

Туннелирование и ударная ионизация в тонкопленочных электролюминесцентных структурах на основе ZnS:Mn

© Н.Т. Гурин[¶], А.М. Афанасьев, О.Ю. Сабитов, Д.В. Рябов

Ульяновский государственный университет,
432970 Ульяновск, Россия

(Получена 23 июня 2005 г. Принята к печати 12 декабря 2005 г.)

Выполнен анализ погрешностей определения глубины уровней поверхностных состояний катодной границы раздела диэлектрик–люминофор, ширины потенциального барьера и вероятности туннелирования электронов с поверхностных состояний при численном моделировании экспериментальных зависимостей тока, протекающего через слой люминофора, от времени. Получены зависимости указанных параметров от времени для полного цикла работы электролюминесцентных излучателей, установлено влияние на них частоты и амплитуды импульсов напряжения возбуждения, а также засветки излучателей в синей области спектра во время паузы между импульсами. Определены зависимости от времени коэффициента умножения и числа ионизаций, приходящихся на один электрон в области ударной ионизации. Оценена максимальная величина коэффициента ударной ионизации, составляющая $\geq 2.6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.

PACS: 78.60.Fi, 78.66.Nf

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 лавинным размножением носителей из-за ударной ионизации собственных дефектов структуры и примесей с одновременным ударным возбуждением центров свечения Mn^{2+} [1,2]. Точное описание процесса туннелирования электронов с ПС и параметров потенциального барьера на указанной границе раздела до настоящего времени отсутствует. В [1] на основе моделирования зависимости скорости туннельной эмиссии от поля определено, что ПС могут быть локализованы в области энергий 0.6–0.9 эВ ниже дна зоны проводимости. В [3] показано, что пороговое напряжение ТП ЭЛИ определяется полевой ионизацией глубоких ловушек с энергией 1–1.2 эВ, находящихся вблизи границы раздела диэлектрик–люминофор. Авторами [4] при моделировании гистерезиса вольт-яркостной характеристики ТП ЭЛИ предполагалось равномерное распределение плотности ПС в диапазоне E_t от 0 до 2 эВ с заполнением их до уровня Ферми в равновесном состоянии. Известные результаты моделирования данного процесса [5,6], полученные без учета умножения электронов в слое люминофора и в предположении дискретного уровня ПС с энергией $E_t = 0.8$ эВ ниже дна зоны проводимости ZnS:Mn, качественно согласуются с экспериментальными данными. Автором [7] также из качественного совпадения результатов моделирования с экспериментальными зависимостями тока и напряжения от времени, действующими в ТП ЭЛИ при возбуждении ТП ЭЛИ синусоидальным напряжением, определена глубина залегания ПС $E_t = 1.05$ эВ с возможным

разбросом от 0.9 до 1.2 эВ. В [8] при оценке величины электрического поля в ТП ЭЛИ в предположении туннелирования электронов с дискретных ПС плотностью $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ получена глубина ПС 1.1 и 1.5 эВ при поле у катода в слое люминофора 1.5 и 2.2 МВ/см соответственно.

Ранее нами в результате моделирования экспериментальных зависимостей тока от времени, протекающего через слой люминофора, на начальном участке роста тока при частоте следования импульсов напряжения возбуждения 20 Гц было показано, что глубина уровней ПС изменяется в процессе роста поля от –0.6 до 1.3 эВ, вероятность туннелирования от 10–15 до 300–400 с^{-1} , ширина потенциального барьера от ~ 9 до 5.7 нм [9].

Цель данной работы — анализ погрешностей определения основных характеристик и параметров, описывающих процессы туннелирования электронов и ударной ионизации в ТП ЭЛИ, при таком моделировании, распространение результатов моделирования на полный цикл изменения тока через слой люминофора в течение одного полупериода напряжения возбуждения, рассмотрение влияния на этот процесс амплитуды и частоты напряжения возбуждения, а также засветки ТП ЭЛИ в синей области спектра в паузе между импульсами напряжения возбуждения.

Для определения указанных характеристик и параметров используем аналогично [9] зависимость тока, протекающего через слой люминофора, от времени $I_p(t)$. Ввиду емкостного характера сопротивления ТП ЭЛИ величина этого тока определяется, с одной стороны, внешними факторами — скоростью нарастания напряжения возбуждения $U(t)$, т.е. его формой, и „геометрическими“ значениями емкостей диэлектрических слоев C_i и слоя люминофора C_p , а с другой стороны, внутренними факторами — скоростью изменения среднего поля в слое люминофора $F_p(t)$ [10,11] и характеристиками потенциального барьера на катодной границе раздела

[¶] E-mail: gurinnt@sv.ulsu.ru

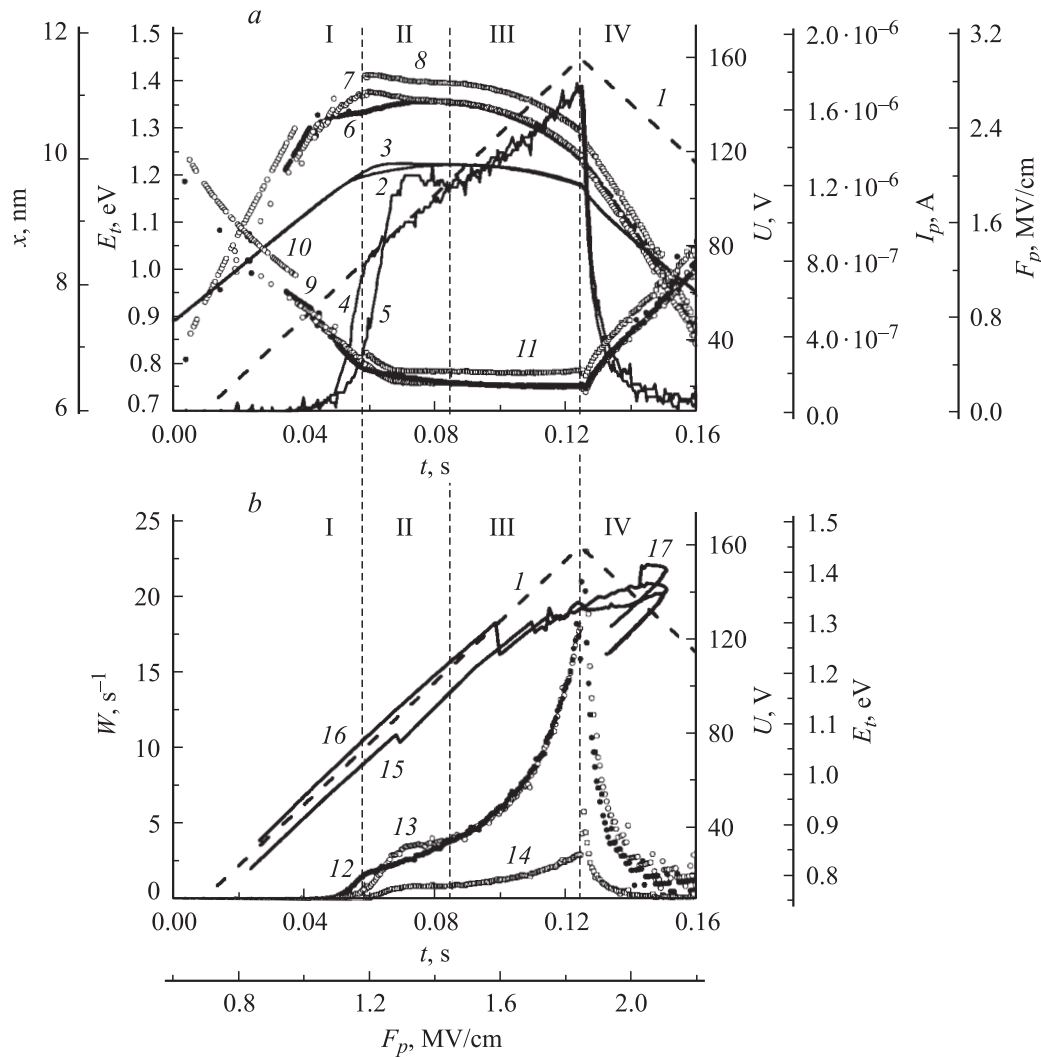


Рис. 1. Образец 1. $f = 2$ Гц, $T_s = 100$ с. Зависимости *a, b*: 1 — $U(t)$; *a*: 2, 3 — $F_p(t)$; 4, 5 — $I_p(t)$, 6–8 — $E_t(t)$; 9–11 — $x_t(t)$; *b*: 12–14 — $W(t)$; 15–17 — $E_t(F_p)$; 2, 4, 6, 9, 12, 15 — вариант +Al; 3, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 14, 16 — вариант –Al; 6, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16 — $M = 1.5$ на участках II, III, IV; 8, 11, 14, 17 — $M = 4$. Участки I, II, III обозначены для варианта –Al.

