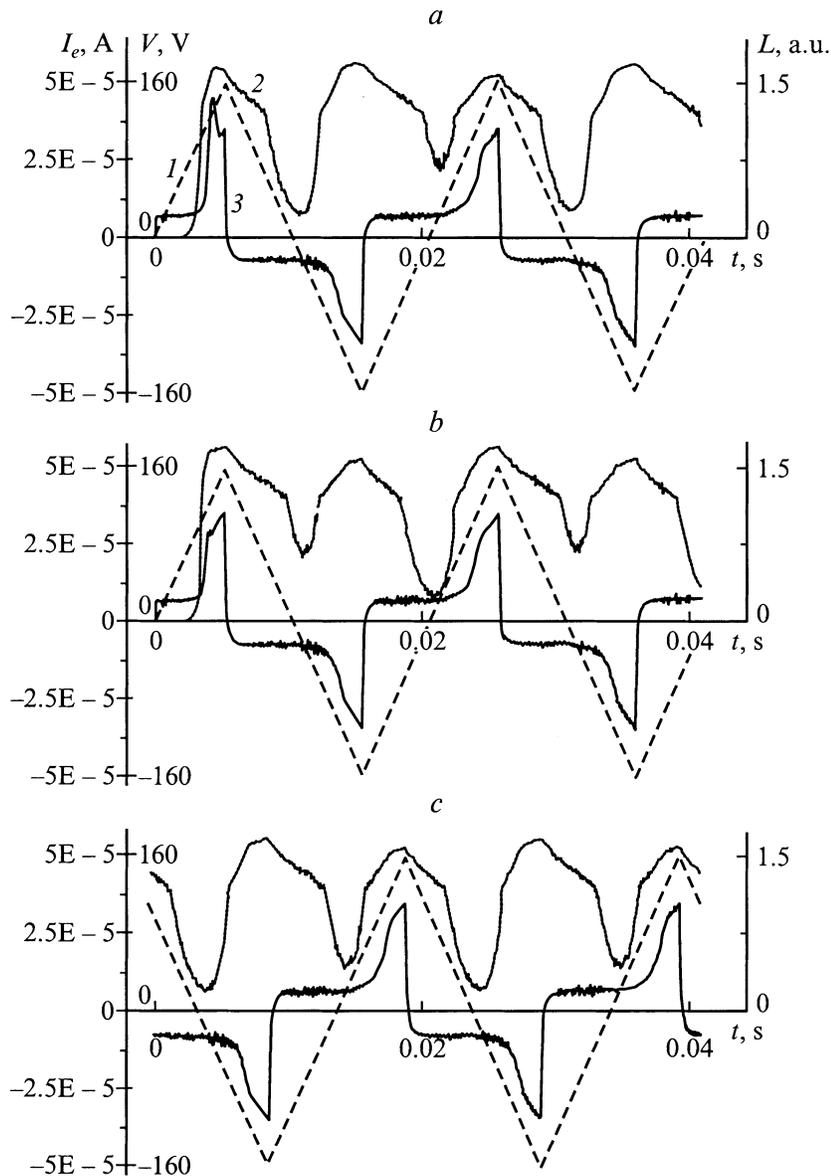


Рис. 1. Зависимости $V(t)$ (1), $L(t)$ (2) и I_e (3) при $f = 50$ Hz, $V_m = 160$ V. *a* — режим возбуждения с однократным запуском при $T_s = 100$ s и подачей отрицательной полуволны напряжения в первом полупериоде на верхний электрод (вариант $-Al$); *b* — то же при подаче положительной полуволны напряжения возбуждения в первом полупериоде на верхний электрод (вариант $+Al$); *c* — непрерывный режим возбуждения, положительная амплитуда $V(t)$ соответствует варианту $(-Al)$.

Полученные зависимости (рис. 1, 2) характеризуются аналогично [10] для всех частот используемого напряжения возбуждения асимметрией зависимостей $L(t)$, $I_e(t)$, $I_p(t)$, $F_p(t)$ при разных полярностях напряжения возбуждения, что вызвано технологией изготовления ТП ЭЛИ и обуславливает разные распределения плотности поверхностных состояний на верхней и нижней границах раздела люминофор–диэлектрик и дефектов структуры в слое люминофора [10]; в режиме возбуждения с однократным запуском появляется дополнительный пик токов I_e и I_p в первом полупериоде напряжения возбуждения, амплитуда которого растет с увеличением периода запуска T_s ; мгновенная яркость L возрастает со

временем до определенного уровня гораздо быстрее, чем токи I_e , I_p , что можно объяснить высокой вероятностью возбуждения центров свечения даже при относительно небольших уровнях тока $I_p(t)$; начиная со второго периода напряжения возбуждения при однократном запуске, при любых значениях T_s зависимости $L(t)$ и $I_e(t)$ в пределах погрешности измерений идентичны соответствующим зависимостям для непрерывного режима возбуждения, что свидетельствует о завершении перехода к квазистационарному (непрерывному) режиму в течение первого периода напряжения возбуждения.

Последнее обстоятельство позволило определить начальные условия при расчете характеристик $F_p(t)$, $Q_p(t)$,

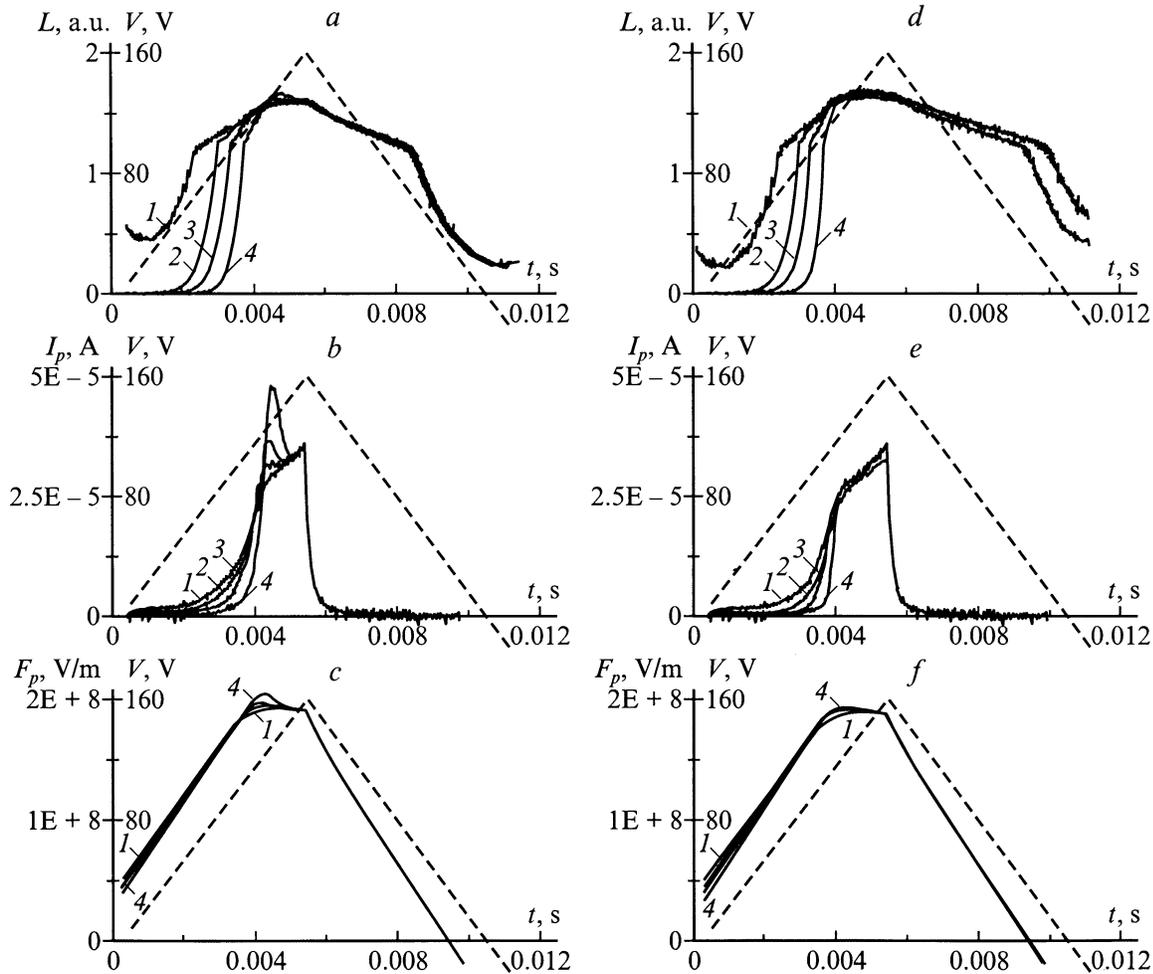


Рис. 2. Зависимости $L(t)$, $I_p(t)$ и $F_p(t)$ при $f = 50$ Hz. 1 — непрерывный режим возбуждения; 2–4 — режим с однократным запуском при T_s 0,5, 5, 100 s соответственно; a, d — $L(t)$; b, e — $I_p(t)$; c, f — $F_p(t)$; a-c — вариант (-Al), d-e — вариант (+Al).

$I_p(F_p)$, $Q_p(F_p)$ по формулам (2)–(12) и значения F_{pt} для режима возбуждения с однократным запуском, т. е. значения остаточного поляризационного заряда Q_{pol} и поля остаточной поляризации F_{pol} в слое люминофора к моменту подачи следующей пачки импульсов напряжения возбуждения. Так как в установившемся режиме возбуждения из-за конденсаторной структуры ТП ЭЛИ заряды, протекающие в разные полупериоды, одинаковы по абсолютной величине, то для определения значения Q_{pol} и соответствующего значения F_{pol} в режиме однократного запуска рассчитывались зависимости $Q_e(t)$ и $F_p(t)$ по формулам (1), (3), (4) с нулевыми начальными условиями, затем приравнивались значения $|Q_e(t_m)|$, соответствующие напряжению V_m в третьем и четвертом полупериодах напряжения возбуждения, и определялось истинное положение зависимостей $Q_e(t)$ и $F_p(t)$ относительно оси абсцисс, а при значении $V(0)$, т. е. для момента запуска, определялись значения $Q_p(t) = Q_{pol}$ из (7) и $F_p(0) = F_{pol}$ для всех величин T_s . Погрешность определения Q_{pol} , F_{pol} при этом составляла $\pm 2\%$.

Как свидетельствуют зависимости $L(t)$, $I_p(t)$ и $F_p(t)$ (рис. 2), отсутствует постоянство поля F_p после начала свечения, что свидетельствует об образовании объемных зарядов в слое люминофора; дополнительный пик тока $I_p(t)$ соответствует максимуму скорости спада $F_p(t)$ (рис. 2, b, c), что полностью согласуется с анализом выражения (12). Дополнительному пику тока I_p соответствует появление аналогичного пика на зависимости $L(t)$, что можно объяснить увеличением вероятности возбуждения центров свечения, пропорциональной плотности тока через слой люминофора [8]. Имеются участки роста токов $I_p(t)$ одновременно со спадом зависимостей $F_p(t)$, что свидетельствует о наличии области ОДС S-типа на зависимостях $I_p(F_p)$, и участок спада тока $I_p(t)$ с одновременным ростом поля $F_p(t)$ при подаче положительной полувольты напряжения возбуждения в первый полупериод на верхний электрод (вариант +Al), что характерно для ОДС N-типа.