диэлектрик–люминофор [9]:

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

где $I_e(t)$ — полный ток, протекающий через ИП ЭЛИ, d_p — толщина слоя люминофора.

При этом зависимость среднего поля в слое люминофора от времени $F_p(t)$ имеет вид [10,11]

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

$F_{pol}(t)$ — поле, включающее в себя квазистационарное поле остаточной поляризации диэлектрических слоев

ТП ЭЛИ, возникающее после первого включения ТП ЭЛИ и остающееся фактически постоянным до следующего включения, а также поле, обусловленное объемными зарядами в слое люминофора, возникающими из-за ударной ионизации собственных дефектов структуры люминофора и примесей и из-за захвата носителей заряда глубокими центрами.

Из (2) следует, что скорость изменения поля $dF(t)/dt$ зависит в свою очередь как от тока $I_e(t)$, протекающего через ТП ЭЛИ, так и от скорости изменения поля $F_{pol}(t)$, т.е. скорости возникновения и изменения объемных зарядов в слое люминофора. Таким образом, ток $I_p(t)$ определяется не только параметрами напряжения возбуждения, значениями емкостей слоев структуры, но и является продуктом обратных связей ток–объемные заряды–поля объемных зарядов–ток.

Как ранее нами было показано [10,11], начальный участок быстрого роста $I_p(t)$ (участок I на рис. 1–4) при возбуждении ТП ЭЛИ линейно нарастающим напря-

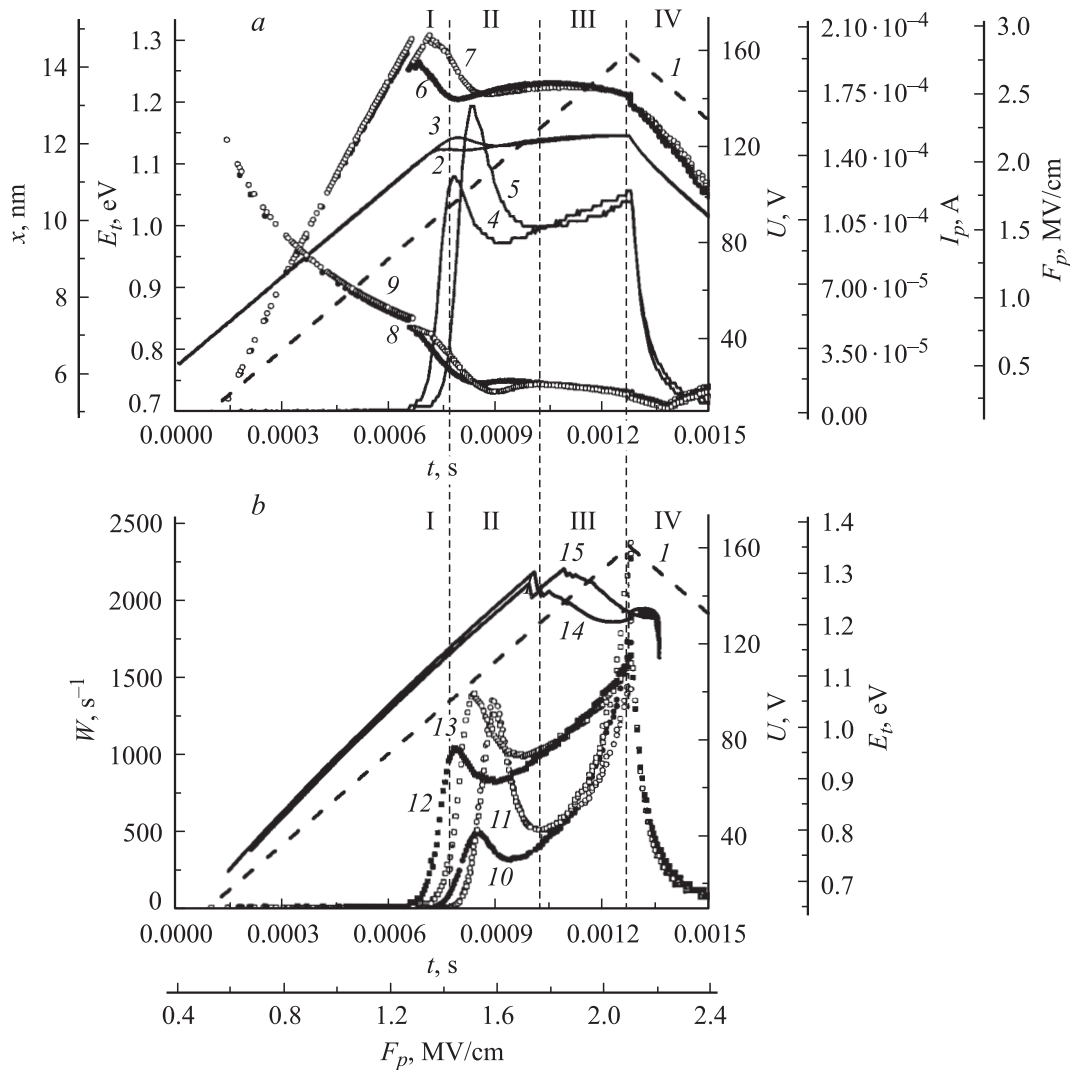


Рис. 2. Образец 1. $f = 200$ Гц, $T_s = 100$ с. Зависимости *a, b*: 1 — $U(t)$; *a*: 2, 3 — $F_p(t)$, 4, 5 — $I_p(t)$, 6, 7 — $E_p(t)$, 8, 9 — $x_i(t)$; *b*: 10, 11 — $W(t)$ по формуле (4), 12, 13 — $W(t)$ по формуле (20); 14, 15 — $E_p(F_p)$; 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 — вариант +Al; 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 — вариант -Al; $M = 1.5$ на участках II, III, IV. Участки I, II, III обозначены для варианта -Al.

жением является экспоненциальным. При этом участки II, III соответствуют „медленному“ нарастанию зависимости $I_p(t)$ с границей между ними, соответствующей точке прохождения минимальной скорости нарастания или точке максимального спада тока $I_p(t)$, а участок IV соответствует спаду зависимости $I_p(t)$. Зависимость $F_p(t)$ в первом полупериоде напряжения возбуждения на участке I практически линейна, в связи с тем, что величина $Q_e(t)/C_i$ не превышает 1–3 В на границе участков I и II, что значительно меньше значения напряжения $U(t)$ на этой границе ~ 75 –135 В (рис. 1–4). Это свидетельствует также об отсутствии заметного объемного заряда, ударной ионизации в слое люминофора и однородном распределении поля в данном слое. С учетом того что на ПС в исходном состоянии электроны связаны, по-видимому, с нейтральными центрами [9], а также с учетом значительного превышения падения напряжения на слое люминофора 45–120 В над величиной E_g/q , где E_g — ширина запре-

щенной зоны ZnS:Mn (3.7 эВ), q — заряд электрона, можно считать, что такое же поле $F_p(t)$ действует в области потенциального барьера на катодной границе раздела диэлектрик–люминофор на этом участке I. На участках II, III, IV зависимостей $I_p(t)$, $F_p(t)$ (рис. 1) поле в слое люминофора становится неоднородным из-за образования объемного заряда вследствие ударной ионизации собственных дефектов и примесей в слое люминофора и возможного захвата носителей заряда глубокими центрами [10,11], и поле в прикатодной области слоя люминофора $F_{pc}(t)$ не совпадает с полем $F_p(t)$.

Фактически в слое люминофора ТП ЭЛИ в общем случае имеется две последовательно включенные области генерации носителей: область туннелирования электронов с ПС и область лавинного размножения этих электронов в слое люминофора за счет ударной ионизации глубоких центров, обусловленных собственными дефектами структуры.

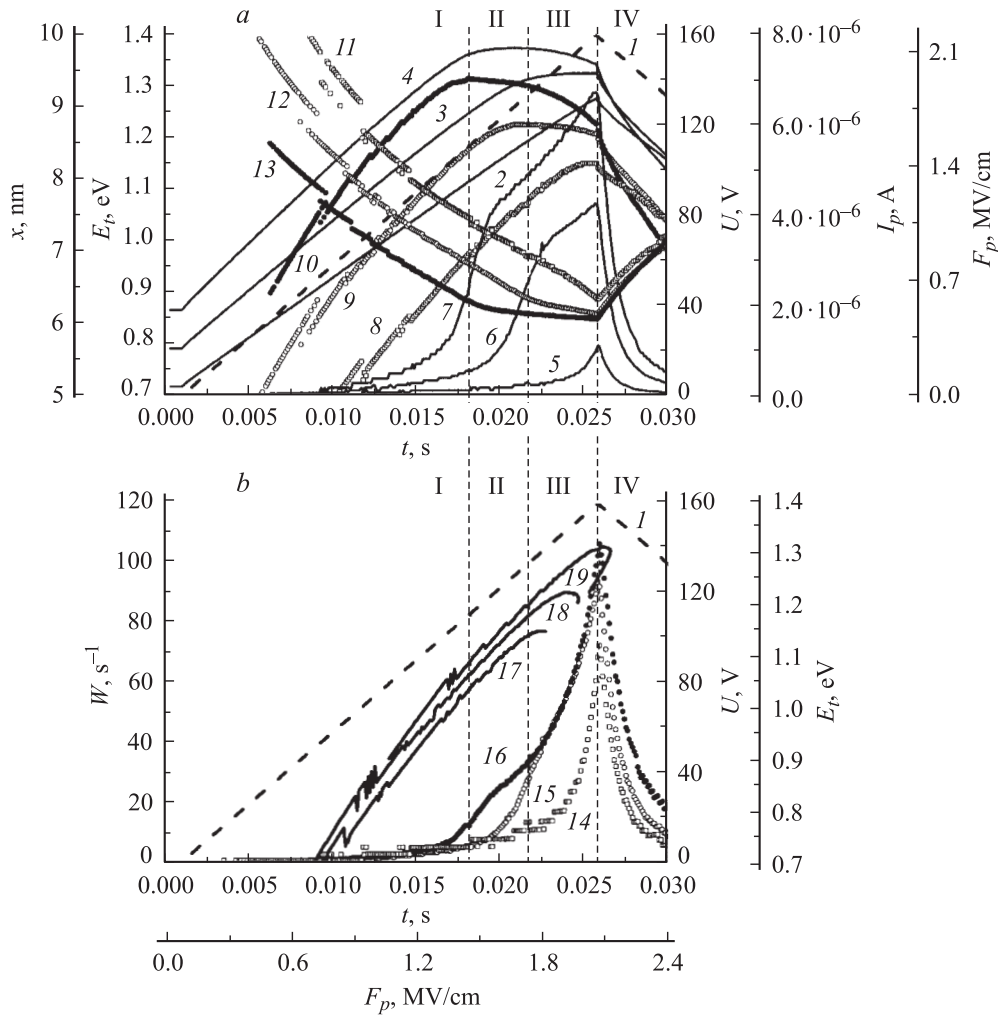


Рис. 3. Образец 1. Вариант $-Al$, $f = 10$ Гц, $T_s = 1$ с. Зависимости a, b : 1 — $U(t)$; a : 2–4 — $F_p(t)$, 5–7 — $I_p(t)$, 8–10 — $E_t(t)$, 11–13 — $x_i(t)$; b : 14–16 — $W(t)$ по формуле (4), 17–19 — $E_t(F_p)$; 2, 5, 8, 11, 14, 17 — $U_m = 120$ В, $M = 1$ на участках I–IV; 3, 6, 9, 12, 15, 18 — $U_m = 140$ В, $M = 1.3$ на участках II, III, IV. 4, 7, 10, 13, 16, 19 — $U_m = 160$ В, $M = 1.5$ на участках II, III, IV. Участки I, II, III обозначены для $U_m = 160$ В.

Ток электронов, входящий в область ударной ионизации, т.е. туннельный ток электронов с ПС катодной границы раздела диэлектрик–люминофор, в общем случае с учетом [9] равен

$$I_{p0}(t) = W(t) \left[Q_{ss} - \frac{Q_p(t)}{M(t)} \right], \quad (3)$$

где $W(t)$ — вероятность туннелирования электронов в единицу времени (скорость генерации) определим аналогично [9] с помощью оправдавшей себя применительно к излучателям на основе ZnS [6,12] формулой

$$W(t) = \frac{qF_{pc}(t)}{2\sqrt{2m^*E_t(t)}} \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m^*}E_t^{3/2}(t)}{3q\hbar F_{pc}(t)} \right], \quad (4)$$

$$Q_p(t) = \int_0^t I_p(t) dt = C_i U(t) - (C_i + C_p) d_p F_p(t) \quad (5)$$

— заряд, протекающий через слой люминофора, Q_{ss} — количество запасенного заряда на ПС, m^* — эф-

фективная масса электрона, \hbar — постоянная Планка, $M(t) = n_p(t)/n_{p0}(t)$ — коэффициент умножения электронов, n_{p0} и $n_p(t)$ — количество электронов, вошедших в область ударной ионизации и вышедших из этой области соответственно.

При этом ток электронов, выходящий из области ударной ионизации, т.е. ток, прошедший через слой люминофора, $I_p(t)$ зависит от $I_{p0}(t)$ и $M(t)$. Однако, в связи с тем, что в исследуемых образцах ТП ЭЛИ значения M , как свидетельствуют данные [13], не превышают 1.4–1.6 и поле $F_p(t)$ относительно слабо изменяется на участках II, III (рис. 1, $a-4, a$), а также в соответствии с [9] и в связи со слабым влиянием, как далее будет показано, значительных отклонений величины M на точность определения зависимостей $E_t(t)$, можно принять

$$I_p(t) \approx M(t)I_{p0}(t) = W(t) [M(t)Q_{ss} - Q_p(t)]. \quad (6)$$

При этом время дрейфа электронов через слой люминофора при толщине этого слоя ~ 0.5 мкм и дрейфовой скорости $\sim 10^7$ см/с [12] составляет $\sim 5 \cdot 10^{-12}$ с,

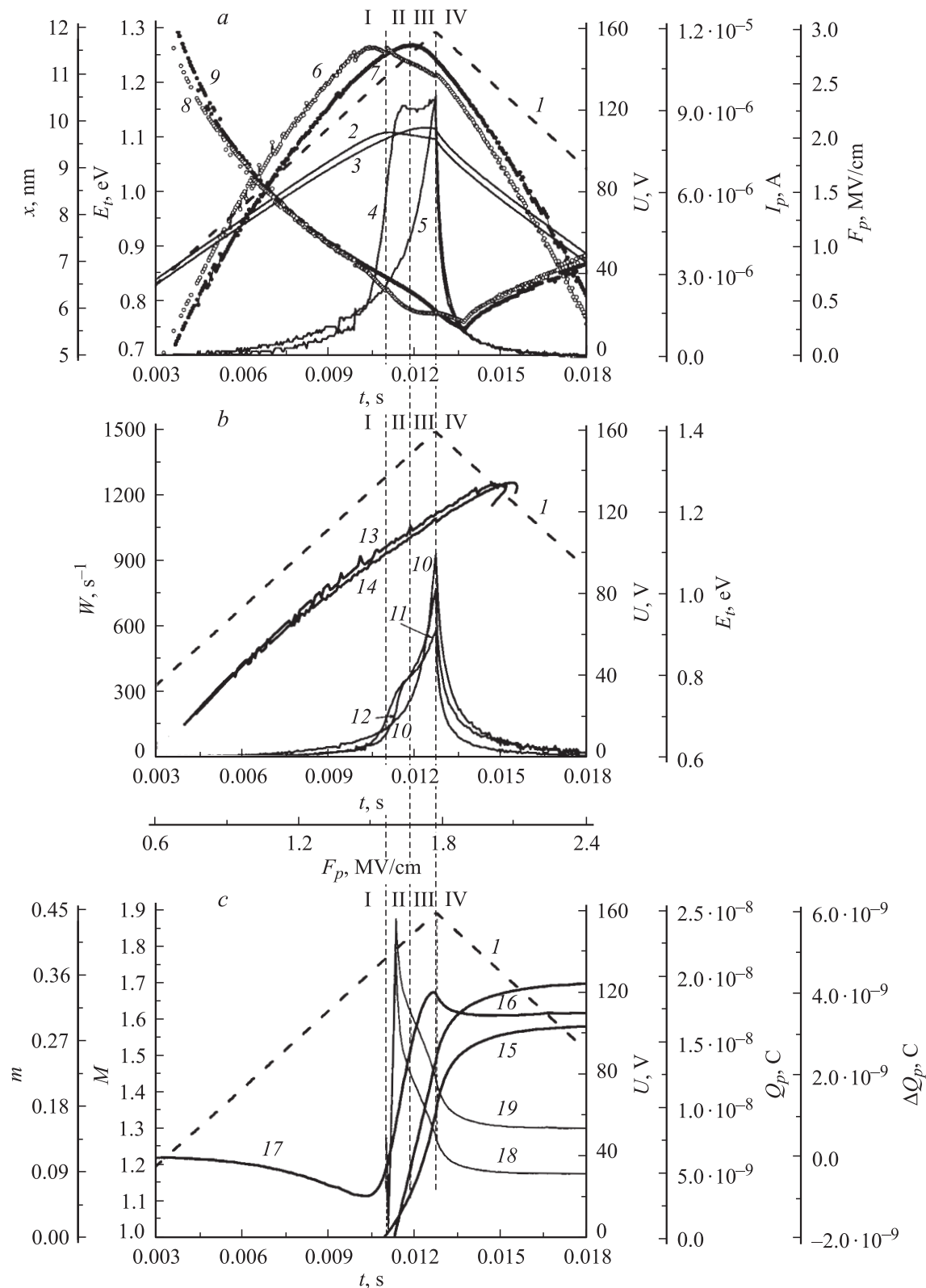


Рис. 4. Образец 2. $f = 20$ Гц, $T_s = 100$ с. Вариант —Al. Зависимости *a, b, c*: 1 — $U(t)$; *a*: 2, 3 — $F_p(t)$, 4, 5 — $I_p(t)$, 6, 7 — $E_r(t)$, 8, 9 — $x_i(t)$; *b*: 10–12 — $W(t)$, 13, 14 — $E_r(F_p)$; *c*: 15, 16 — $Q_p(t)$, 17 — $\Delta Q_p(t)$, 18 — $M(t)$, 19 — $m(t)$; 2, 4, 6, 8, 11, 12, 13, 16, 18, 19 — без засветки ТП ЭЛИ; 3, 5, 7, 9, 10, 14, 15 — с засветкой в синей области во время паузы. Участки I–IV обозначены для случая без засветки ТП ЭЛИ.