Зависимости емкости ТП ЭЛИ C_e от приложенного напряжения, рассчитанные по формуле (13) (рис. 3), также свидетельствуют о существенной асимметрии структуры

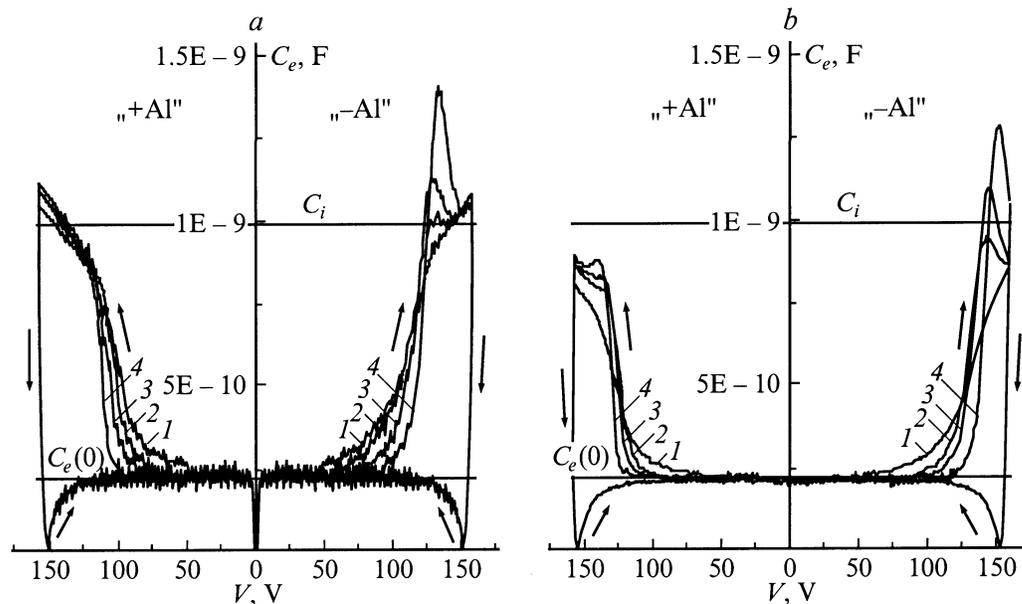


Рис. 3. Зависимости $C_e(V)$ при двух частотах напряжения возбуждения: a — 50, b — 1000 Hz. 1 — непрерывный режим возбуждения; 2–4 — режим возбуждения с однократным запуском при $T_s = 0.5, 5, 100$ s соответственно; $C_e(0)$ — значение емкости ТП ЭЛИ в допороговой области.

ТП ЭЛИ при различных полярностях приложенного напряжения, возрастающей по мере перехода от непрерывного режима возбуждения к режиму однократного запуска с увеличением периода запуска T_s и с увеличением частоты напряжения возбуждения f . Следует отметить, что зависимости $C_e(V)$ для разных полуоволн напряжения возбуждения, подаваемых в первом полупериоде на верхний электрод, совмещены в отличие от [2,3] на одном графике для большей наглядности и приведены для полного полупериода напряжения возбуждения. При этом стрелками показаны изменение $C_e(V)$ при увеличении напряжения $V(t)$ от нуля при $t = 0$ до V_m при $t = t_m$, быстрое уменьшение C_e до нуля в интервале времени от t_m до момента перехода тока I_e через нулевое значение (рис. 1) и последующее увеличение C_e до значения $C_e(0)$ по закону изменения тока I_e , что полностью соответствует пункту 2 объяснения поведения зависимости $C_e(V)$. Как свидетельствует вид зависимостей $C_e(V)$ (рис. 3), на всех исследованных частотах напряжения возбуждения f в активном (послепороговом) режиме работы ТП ЭЛИ в случае подачи отрицательной и положительной полуоволн напряжения на верхний электрод (варианты $\pm Al$) наряду с основным максимумом C_e при $t = t_m$ появляется дополнительный пик C_e , амплитуда которого возрастает с увеличением T_s и f . Однако амплитуда дополнительного пика $C_e(V)$ в варианте (+Al) существенно меньше варианта (-Al), этот пик практически не появляется при $f = 2, 10, 50$ Hz (рис. 3). На этих частотах в варианте (-Al) основной максимум $C_e(V_m)$ и дополнительный пик C_e (при определенных T_s) значительно превышают значение C_i , что свидетельствует, как указывалось выше, не просто

о существенном росте емкости слоя люминофора C_p , а о том, что эта емкость становится отрицательной и $|C_p(t)| > C_i$. На более высоких частотах $f = 200, 500, 1000$ Hz основной максимум $C_e(V_m)$, дополнительные пики $C_e(V)$ в варианте (+Al) для всех значений T_s и дополнительные пики $C_e(V)$ в варианте (-Al) для значений $T_s = 0.1, 0.5, 1$ s не достигают значения C_i и, следовательно, существования участка ОДС S-типа на зависимостях $I_p(F_p)$ для этих вариантов ожидать не следует. В то же время на этих частотах в варианте (-Al) для $T_s = 0.5, 1$ s и варианте (+Al) с $T_s = 1, 5, 20, 100$ s наблюдаются дополнительные пики $C_e(V)$, не достигающие значения C_i , что в соответствии с анализом зависимости $C_e(V)$ (пункт 1) должно свидетельствовать о наличии на ВАХ слоя люминофора участка ОДС N-типа.

Вид зависимостей $Q_p(F_p)$, приведенных для двух периодов напряжения возбуждения в однократном режиме запуска (рис. 4), также свидетельствует об асимметрии структуры ТП ЭЛИ, существовании участков уменьшения поля F_p с одновременным ростом заряда Q_p , участков изменения величины и знака dQ_p/dF_p , о равенстве соответствующих значений поля F_p и заряда Q_p для третьего и четвертого полупериодов напряжения возбуждения, а также о существенном уменьшении перенесенного через слой люминофора заряда Q_p с ростом частоты f . Однако эти характеристики гораздо менее информативны по сравнению с вольт-фарадными характеристиками $C_e(V)$, в частности они не позволяют достоверно определять наличие участка ОДС N-типа на зависимости $I_p(F_p)$.

ВАХ слоя люминофора, приведенные до достижения напряжением $V(t)$ амплитудного значения V_m (рис. 5, 6),

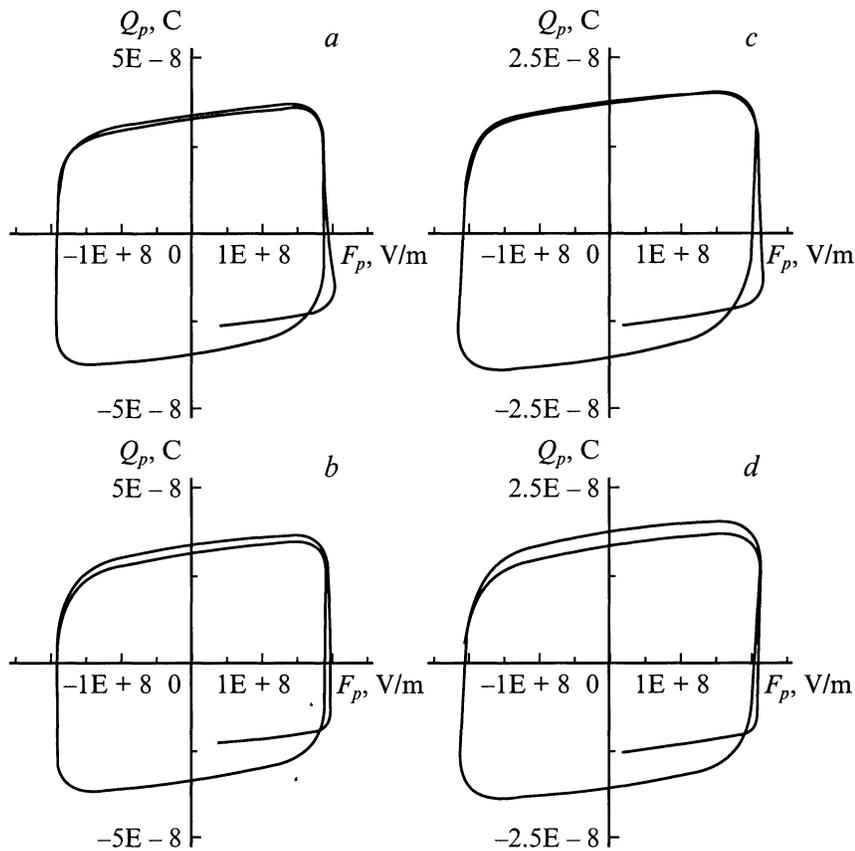


Рис. 4. Зависимости $Q_p(F_p)$ для режима возбуждения с однократным запуском при $T_s = 100$ s. $a, b - f = 50$ Hz; $c, d - f = 1000$ Hz; $a, c -$ вариант $(-Al)$; $b, d -$ вариант $(+Al)$.

полностью подтверждают ранее сделанный вывод о наличии участков ОДС S - и N -типов. Особенностью зависимостей $I_p(F_p)$ (рис. 5, a, c и рис. 6, a, c) в варианте $(-Al)$ является помимо существования "плавного" участка ОДС S -типа наличие участка спада тока I_p при уменьшении поля F_p , появляющегося при всех T_s для частот $f = 2, 10, 50$ Hz и при $T_s \geq 2$ s для частот 200, 500, 1000 Hz и возрастающего с увеличением T_s (рис. 5, a и рис. 6, a). На низких частотах напряжения возбуждения (2, 10, 50 Hz) ток после участка спада вновь возрастает (рис. 5, a), а с увеличением частоты f при том же значении $V_m = 170$ В этот участок роста тока вначале уменьшается и затем исчезает совсем (рис. 6, a). Это соответствует исчезновению основного максимума на зависимости $C_e(V)$ (рис. 3, b). При малых значениях $T_s = 0.1, 0.5$ s на частоте $f = 200, 500, 1000$ Hz на зависимости $I_p(F_p)$ (вариант $-Al$) наблюдается ОДС N -типа (рис. 6, a), переходящее при увеличении $T_s \geq 1$ s в ОДС S -типа. Это также полностью соответствует виду зависимостей $C_e(V)$ (рис. 3, b). В варианте $(+Al)$ на зависимости $I_p(F_p)$ наблюдается участок ОДС N -типа (рис. 5, c и рис. 6, c), величина которого возрастает с увеличением T_s и частоты f . Этот участок затем переходит на низких частотах $f = 2, 10, 50$ Hz (рис. 5, c) в область ОДС S -типа, которая исчезает при увеличении

частоты (рис. 6, c). Значение T_s , при котором появляется N -участок, уменьшается с ростом f от $T_s = 50$ s при $f = 10$ Hz до 5 s при $f = 1000$ Hz.

Для непрерывного режима возбуждения на низких частотах $f = 2, 10, 50$ Hz S -участок имеется для обоих вариантов $(\pm Al)$. Указанные формы зависимостей $I_p(F_p)$ также полностью соответствуют виду зависимостей $C_e(V)$ (рис. 3, a, b). При этом зависимости $I_p(F_p)$ (рис. 5) для однократного режима возбуждения при увеличении T_s сдвигаются в сторону больших значений F_p по отношению к непрерывному режиму возбуждения. На высоких частотах $f = 200, 500, 1000$ Hz с ростом T_s зависимости $I_p(F_p)$ (рис. 6) для однократного режима возбуждения также сдвигаются в сторону больших значений F_p , однако зависимости $I_p(F_p)$ для непрерывного режима возбуждения не имеют S - или N -участков (рис. 3, a, b), и рост тока I_p с увеличением F_p более слабый по сравнению с однократным режимом возбуждения.