что существенно меньше времени рекомбинации, которое в области частот напряжения возбуждения 2–200 Гц оценивается значениями от $(2-10) \cdot 10^{-3}$ с до $(1.7-11) \cdot 10^{-5}$ с [11,14]. Поэтому рекомбинацией носителей в объеме слоя люминофора можно пренебречь, и уравнение (6) в этом случае является фактически уравнением непрерывности во времени для условного полупроводникового прибора, включающего в себя слой люминофора с границами раздела диэлектрик–люминофор.

Как выше указывалось, ввиду однородного распределения поля $F_p(t)$ в слое люминофора на участке I образованием объемного заряда за счет ударной ионизации глубоких центров, обусловленных собственными дефектами структуры — вакансиями серы V_S^+ и цинка V_{Zn}^{2-} [13–15], и, следовательно, генерацией дополнительных носителей заряда можно пренебречь, т. е. $M = 1$ [9]. При этом более позднее во времени t начало ударной ионизации этих глубоких центров (центры V_S^+ находятся в запрещенной зоне на ~ 1.9 эВ от дна зоны проводимости) на участке II по сравнению с ударным возбуждением центров Mn^{2+} , которое начинается практически одновременно с появлением тока $I_p(t)$ на участке I [13,16], хотя энергия возбуждения этих центров равна 2.4–2.5 эВ [2], обусловлено, по-видимому, большей характеристической длиной ударной ионизации глубоких центров l_{iv} по сравнению с длиной l_{iMn} ударного возбуждения центров Mn^{2+} . Значение l_i определяется в виде [12,17]

$$l_i = \frac{1}{\sigma N}, \quad (7)$$

где σ — сечение ударного возбуждения центра, N — концентрация центров.

Для центров Mn^{2+} $\sigma = (2-4) \cdot 10^{-16}$ см² [2,17,18], $N = 2 \cdot 10^{20}$ см⁻³ при используемой концентрации Mn в ZnS (0.5 масс%) [3] и $l_{iMn} = 0.12-0.25$ мкм. Для центров V_S^+ $\sigma \leq (0.6-1.1) \cdot 10^{-12}$ см², $N = (3-4) \cdot 10^{16}$ см⁻³ [13] и $l_{iv} \geq 0.23-0.55$ мкм. Центры V_{Zn}^{2-} находятся на 2.6–2.8 эВ ниже дна зоны проводимости [15], являются отталкивающими и должны иметь сечение ударного возбуждения существенно меньшее, чем центры Mn^{2+} . При концентрации, сравнимой с концентрацией центров V_S^+ [15,16], длина их ударного возбуждения должна быть больше значений l_{iMn} и l_{iv} . Полученные значения l_{iMn} и l_{iv} подтверждают также выводы [13,16] о перераспределении каналов ударного возбуждения центров Mn^{2+} и V_S^+ в пользу центров V_S^+ на участках II, III зависимостей $I_p(t)$ и $F_p(t)$, а также полностью согласуются с максимально возможными значениями коэффициента умножения M в ТП ЭЛИ на основе ZnS:Mn — $M \approx 2-4$ [13,19,20].

В дальнейшем выражения (4)–(6) использовались при численном моделировании экспериментальных зависимостей $I_p(t)$ с одновременным использованием зависимостей $Q_p(t)$ и $F_p(t)$ для определения характеристик процесса туннелирования электронов $E_p(t)$, $W(t)$, а также ширины потенциального барьера $x_i(t)$ по формуле

$$x_i(t) = \frac{E_i(t)}{qF_{pc}(t)}. \quad (8)$$

Проанализируем влияние погрешностей определения различных параметров, входящих в выражения (4), (6), на ток $I_p(t)$.

Туннельный ток $I_{p0}(t)$ зависит от глубины залегания ПС $E_i(t)$ и параметров поля в области барьера $F_{pc}(t)$, коэффициента умножения $M(t)$, точные значения которых на участках II, III, IV не известны. Аналогично величина Q_{ss} , по разным данным, может находиться в пределах $10^{12}-5 \cdot 10^{13}$ см⁻² [2,8,13,17], а значение эффективной массы электрона вблизи дна зоны проводимости ZnS зависит от кристаллической структуры ZnS и составляет $0.34m_0$ (m_0 — масса покоя электрона) для кубической модификации [12,21] и $0.28m_0$ для гексагональной модификации ZnS [21]. Реально гексагональная модификация появляется при высокотемпературном отжиге пленок ZnS ($> 500^\circ\text{C}$) [2], и большинство образцов ТП ЭЛИ имеют поликристаллические пленки ZnS кубической или смешанной модификации.

В результате в общем случае ток $I_p(t)$ является функцией ряда независимых параметров

$$I_p = f(E_i, F_{pc}, M, Q_{ss}, m^*). \quad (9)$$

Относительное отклонение $\Delta y/y$ функции $y = y(x_1, x_2, \dots, x_n)$ в зависимости от отклонений параметров $\Delta x_i/x_i$, где $i = 1, 2, \dots, n$, определяется в виде

$$\frac{\Delta y}{y} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{dy}{dx_i} \frac{x_i}{y} \right) \frac{\Delta x_i}{x_i} = \sum_{i=1}^n A_i \frac{\Delta x_i}{x_i}, \quad (10)$$

где

$$A_i = \frac{dy}{dx_i} \frac{x_i}{y} \quad (11)$$

— коэффициент влияния i -го параметра на функцию y .

Используя (10), определим коэффициенты влияния A_{E_i} , $A_{F_{pc}}$, A_M , $A_{Q_{ss}}$, A_{m^*} параметров E_i , F_{pc} , M , Q_{ss} и m^* на ток $I_p(t)$:

$$A_{E_i} = - \left(\frac{2\sqrt{2m^*} E_i^{3/2}}{q\hbar F_{pc}} + \frac{1}{2} \right), \quad (12)$$

$$A_{F_{pc}} = 1 + \frac{4\sqrt{2m^*} E_i^{3/2}}{3q\hbar F_{pc}}, \quad (13)$$

$$A_{m^*} = - \left(\frac{2\sqrt{2m^*} E_i^{3/2}}{3q\hbar F_{pc}} + \frac{1}{2} \right), \quad (14)$$

$$A_M = A_{Q_{ss}} = \frac{M Q_{ss}}{M Q_{ss} - Q_p(t)}. \quad (15)$$

При $Q_p(t) \ll Q_{ss}$ на участке I $A_M = A_{Q_{ss}} \rightarrow 1$; на участке IV при $Q_p(t) \rightarrow Q_{ss}$ $A_M = A_{Q_{ss}} \rightarrow M/(M-1)$, что при $M = 1.5$ дает $A_M = A_{Q_{ss}} \rightarrow 3$, при $M = 4$ — $A_M = A_{Q_{ss}} \rightarrow 1.33$.