Общими особенностями зависимостей $I_p(F_p)$ (рис. 5, 6) для всех частот f являются: более высокие значения максимальных токов I_p для варианта $(-Al)$ по сравнению с вариантом $(+Al)$ в режиме однократного запуска, что связано с появлением дополнительного пика тока; смещение характеристик $I_p(F_p)$ в сторону

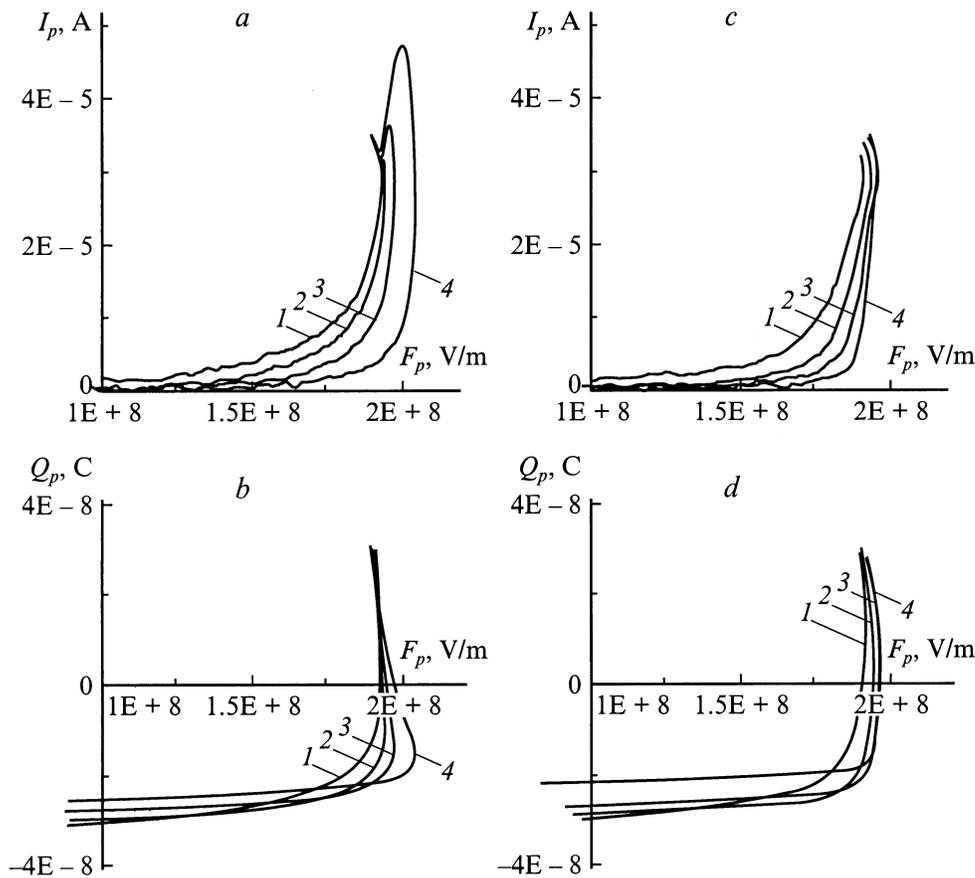


Рис. 5. Зависимости $I_p(F_p)$ (a, c), $Q_p(F_p)$ (b, d) для частоты $f = 50$ Hz. 1–4 — то же, что и на рис. 3; a, b — вариант (–Al); c, d — вариант (+Al).

больших значений среднего поля F_p для варианта (–Al); в непрерывном режиме возбуждения асимметрия значений I_p и F_p для вариантов (\pm Al) существенно ослабевает, что вызвано отсутствием дополнительного пика тока I_p ; с ростом частоты f возрастает ток I_p и поле F_p для тех же режимов возбуждения, что обусловлено увеличением $dV(t)/dt$ (1), (2), (12).

Поскольку появление и увеличение дополнительных пиков тока на зависимостях $I_p(t)$ и связанных с ними участков ОДС S- и N-типов обусловлено временем задержки T_s между однократными запусками импульсов напряжения возбуждения, то были экспериментально исследованы зависимости остаточного поляризационного заряда Q_{pol} и поля F_{pol} , а также зависимости порогового поля F_{pt} (9), (10) и поля F_{pn} , соответствующего началу участков ОДС S- и N-типов (для $f = 1000$ Hz) на зависимостях $I_p(F_p)$ (рис. 5, 6), от T_s . Значения Q_{pol} и F_{pol} находились в соответствии с описанным выше определением начальных условий для характеристик $F_p(t)$, $Q_p(t)$, $I_p(F_p)$, $Q_p(F_p)$, значения поля F_{pt} отсчитывались по превышению уровня фоновых шумов зависимостями $L(t)$ и $I_p(t)$ (рис. 2) на два уровня квантования амплитуды L или I_p при общем числе уровней квантования 100–200. При этом погрешность определения F_{pt} составляла $\pm 3\%$.

В итоге для всех исследованных частот f зависимости $F_{pol}(T_s)$, $F_{pt}(T_s)$ и $F_{pn}(T_s)$ достаточно хорошо аппроксимировались выражениями вида

$$F = A \left[1 - \exp\left(-\frac{T_s}{\tau_A}\right) \right] + B \left[1 - \exp\left(-\frac{T_s}{\tau_B}\right) \right] + C, \quad (14)$$

где A, B для функции $F_{pol}(T_s)$ имели отрицательное значение, а для функций $F_{pt}(T_s)$ и $F_{pn}(T_s)$ — положительное, значения C для всех функций были положительны.

Для зависимости $F_{pol}(T_s)$ для разных образцов ТП ЭЛИ с ростом частоты f от 10 до 1000 Hz $|A|$ уменьшалось от $\sim 7.3 \cdot 10^6$ до $\sim 1.6 \cdot 10^6$ V/m, значения C уменьшались от $5.5 \cdot 10^7$ до $2.6 \cdot 10^7$ V/m для варианта (–Al) и до $2.4 \cdot 10^7$ V/m для варианта (+Al), $|B| = (6.8 \pm 3) \cdot 10^6$ V/m. Постоянные времени составляли: $\tau_A \approx 0.2-3$ s, $\tau_B \approx 32 \pm 7$ s. Для зависимости $F_{pt}(T_s)$ значения A, B, C не зависели от частоты f и составляли $A = (3.4 \pm 0.6) \cdot 10^7$ V/m, $B = (1.6 \pm 0.4) \cdot 10^7$ V/m, $C = (9.3 \pm 0.6) \cdot 10^7$ V/m, а $\tau_A \approx 0.4-4$ s, $\tau_B \approx 30-100$ s. Для зависимостей $F_{pn}(T_s)$ значения A, C слабо возрастали с ростом частоты f от 10 до 1000 Hz: A — от $\sim 3.1 \cdot 10^6$ до $4.5 \cdot 10^6$ V/m, C — от $1.91 \cdot 10^8$ до $2.1 \cdot 10^8$ V/m при (–Al) и от $1.87 \cdot 10^8$ V/m при $f = 10$ Hz до $1.91 \cdot 10^8$ V/m при $f = 50$ Hz (вариант +Al), значения B

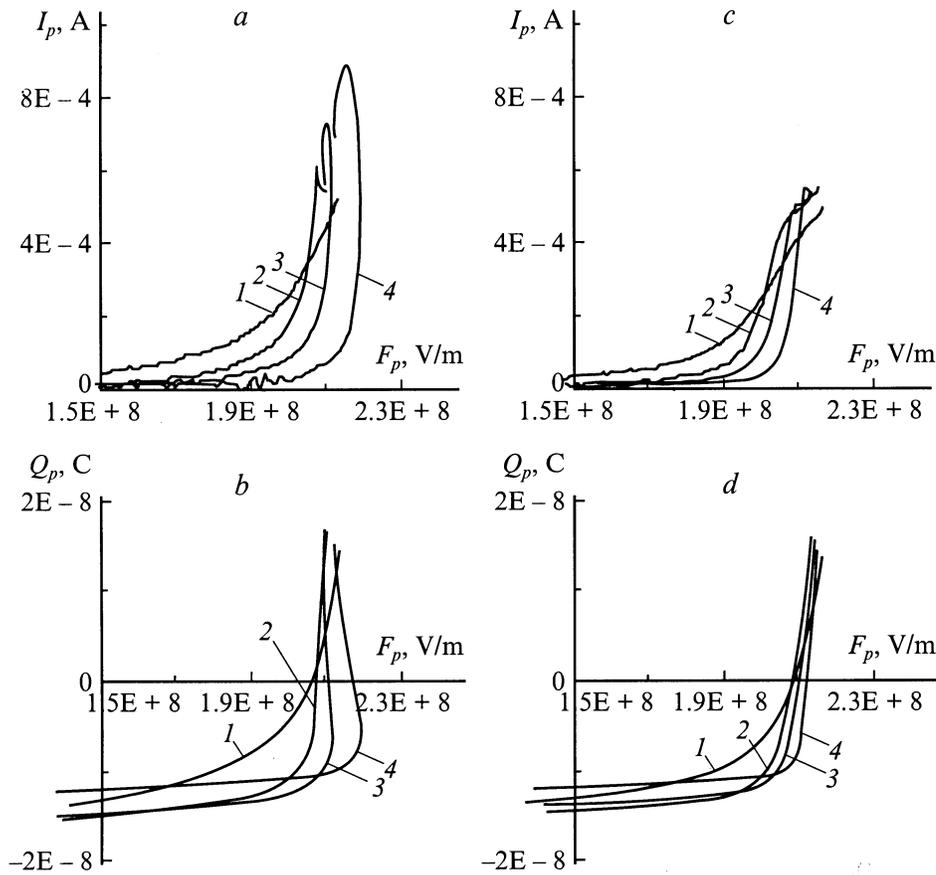


Рис. 6. Зависимости $I_p(F_p)$ (a, c), $Q_p(F_p)$ (b, d) при $f = 1000$ Hz. 1–4 — то же, что и на рис. 3.

для варианта $(-Al)$ составляли $(9.5 \pm 3) \cdot 10^6$ V/m, для варианта $(+Al)$ — $(2 \pm 0.35) \cdot 10^6$ V/m, а значения $\tau_A \approx 0.7-4$ s, $\tau_B \approx 35-110$ s.

Таким образом, указанные зависимости характеризуются наличием двух экспоненциальных участков спада зависимости $F_{pol}(T_s)$ и роста зависимостей $F_{pt}(T_s)$ и $F_{pn}(T_s)$ с $\tau_A \sim 1$ s и $\tau_B \sim 30-100$ s. Разброс значений τ_A , τ_B , A, B, C вызван небольшим количеством значений T_s . Определение времени деполаризации состояний границы раздела люминофор–диэлектрик, выполненное путем увеличения T_s до 60 min, свидетельствует о продолжающемся росте дополнительных пиков тока I_e и мгновенной яркости L (рис. 1, a, 2, a, b) по закону $1 - \exp(-T_s/\tau_i)$ с $\tau_i = 40$ min, что соответствует данным [6]. Так как $\tau_i \gg \tau_A, \tau_B$, то влиянием изменения поля $F_{pi}(T_s)$ на исследуемые характеристики в соответствии с (2), (12) можно пренебречь.

Прямым подтверждением справедливости формул (2), (8)–(10) являются зависимости F_{pt} и F_{pn} от остаточного поля F_{pol} (рис. 7). Как следует из рис. 7, поле F_{pn} в зависимости, близкой к линейной с учетом погрешности измерений и расчетов, спадает с ростом F_{pol} , причем для варианта $(+Al)$ значения поля F_{pn} всегда меньше (рис. 5, 6) и зависимость F_{pn} от F_{pol} более слабая. При одинаковых T_s поле F_{pn} также возрастает с ростом f , что

обусловлено уменьшением абсолютных значений F_{pol} с ростом f . При этом зависимость $F_{pn}(F_{pol})$ с ростом f усиливается.