Таким образом, зависимость относительного отклонения тока I_{p0} от отклонений параметров запишется в виде

$$\frac{\Delta I_p}{I_p} = A_{E_i} \frac{\Delta E_i}{E_i} + A_{F_{pc}} \frac{\Delta F_{pc}}{F_{pc}} + A_{m^*} \frac{\Delta m^*}{m^*} + A_M \frac{\Delta M}{M} + A_{Q_{ss}} \frac{\Delta Q_{ss}}{Q_{ss}}. \quad (16)$$

Так как ток $I_p(t)$ является фактически экспериментально определяемой характеристикой (находится исходя из измеренного полного тока через ТП ЭЛИ $I_e(t)$, (1)), а искомой величиной является глубина залегания уровней ПС $E_t(t)$, из (16) зависимость относительного отклонения $\Delta E_t/E_t$ от параметров уравнений (4), (6) определяется в виде

$$\frac{\Delta E_t}{E_t} = \frac{1}{A_{E_t}} \left(\frac{\Delta I_p}{I_p} - A_{F_p} \frac{\Delta F_{pc}}{F_{pc}} - A_{m^*} \frac{\Delta m^*}{m^*} - A_M \frac{\Delta M}{M} - A_{Q_{ss}} \frac{\Delta Q_{ss}}{Q_{ss}} \right). \quad (17)$$

Оценим численные значения коэффициентов влияния в начале участка I при $m^* = 0.34m_0$, $E_t = 0.6$ эВ, $F_{pc} \approx 0.6 \cdot 10^6$ В/см [8] с учетом (12)–(15): $A_{E_t} = -46.5$, $A_{F_p} = 31.7$, $A_{m^*} = -15.8$, $A_M = A_{Q_{ss}} = 1$, и в начале участка II, где F_{pc} и E_t достигают максимальных значений при $E_t = 1.3$ эВ и $F_p = 2.15 \cdot 10^6$ В/см [9]: $A_{E_t} = -41.6$, $A_{F_p} = 28.4$, $A_{m^*} = -14.2$. На участках II, III, IV максимальные значения коэффициентов $A_M = A_{Q_{ss}} = 3$, при $M = 4 - A_M = A_{Q_{ss}} = 1.33$.

Из (17) с учетом численных значений коэффициентов влияния получаем

$$\frac{\Delta E_t}{E_t} = -(0.021 - 0.024) \frac{\Delta I_p}{I_p} + 0.68 \frac{\Delta F_{pc}}{F_{pc}} - 0.34 \frac{\Delta m^*}{m^*} + (0.021 - 0.072) \frac{\Delta M}{M} + (0.021 - 0.072) \frac{\Delta Q_{ss}}{Q_{ss}}. \quad (18)$$

Из (18) следует, что наиболее сильное влияние на погрешность определения E_t оказывают погрешности $\Delta F_{pc}/F_{pc}$ и $\Delta m^*/m^*$. Однако даже при $\Delta m^* = 0.06m_0$ и $\Delta m^*/m^* = 17.6\%$ погрешность определения $E_t - \Delta E_t/E_t$ составляет всего 6%. Оценим возможные величины погрешности $\Delta F_{pc}/F_{pc}$. При подаче первого импульса напряжения возбуждения $U(t)$ распределение поля $F_p(t)$ на участке I однородно и $\Delta F_{pc}/F_{pc} = 0$. Также $\Delta F_{pc}/F_{pc} \rightarrow 0$ на этом участке при больших величинах паузы между импульсами напряжения возбуждения ($T_s \geq 100$ с) из-за нейтрализации объемных зарядов в слое люминофора с постоянными релаксации 0.2–4 и 30–100 с [10,13,15]. Наибольших значений погрешность определения зависимости $F_{pc}(t)$ достигает в начале участка I для непрерывного режима возбуждения и малых значений паузы между импульсами напряжения возбуждения (< 100 с), что связано с неполной нейтрализацией объемных зарядов у анодной и катодной границ раздела диэлектрик–люминофор во время паузы [10,13,15]. В результате при подаче очередного импульса напряжения возбуждения (в том числе после паузы) истинное поле у новых катодной и анодной границ раздела будет больше среднего поля в слое люминофора $F_p(t)$. По данным [10], разница в значениях поля в начале участка I при $F_{pc}(0)$ для режима однократного запуска с периодом $T_s = 100$ с и

непрерывного режима возбуждения для вариантов $\pm Al$ в области частот следования импульсов напряжения возбуждения 10–1000 Гц составляет 0.31–0.43 МВ/см при значениях $F_{pc}(0) = 1.3$ –1.45 ВМ/см для $T_s = 100$ с и $F_p(0) = 0.95$ –1.15 ВМ/см для непрерывного режима возбуждения. Тогда в начале участка I максимальная погрешность определения $F_{pc}(0)$ составляет $\Delta F_{pc}(0)/F_{pc}(0) = 21$ –30%. Следует отметить, что в [20] максимальная разница в значениях поля у катодной и анодной границ раздела к концу импульсов возбуждения длительностью 3 мкс, следующих с частотой 6 Гц, составила 0.42 МВ/см, что согласуется с приведенными выше значениями $\Delta F_{pc}(0)$. Таким образом, максимальная погрешность определения $\Delta E_t/E_t$ из-за погрешности $\Delta F_{pc}/F_{pc}$ для непрерывного режима возбуждения ТП ЭЛИ в начале участка I в соответствии с (18) не превышает 20.4% и уменьшается при использовании режима с паузой между импульсами возбуждения, стремясь к нулю при $T_s > 100$ с.

Максимальные отклонения зависимостей $F_{pc}(t)$ на участках II, III, IV из-за образования объемных зарядов, оцененные по данным [15] как разница в значениях $F_p(t)$ без засветки ТП ЭЛИ и при засветке в паузе между импульсами напряжения возбуждения с $T_s = 100$ с в синей области с длиной волны максимума спектра излучения 475 нм, при которой из-за фотоионизации происходит практически полное опустошение глубоких центров V_S^+ и V_{Zn}^{2-} , не превышают $\Delta F_{pc} = 0.11$ МВ/см при поле $F_p = 2.1$ МВ/см (рис. 4, а) и $\Delta F_{pc}/F_{pc} = 5.2\%$ для вариантов $\pm Al$. Даже при существенно различных амплитудах напряжения: максимумом — $U(t_m) = U_m = 160$ В и величине $U_m = 120$ В, при которой объемные заряды фактически отсутствуют (рис. 3, а), разница в значениях поля на границе раздела участков III и IV $\Delta F_{pc}(t_m)$ составляет 0.2 МВ/см и $\Delta F_p(t_m)/F_p(t_m) = 9.7\%$ и, таким образом, $\Delta E_t/E_t$ на участке II, III, IV не превышает 6.6%.

Так как температура отжига экспериментальных образцов ТП ЭЛИ составляла 250°C, слой люминофора ZnS:Mn имел преимущественно кубическую модификацию; и отклонение $\Delta E_t/E_t$ за счет погрешности $\Delta m^*/m^*$ вряд ли превышает 3–4%.

Погрешности измерения и выбора значений других параметров влияют на погрешность определения E_t существенно меньше. Так, при $\Delta I_p/I_p = 50\%$ погрешность $\Delta E_t/E_t \leq |1.2\%|$; при $\Delta M/M = \Delta Q_{ss}/Q_{ss} = 50\%$ $\Delta E_t/E_t \leq 2.4\%$, что подтверждается в [9].

На основании вышеизложенного можно заключить, что итоговая погрешность определения зависимости $E_t(t) - \Delta E_t/E_t$ на участках II, III, IV не превышает 10% и значительно меньше на I участке (при $T_s \geq 100$ с). В отличие от этого, влияние отклонений $\Delta F_{pc}/F_{pc}$, $\Delta E_t/E_t$ и $\Delta m^*/m^*$ на вероятность туннелирования $W(t)$, определяемую по формуле (4), существенно больше. Нетрудно показать, что коэффициенты влияния данных параметров на относительную погрешность $\Delta W/W$ имеют те же значения (12), (13) и (14), что и для $\Delta I_p/I_p$.

Тогда

$$\frac{\Delta W}{W} = - (41.6 - 46.5) \frac{\Delta E_t}{E_t} + (28.4 - 31.7) \frac{\Delta F_{pc}}{F_{pc}} - (14.2 - 15.8) \frac{\Delta m^*}{m^*}, \quad (19)$$

что при $\Delta E_t/E_t = \Delta F_{pc}/F_{pc} = \Delta m^*/m^* = -10\%$ дает: на участке I — $\Delta W/W = 306\%$, на участке II, III — $\Delta W/W = 274\%$, т.е. истинные значения $W(t)$ могут в несколько раз отличаться от определенных по формуле (4). Существенного уменьшения погрешности определения зависимости $W(t)$ можно достичь, используя выражение для нахождения $W(t)$ через экспериментальные данные из (6):

$$W(t) = \frac{I_{p0}(t)}{Q_{ss} - Q_p(t)/M} = \frac{I_p(t)}{MQ_{ss} - Q_p(t)}. \quad (20)$$

Определяя коэффициенты влияния в соответствии с (10), получим

$$A_{I_p} = 1. \quad (21)$$

$$A_{Q_{ss}} = A_M = - \frac{MQ_{ss}}{MQ_{ss} - Q_p(t)}. \quad (22)$$

На участке I при $Q_p(t) \ll Q_{ss}$ $A_{Q_{ss}} = A_M \rightarrow -1$; на участке IV при $Q_p(t) \rightarrow Q_{ss}$ $A_{Q_{ss}} = A_M \rightarrow -M/(M-1)$, что при $M = 1.5$ дает $A_{Q_{ss}} = A_M \rightarrow -3$, при $M = 4$ $A_{Q_{ss}} = A_M \rightarrow -1.33$.