Зависимости $F_{pt}(F_{pol})$ ведут себя подобно зависимостям $F_{pn}(F_{pol})$ с той лишь разницей, что F_{pt} гораздо сильнее возрастает с уменьшением F_{pol} , причем скорость роста возрастает с увеличением f , а абсолютные значения F_{pt} слабо зависят от f при тех же значениях T_s .

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Используемая технология получения люминофора приводит к появлению дефицита цинка аналогично послойной атомной эпитаксии [2,3] у нижней границы раздела люминофор–диэлектрик, появлению соответствующих дефектов структуры (вакансии цинка, серы, цинк в междоузлии и т.п.), различных комплексов и обусловленных ими мелких и глубоких центров. При этом ввиду поликристалличности слоя ZnS более вероятным следует признать неравномерное распределение концентрации глубоких центров по толщине слоя люминофора, в частности, концентрация вакансий цинка V_{Zn} , по-видимому, уменьшается от нижней границы раздела к верхней, а концентрация, например, вакансий серы V_S , наоборот, возрастает. Важная роль вакансий цинка V_{Zn} в формировании объемного заряда в слое ZnS подтверждена рядом экспериментальных данных, в частности на-

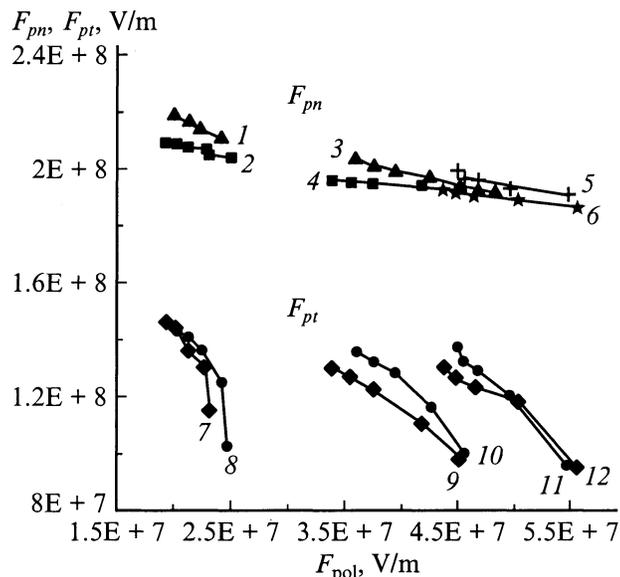


Рис. 7. Зависимость $F_{ps}(F_{pol})$ (1–6), $F_{pt}(F_{pol})$ (7–12). f , Hz: 1, 2, 7, 8 — 1000; 3, 4, 9, 10 — 50; 5, 6, 11, 12 — 10. Вариант (–Al) — 1, 3, 5, 8, 10, 12; вариант (+Al) — 2, 4, 6, 7, 9, 11.

блюдением голубой полосы люминесценции [5,11]. Это соответствует энергетическому положению глубоких донорных центров, образованных вакансиями цинка V_{Zn}^- (0.5–1.25 eV) выше потолка валентной зоны E_v или V_{Zn}^{2-} (1.5–1.9 eV) выше E_v [12,13]. Вакансии серы могут иметь энергетическое положение V_S^0 — 0.2–1.6 eV ниже дна зоны проводимости E_c , V_S^+ — 0.6–2.0 eV ниже E_c [12,14] и являются глубокими акцепторными центрами. В сильном электрическом поле происходит ионизация и перезарядка этих центров с образованием областей объемных зарядов у анода и катода, причем среднее поле в слое люминофора F_p образуется суперпозицией растущего внешнего поля, растущего и противоположно ему направленного поля зарядов состояний границ раздела люминофор–диэлектрик F_{pi} и полей объемных зарядов у катода F_{pc} и анода F_{pa} .

В непрерывном режиме работы в варианте (–Al) после туннелирования носителей с состояний границы раздела и достижения порогового поля начала ионизации центров свечения Mn^{2+} (о чем свидетельствует начало роста мгновенной яркости (рис. 1, 2)) начинается ионизация глубоких донорных центров V_{Zn} у анода [3], энергия ионизации которых больше энергии возбуждения центров Mn^{2+} , составляющей ~ 2.4 eV. В результате этого растет ток I_p и уменьшается среднее поле в слое люминофора F_p , так как поле объемного заряда ионизированных вакансий V_{Zn} направлено против внешнего поля. В итоге на низких частотах $f \leq 50$ Hz на ВАХ появляется участок ОДС S-типа. На высоких частотах $f \geq 200$ Hz заряд Q_p , перенесенный через слой люминофора, а следовательно, количество ионизированных центров и величины полей объемных зарядов уменьшены

по сравнению с низкими частотами, в связи с чем для достижения соответствующих участков на ВАХ требуются более высокие внешние поля. Поэтому участок ОДС S-типа на ВАХ отсутствует (рис. 6, a).

В непрерывном режиме в варианте (+Al) у катода (нижней границы раздела) имеется дополнительное поле объемного заряда ионизированных в предыдущем цикле донорных центров V_{Zn} , что стимулирует туннельную эмиссию с состояний границы раздела, ток которой максимален в непрерывном режиме (рис. 5, c; 6, c). При возрастании внешнего поля и поля F_{pc} в прикатодной области начинается ионизация (или, что более вероятно, туннельная эмиссия дырок в валентную зону) акцепторных центров V_S , что вызывает уменьшение поля F_{pc} , уменьшение скорости нарастания тока туннельной эмиссии и тока I_p с ростом поля F_p , которое растет с увеличением частоты f (рис. 5, c; 6, c). При дальнейшем увеличении внешнего поля происходит ионизация вакансий V_{Zn} у анода и на низких частотах $f \leq 50$ Hz появляется участок ОДС S-типа (рис. 5, c). На высоких частотах $f \geq 200$ Hz, как указывалось выше, поле у анода не достигает поля ионизации вакансий цинка V_{Zn} и участок ОДС S-типа отсутствует (рис. 6, c). В ранее рассмотренном варианте (–Al) поле ионизированных в предыдущем полупериоде напряжения возбуждения при (+Al) акцепторных центров V_S усиливает поле у анода F_{pa} , что способствует первоначальной ионизации вакансий цинка V_{Zn} на низких частотах $f \leq 50$ Hz.

В режиме однократного запуска после снятия внешнего поля глубокие центры восстанавливают с ростом T_s первоначальное зарядовое состояние, причем донорные, по-видимому, с $\tau_A \sim 1$ s, в том числе за счет туннелирования дырок с данных центров в валентную зону в поле остаточной поляризации и объемного заряда у нижней границы раздела, что соответствует [5], а акцепторные — с $\tau_B \geq 30$ s, в том числе за счет туннелирования электронов с этих центров в зону проводимости. При этом в варианте (+Al) с уменьшением поля объемного заряда ионизированных донорных центров V_{Zn} у катода уменьшается ток туннельной эмиссии. При возрастании внешнего поля растет поле F_{pc} , начинается перезарядка акцепторных центров, что приводит при определенных T_s к уменьшению поля F_{pc} , падению тока туннельной эмиссии, тока I_p , т. е. к образованию участка ОДС N-типа (рис. 5, c; 6, c). При дальнейшем повышении внешнего поля на низких частотах поле у анода достигает поля ионизации донорных центров V_{Zn} и появляется участок ОДС S-типа (рис. 5, c). В варианте (–Al) с ростом T_s уменьшаются поля ионизированных донорных центров V_{Zn} у катода и акцепторных центров V_S у анода, что приводит к уменьшению тока туннельной эмиссии и тока I_p (рис. 5, a; 6, a). С ростом внешнего поля вначале происходит ионизация донорных центров V_{Zn} у анода ток I_p резко возрастает, среднее поле F_p падает, появляется участок ОДС S-типа, затем начинается ионизация акцепторных центров V_S у катода, что приводит к падению тока

туннельной эмиссии и тока I_p . При дальнейшем возрастании внешнего поля на низких частотах ток I_p вновь возрастает при падении поля F_p за счет продолжающейся ионизации донорных центров у анода и расширения области объемного заряда V_{Zn} . На высоких частотах $f \geq 200$ Hz при малых $T_s \leq 1$ s, пока не восстановилось исходное зарядовое состояние части донорных центров V_{Zn} и связанное с ним поле усиливает поле у катода F_{pc} , сначала происходит ионизация акцепторных центров V_S у катода, и на ВАХ появляется ОДС N -типа (рис. 6, а). При больших T_s поле объемного заряда донорных центров V_{Zn} у катода падает, ионизации акцепторных центров не происходит и на ВАХ наблюдается только участок ОДС S -типа с последующим спадом тока (рис. 6, а). При этом участок последующего роста тока I_p не достигается ввиду недостаточности величины внешнего поля.

Необходимо подчеркнуть, что в непрерывном режиме возбуждения из-за смены направления внешнего поля в отличие от паузы между импульсами напряжения возбуждения в режиме однократного запуска с $V(t) = 0$ рост тока туннельной эмиссии, тока I_p и мгновенной яркости L начинается при меньших значениях среднего поля F_p (рис. 1; 2; 5, а, с; 6, а, с).

Следует отметить, что увеличение мгновенной яркости свечения при появлении дополнительных пиков тока I_p (рис. 1, 2), обусловленных образованием объемных зарядов, указывает на возможность повышения яркости свечения ТП ЭЛИ за счет использования технологии изготовления ТП ЭЛИ, направленных на повышение концентрации вакансий цинка, и специальных режимов возбуждения.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что работа ТП ЭЛИ в активном режиме проходит в условиях ионизации и перезарядки двух типов глубоких центров: донорных на основе V_{Zn} и акцепторных на основе V_S , которые образуют объемные заряды в прианодной и прикатодной областях слоя люминофора. Неравномерное распределение центров и легирующей примеси по толщине слоя обуславливает асимметрию электрических и световых характеристик ТП ЭЛИ при разных полярностях напряжения возбуждения, в том числе появление участков ОДС S - и N -типа на ВАХ при определенных условиях возбуждения.

Список литературы

- [1] *Abu-Dayah A., Kobayashi S., Wager J.F.* // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62. N 7. P. 744–746.
- [2] *Abu-Dayah A., Wager J.F., Kobayashi S.* // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. N 9. P. 5575–5581.
- [3] *Abu-Dayah A., Wager J.F.* // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 75. N 7. P. 3593–3598.
- [4] *Singh V.P., Krishna S.* // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 70. N 3. P. 1811–1819.
- [5] *Neyts K.A., Corlatan D., De Visschere P. et al.* // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 75. N 10. P. 5339–5346.
- [6] *Bringuier E.* // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66. N 3. P. 1314–1325.
- [7] *Bringuier E.* // Phil. Mag. B. 1997. Vol. 75. N 2. P. 209–228.
- [8] *Гурин Н.Т., Сабитов О.Ю.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 5. С. 65–73.
- [9] *Гаряинов С.А., Абезгауз И.Д.* Полупроводниковые приборы с отрицательным сопротивлением. М.: Энергия, 1970. 252 с.
- [10] *Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю. и др.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 4. С. 12–18.
- [11] *Yang K.-W.C., Owen S.J.T.* // IEEE Trans. Electron. Dev. 1983. Vol. ED-30. N 5. P. 452–459.
- [12] *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов / Под ред. О.М. Полторака. М.: Мир, 1969. 654 с.
- [13] *Joseph J.D., Neville R.C.* // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 48. N 5. 1941–1945.
- [14] *Морозова И.К., Кузнецов В.А.* Сульфид цинка: получение и свойства. М.: Наука, 1987. 200 с.