В результате погрешность определения зависимости $W(t)$ по формуле (20) равна

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{\Delta I_p}{I_p} - (1-3) \frac{\Delta Q_{ss}}{Q_{ss}} - (1-3) \frac{\Delta M}{M} \quad (23)$$

и на участках I, II, III по порядку величины соответствует погрешностям $\Delta I_p/I_p$, $\Delta Q_{ss}/Q_{ss}$, $\Delta M/M$, что существенно меньше погрешности $\Delta W/W$, определяемой по формуле (19). Следует, однако, отметить, что использование формулы (20) целесообразно при независимом друг от друга определении величин Q_{ss} и $Q_p(t)$ из-за возможности получения отрицательных значений $W(t)$ при неточных значениях M .

Погрешность определения толщины барьера $x_i(t)$ по формуле (8) с учетом (18) равна

$$\begin{aligned} \frac{\Delta x_i}{x_i} &= \frac{\Delta E_i}{E_i} - \frac{\Delta F_{pc}}{F_{pc}} \\ &= -(0.021 - 0.024) \frac{\Delta I_p}{I_p} - 0.32 \frac{\Delta F_{pc}}{F_{pc}} - 0.34 \frac{\Delta m^*}{m^*} \\ &\quad + (0.021 - 0.072) \frac{\Delta M}{M} + (0.021 - 0.072) \frac{\Delta Q_{ss}}{Q_{ss}} \quad (24) \end{aligned}$$

и не превышает 10% на всех участках I–IV аналогично погрешности $\Delta E_i/E_i$.

Проведенный анализ погрешностей позволяет распространить моделирование уравнения (6) на участки II, III, IV зависимостей $F_p(t)$, $I_p(t)$. Получаемые при этом зависимости $E_i(t)$, $x_i(t)$ на этих участках определяются с погрешностью не более 10% при $T_s \geq 100$ с и не более 20% при малых значениях T_s и непрерывном режиме возбуждения. Погрешность определения зависимости $W(t)$ по формуле (23) зависит в основном от точности нахождения Q_{ss} и M и на участках I, II, III и может не превышать 50% при $\Delta Q_{ss}/Q_{ss} = \Delta M/M = 10\%$.

Экспериментальные зависимости были получены для ТП ЭЛИ, аналогичных использованным в [12,13,15], со структурой МДПДМ, где М — нижний прозрачный электрод на основе SnO_2 толщиной 0.2 мкм, нанесенный на стеклянную подложку, и верхний непрозрачный тонкопленочный электрод на основе Al толщиной 0.15 мкм, диаметром 1.5 мм; П — электролюминесцентный слой ZnS:Mn (0.5 масс %) толщиной 0.54 мкм; Д — диэлектрический слой $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ (13 масс %) толщиной 0.15 мкм (образец 1), и для ТП ЭЛИ с ЭЛ слоем толщиной 0.48 мкм, диэлектрическим слоем толщиной 0.17 мкм (образец 2). Слой люминофора наносили вакуумтермическим испарением в квазизамкнутом объеме при температуре подложки 250°C с последующим отжигом при температуре 250°C в течение часа, непрозрачный электрод — вакуумтермическим испарением, диэлектрические слои получали электронно-лучевым испарением.

Исследования проводились 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 В при коэффициенте нелинейности напряжения не более 2%. В режиме однократного запуска напряжение возбуждения представляло собой пачку импульсов из двух периодов напряжения $U(t)$ треугольной формы, следующих с частотой $f = 2, 10, 20, 50, 200$ Гц с подачей положительной или отрицательной полуволны напряжения в первом полупериоде на верхний электрод (варианты +Al и -Al, соответственно). Период запуска T_s изменялся в пределах 1–100 с. Ток $I_e(t)$ измерялся с помощью включаемого последовательно с ТП ЭЛИ резистора сопротивлением 0.1–10 кΩ, падение напряжения на котором не превышало 0.5% от амплитуды напряжения питания. Зависимости напряжения возбуждения, тока через ТП ЭЛИ от времени фиксировались с помощью двухканального запоминающего осциллографа С9-16, связанного через интерфейс с персональным компьютером, которые обеспечивали для каждого канала измерения и запоминания 2048 точек выбранного периода дискретизации и 256 уровней квантования амплитуды. Математическая и графическая обработка производилась с помощью прикладных программных пакетов Maple V Release4 Version 4.00b, Mathematica v.5.0b, OriginLab. v.6.1b. Зависимости среднего поля в слое люминофора $F_p(t)$, а также тока $I_p(t)$ и заряда $Q_p(t)$, протекающих через слой люминофора

в режиме свечения ТП ЭЛИ, находились по методике, изложенной в [10,11] при значениях диэлектрических слоев $C_i = 986$ пФ, слоя люминофора $C_p = 250$ пФ для образца 1 и $C_i = 730$ пФ, $C_p = 275$ пФ для образца 2, определенных с помощью измерителя иммитанса E7-14 и известных геометрических размеров ТП ЭЛИ, с учетом падения напряжения на токосъемном резисторе, которое вычиталось из напряжения $U(t)$.

Фотовозбуждение ТП ЭЛИ осуществлялось со стороны подложки в синей области спектра светодиодом E1L51-3В с длиной волны максимума спектра излучения $\lambda_m = 475$ нм, полушириной спектра излучения $\Delta\lambda_{0.5} \approx 35$ нм, силой света ~ 1 Кд, мощностью излучения $P \approx 5$ мВт, плотностью потока фотонов $\Phi \approx 1.6 \cdot 10^{15}$ мм² · с⁻¹ в паузе между пачками импульсов из двух периодов напряжения возбуждения треугольной формы сразу после окончания последнего импульса с длительностью светового импульса, равного длительности паузы.

Численное моделирование зависимостей $I_p(t)$ (6) проводилось с использованием значений Q_{ss} , полученных для образца 1 путем деления максимального перенесенного через слой люминофора заряда Q_{pm} за полупериод импульса напряжения возбуждения на выбранное значение коэффициента умножения M . Значение M на участке I принималось равным $M = 1$ для всех случаев. Величины Q_{pm} составляли: при исследовании влияния частоты f импульсов напряжения возбуждения на характеристики $E_t(t)$, $x_t(t)$, $W(t)$, $E_t(F_p)$ (рис. 1, 2): для $f = 2$ Гц — $Q_{pm} = 9.43 \cdot 10^{-8}$ С (вариант -Al), $Q_{pm} = 9.63 \cdot 10^{-8}$ С (+Al); для $f = 200$ Гц — $Q_{pm} = 6.65 \cdot 10^{-8}$ С (-Al), $Q_{pm} = 6.75 \cdot 10^{-8}$ С (+Al). Значения M на участках II, III, IV принимались равными 1.5 для вариантов $\pm Al$ и $M = 4$ (-Al). При исследовании влияния амплитуды импульсов напряжения возбуждения U_m (рис. 3) соответствующие параметры составляли: для $U_m = 120$ В — $Q_{pm} = 7.44 \cdot 10^{-9}$ С, на участках II, III, IV $M = 1$; $U_m = 140$ В — $Q_{pm} = 3.09 \cdot 10^{-8}$ С ($M = 1.3$), $U_m = 160$ В — $Q_{pm} = 5.9 \cdot 10^{-8}$ С ($M = 1.5$). Для образца 2 значение $Q_{ss} = Q_{pm}$ при подсветке ТП ЭЛИ в синей области спектра составляло $2.0 \cdot 10^{-8}$ С, что близко к ранее определенной величине для аналогичных образцов — $(1.7-1.9) \cdot 10^{-8}$ С [16], и величина M принималась равной единице на участках II, III, IV.

Основные результаты исследования сводятся к следующему.

Наблюдается различие в зависимостях $F_p(t)$, $I_p(t)$, $E_t(t)$, $W(t)$, $E_t(F_p)$ для вариантов ($\pm Al$) (рис. 1, 2), обусловленное неоднородным распределением собственных дефектов структуры и различием распределения ПС на разных границах диэлектрик-полупроводник [10,11].

С увеличением частоты f напряжения возбуждения $U(t)$:

— максимальная глубина ПС, с которых происходит освобождение электронов, слабо уменьшается с 1.38 эВ до ~ 1.3 эВ для варианта -Al и с 1.36 эВ до ~ 1.26 эВ для +Al при минимальной глубине, уменьшающейся

с 0.8 до ~ 0.7 эВ, хотя максимальное поле F_p на участках II, III возрастает от 2.14 МВ/см при $f = 2$ Гц до 2.2 МВ/см при $f = 200$ Гц (рис. 1, 2, a), что может быть вызвано уменьшением максимального перенесенного заряда Q_{pm} в соответствии с (5);

— максимум зависимостей $E_t(t)$ достигается раньше достижения максимумов на зависимостях $F_p(t)$ и пиков тока $I_p(t)$ на участке II (рис. 1, a, 2, a), что может быть обусловлено неполной нейтрализацией объемных зарядов в слое люминофора, образованных в предыдущем цикле работы ТП ЭЛИ до паузы, и большей величиной поля в прикатодной области $F_{pc}(t)$ по сравнению с полем $F_p(t)$ [15];

— максимальная толщина барьера x_t , при которой начинается заметное туннелирование электронов, составляет 10–12 нм для варианта -Al и 9.5–11.3 нм для +Al (рис. 1, b, 2, a);

— минимальная толщина барьера $x_t(t)$ достигается на участках II, III и уменьшается с ростом частоты f от ~ 6.5 нм (2 Гц) до ~ 5.7 нм (200 Гц) (рис. 1, b, 2, a), что связано с уменьшением значений $E_t(t)$ и с ростом, как выше указывалось, значений поля $F_p(t)$ на этих участках в соответствии с (8);

— максимальные значения $W(t)$, определенные по формуле (4), на участке III возрастают с ростом частоты f от $\sim 18-20$ с⁻¹ ($f = 2$ Гц) до $\sim 1700-2300$ с⁻¹ ($f = 200$ Гц) (рис. 1, b, 2, b), что обусловлено емкостным характером сопротивления ТП ЭЛИ, приводящего к росту тока $I_p(t)$ при увеличении скорости нарастания напряжения $U(t)$ в соответствии с (1);

— увеличение коэффициента умножения M до 4 приводит к увеличению максимального значения $E_t(t)$ до ~ 1.41 эВ (рис. 1, a, кривая 8), т.е. в 1.03 раза, и увеличению $x_t(t_m)$ от ~ 6.3 нм до ~ 6.6 нм (рис. 1, a), т.е. в ~ 1.05 раза, что соответствует оценкам (15), (17) и (18), (24). В то же время уменьшение $E_t(t_m)$ в ~ 1.1 раза приводит к уменьшению величины $W(t_m)$, определенной по формуле (4), в ~ 4.5 раза (рис. 1, b, кривые 13, 14), что соответствует (19). Следует также отметить, что значения $M = 1.5-4$ (рис. 1) использовались при моделировании в формуле (4) с начала участка II, хотя реально такие значения достигаются только к концу участка II или на участке III (рис. 4, c). Это вызывает появление разрыва кривых $E_t(t)$ и $W(t)$, $x_t(t)$ на границе участков I и II (рис. 1, a, кривые 8, 11), однако величина их невелика и не меняет принципиально существа полученных результатов;

— зависимости $W(t)$, полученные по формуле (20) (рис. 2, b, кривые 12, 13), качественно близки к зависимостям $I_p(t)$ и дают более высокие значения W по сравнению с зависимостями $W(t)$, полученными по формуле (4) (рис. 2, b, кривые 10, 11), что обусловлено большей методической погрешностью определения последних;

— зависимости $E_t(F_p)$ сублинейны до $F_p = 1.6$ МВ/см ($f = 2$ Гц) и до $F_p = 1.7$ МВ/см ($f = 200$ Гц) (рис. 1, b, кривые 15, 16, рис. 2, b, кривые 14, 15), но становятся

существенно нелинейными при более высоких значениях F_p , что связано с уменьшением поля $F_{pc}(t)$ у катодной границы раздела диэлектрик–люминофор относительно средних значений поля $F_p(t)$ из-за образования объемных зарядов в слое люминофора на участках II, III. При этом разница в значениях поля F_p при достижении тех же величин E_t составляет ~ 0.28 МВ/см для варианта $-A1$ и 0.27 МВ/см для $+A1$ на частоте $f = 2$ Гц и ~ 0.58 МВ/см для вариантов $\pm A1$ на частоте 200 Гц; максимальная величина $E_t(F_p)$ достигается при значении поля $F_p \approx 2.14$ МВ/см ($f = 2$ Гц) и $F_p \approx 1.7-1.8$ МВ/см ($f = 200$ Гц).

Анализ зависимостей $E_t(t)$, $x_i(t)$, $W(t)$ и $E_t(F_p)$, полученных при разных амплитудных значениях U_m напряжения $U(t)$ (рис. 3), показывает, что в отсутствие ударной ионизации глубоких центров при $U_m = 120$ В, однородном распределении поля $F_p(t)$ по слою люминофора и максимальном значении поля $F_p(t_m) = 1.8$ МВ/см максимальная глубина уровней ПС, с которых осуществляется туннелирование электронов, составляет $E_t(t_m) = 1.15$ эВ, а минимальная толщина потенциального барьера $x_i(t_m) = 6.3$ нм (рис. 3, а). С увеличением амплитуды U_m , появлением ударной ионизации глубоких центров и поляризации диэлектрических слоев рост поля $F_p(t)$ замедляется, поле становится неоднородным, что вызывает соответствующие изменения зависимостей $E_t(t)$ на участках II, III (рис. 3, а). При этом ввиду больших максимальных значений полей F_p и F_{pc} на этих участках возрастает максимальная глубина уровней ПС, с которых осуществляется туннелирование электронов, до ~ 1.31 эВ и уменьшается минимальная толщина потенциального барьера до $x_i(t_m) = 6.1$ нм (рис. 3, а, кривые 10, 13).

При достаточно малом времени паузы T_s между импульсами напряжения возбуждения $U(t)$ ($T_s = 1$ с) зависимости $E_t(F_p)$ сдвигаются с ростом U_m в сторону больших значений E_t при том же поле F_p из-за роста остаточного поля в прикатодной области (рис. 3, б) и сублинейны до максимальных значений поля $F_p(t)$. По мере роста U_m появляется гистерезис зависимости $E_t(F_p)$, заключающийся, как указывалось выше, в том, что одни и те же значения E_t достигаются при разных величинах поля F_p (рис. 3, б, кривые 18, 19), что объясняется появлением объемных зарядов в слое люминофора, уменьшающих поле у катодной границы раздела. При этом разница в значениях среднего поля F_p при $U_m = 140$ В достигает 0.15 МВ/см, а при $U_m = 160$ В — 0.45 МВ/см, что соответствует ранее приведенным оценкам отклонения поля $F_{pc}(t)$ от средних значений поля $F_p(t)$ в слое люминофора на участках II, III.

Максимальные значения $W(t_m)$ возрастают с увеличением U_m от ~ 70 с⁻¹ при $U_m = 120$ В до ~ 102 с⁻¹ при $U_m = 160$ В ($f = 10$ Гц) (рис. 3, б), что соответствует росту тока $I_p(t)$ и относительному росту значений зависимости $F_p(t)$ (рис. 3, а).

В третьем полупериоде напряжения возбуждения $U(t)$ зависимости $I_p(t)$, $F_p(t)$, $E_t(t)$, $x_i(t)$, $E_t(F_p)$ имеют аналогичный рис. 3, а, б характер, за исключением того,

что ток $I_p(t)$ появляется сразу с началом роста напряжения $U(t)$, минимальные значения E_t уменьшаются и составляют 0.1 эВ ($U_m = 120$ В), 0.37 эВ ($U_m = 140$ В) и 0.67 эВ ($U_m = 160$ эВ), максимальные значения x_i возрастают до 14.8 нм (120 В), 125 нм (140 В) и 10 нм (160 В), а минимальные величины x_i уменьшаются до 6.3 нм (120 В), 6.2 нм (140 В), 6.1 нм (160 В), что объясняется заполнением ПС до более высоких уровней электронами, перенесенными через слой люминофора в предыдущем полупериоде напряжения возбуждения, и большим значением поля в прикатодной области слоя люминофора из-за практического отсутствия нейтрализации положительного объемного заряда в этой области в промежутке после цикла работы ТП ЭЛИ в предыдущем полупериоде напряжения возбуждения ввиду малой его длительности (~ 10 мс).

Аналогичные результаты влияния U_m на указанные характеристики наблюдаются и для варианта (+A1).

Для более точного определения значений коэффициента умножения M и некоторых других параметров, характеризующих процесс ударной ионизации, была использована засветка ТП ЭЛИ в синей области спектра в паузе между импульсами напряжения возбуждения аналогично [15]. При этом влиянием подсветки на ПС можно пренебречь, поскольку толщина барьера у катодной границы раздела составляет ~ 10 нм, что в ~ 50 раз меньше толщины слоя люминофора.

Как свидетельствуют зависимости $I_p(t)$ и $F_p(t)$ (рис. 4), аналогично [15] при засветке ТП ЭЛИ в синей области спектра излучением с достаточной интенсивностью и дозой в паузе между импульсами напряжения возбуждения происходит фотоионизация большей части глубоких центров, обусловленных вакансиями серы V_S^- и цинка V_{Zn}^{2-} за исключением только более глубоко расположенных в запрещенной зоне ZnS центров V_{Zn}^{2-} с энергией ≥ 2.7 эВ и центров V_{Zn}^- с энергией $\sim 0.5-0.6$ эВ выше потолка валентной зоны [15], что выражается в существенном изменении поведения тока $I_p(t)$ на участках II, III и насыщении поля $F_p(t)$ на участке II в соответствии с (2) (рис. 4, а, кривые 3, 5). В итоге при подаче после паузы первого полупериода напряжения $U(t)$ на участках II, III ударной ионизацией глубоких центров можно пренебречь, т.е. на всех участках I–IV $M \approx 1$. Следствием образования объемных зарядов для варианта без засветки ТП ЭЛИ является наличие гистерезиса зависимости $E_t(F_p)$ (рис. 4, б, кривая 12) аналогично рассмотренным выше случаям с разницей в значениях поля $\Delta F_p \approx 0.18$ МВ/см при максимальном поле $F_p = 2.06$ МВ/см. Более слабый гистерезис с $\Delta F_p \approx 0.1$ МВ/см при большем максимальном поле $F_p = 2.15$ МВ/см наблюдается для варианта с засветкой ТП ЭЛИ, что обусловлено ионизацией оставшихся более глубоких центров. При этом значения $E_t(t)$ изменяются в пределах $0.67-1.27$ эВ, значения $x_i(t_m)$ — от ~ 12 до ~ 5.8 нм, что близко к соответствующим величинам для образца 1 (рис. 1–3).

В третьем полупериоде напряжения возбуждения $U(t)$ зависимости $I_p(t)$, $Q_p(t)$ и $F_p(t)$ для вариантов без

засветки и с засветкой ТП ЭЛИ на участках II, III, IV совпадают. При этом максимальные значения $E_i(t)$ и минимальные величины $x_i(t)$ также совпадают с соответствующими значениями для первого полупериода, а минимальная величина $E_i(t)$ уменьшается до 0.05 эВ, максимальная величина $x_i(t)$ возрастает до 25 нм, максимальное значение $W(t_m)$ уменьшается до 340 с^{-1} , что объясняется аналогично случаю с влиянием U_m на указанные характеристики. Максимальный перенесенный через слой люминофора заряд в третьем полупериоде возрастает до $4.1 \cdot 10^{-8}$ Кл, что обусловлено заполнением дополнительно более мелких уровней ПС бывшей анодной границы раздела диэлектрик–люминофор в предыдущем полупериоде напряжения $U(t)$. При этом спектр незаполненных в равновесном состоянии уровней ПС является, по-видимому, непрерывным в диапазоне $\sim 0.05\text{--}0.67$ эВ.

Подтверждением малой величины объемных зарядов или их отсутствия в слое люминофора при засветке ТП ЭЛИ и при амплитуде напряжения $U_m = 120$ В служит монотонный рост зависимостей $W(t)$ в этих случаях (рис. 3, б, кривая 14, рис. 4, б, кривая 10).

Пренебрегая ударной ионизацией в слое люминофора при засветке ТП ЭЛИ, определим зависимость коэффициента умножения от времени $M(t)$ для варианта без засветки ТП ЭЛИ на участках II–IV в виде

$$M(t) = \frac{Q_p^0(t) + \Delta Q_p(t)}{Q_p^0(t)}, \quad (25)$$

где $Q_p^0(t)$ — зависимость от времени заряда, перенесенного через слой люминофора для варианта с засветкой ТП ЭЛИ, $\Delta Q_p(t)$ — разница в перенесенном через слой люминофора заряде без засветки и с засветкой ТП ЭЛИ (рис. 4, с, кривая 17), определяемая аналогично [15]:

$$\Delta Q_p(t) = \int_0^t \Delta I_p(t) dt, \quad (26)$$

$\Delta I_p(t)$ — разница в токах $I_p(t)$ без засветки и с засветкой ТП ЭЛИ (рис. 4, а, кривая 4, 5).

При этом значение $M(t) = 1$ соответствует времени на границе участков I и II, при котором значение $\Delta Q_p = 0$ (рис. 4, с).

Полученная таким образом зависимость $M(t)$ (рис. 4, с, кривая 18) имеет немонотонный характер. На участке II значения $M(t)$ резко возрастают, достигая максимума, соответствующего $M = 1.79$. На границе участков II, III $M = 1.45$. На участке III значения $M(t)$ уменьшаются до $M = 1.28$ при $t = t_m$. Такое поведение зависимости $M(t)$ в начале участка II вызвано началом ударной ионизации глубоких центров, обусловленных V_S^+ , в прианодной области слоя люминофора при выполнении условия (7), возникновением и изменением поля, обусловленного прежде всего образованием положительного объемного заряда в этой области, приводящего в дальнейшем

к уменьшению результирующего поля в ней и спаду зависимости $M(t)$. Подобный вид имеет и зависимость числа ионизаций $m(t)$, производимых одним электроном, прошедшим область ударной ионизации (рис. 4, с, кривая 19):

$$m(t) = 1 - \frac{1}{M(t)}. \quad (27)$$

При этом значения $m(t)$ изменяются от 0 до максимума $m = 0.44$ на участке II с последующим спадом до значений $m = 0.31$ на границе участков II, III и $m = 0.22$ при $t = t_m$.

Для варианта (+Al) зависимости $M(t)$ и $m(t)$ имели аналогичный вид, однако максимальные значения M и m были немного меньше: $M \approx 1.74$, $m = 0.43$, что обусловлено неравномерным распределением собственных дефектов структуры по толщине слоя люминофора [13,15].

Полученная зависимость $M(t)$ варианта (–Al) использовалась при повторном моделировании выражения (6) для уточнения зависимостей $E_i(t)$ и $W(t)$ для образца ТП ЭЛИ без засветки на участках II–IV. Как оказалось, такое уточнение несущественно влияет на положение зависимости $E_i(t)$ на указанных участках, что соответствует (18). Зависимость $W(t)$, рассчитанная по формуле (20), видоизменяется слабо (рис. 4, б, кривая 12), достигая максимума $W = 750 \text{ с}^{-1}$ при $t = t_m$.

Известные значения m , ΔQ_p , а также разница в значениях среднего поля ΔF_p и падения напряжения на слое люминофора $\Delta V_p = \Delta F_p d_p$ для случаев без засветки и с засветкой ТП ЭЛИ и для моментов времени, соответствующих границе участков II и III и $t = t_m$, позволяют оценить приращение емкости слоя люминофора в эти моменты времени

$$\Delta C_p = \frac{dC_p}{dV_p} \Delta V_p \approx \frac{\Delta Q_p}{\Delta V_p} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S_e}{\Delta d_p} \quad (28)$$

и изменение эффективной толщины слоя люминофора за счет образования объемных зарядов в слое люминофора

$$\Delta d_p \approx \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S_e \Delta V_p}{\Delta Q_p}. \quad (29)$$

Из рис. 4, а, с и на границе участков II и III $\Delta Q_p = 2.6 \cdot 10^{-9}$ С, $\Delta V_p = -2.4$ В; при $t = t_m$ $\Delta Q_p = 3.94 \cdot 10^{-9}$ С, $\Delta V_p = -5.3$ В, что при $\varepsilon = 8.3$, $S_e = 1.77 \text{ мм}^2$ дает значения $\delta d_p \approx -0.12$ мкм на границе участков II, III и $\Delta d_p \approx -0.17$ мкм для $t = t_m$. Предполагая, что изменение толщины Δd_p сосредоточено в основном в прианодной области и что поле в этой области однородно, уточним значения коэффициентов ударной ионизации α в указанные моменты времени относительно данных [13]:

$$\alpha \geq \frac{m}{\Delta d_p}. \quad (30)$$

На границе участков II и III $\alpha \geq 2.6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, при $t = t_m$ $\alpha \geq 1.3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с

результатами различных авторов, дающими $\alpha = (2-4) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ [20]. При максимальных значениях M и m на участке II величина α может быть значительно больше.

Полученное значение ΔQ_p при $t = t_m$ с учетом длины области положительного объемного заряда $\Delta d_p \leq 0.17 \text{ мкм}$ соответствует концентрации ионизированных глубоких центров $\sim 8.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что близко к ранее полученным данным [15] и соответствует оценкам [4,8]. При этом величина $l_{iv} \geq d_p - \Delta d_p \geq 0.31 \text{ мкм}$ при $U_m = 160 \text{ В}$ отвечает длине ударной ионизации вакансий серы V_S^+ (7), которая оказывается действительно больше длины ударного возбуждения центров Mn^{2+} .

Таким образом, результаты проведенного исследования процессов туннелирования электронов с поверхностных состояний прикатодной границы раздела диэлектрик–люминофор и ударной ионизации глубоких центров, обусловленных собственными дефектами структуры слоя люминофора, сводятся к следующему.

Анализ погрешностей определения зависимостей глубины поверхностных состояний $E_t(t)$, толщины потенциального барьера на катодной границе раздела $x_t(t)$ и вероятности туннелирования электронов $W(t)$ показывает, что зависимости $E_t(t)$ и $x_t(t)$ могут быть определены с погрешностью, не превышающей 10–20%, при существенных разбросах значений эффективной массы электрона в зоне проводимости люминофора (17.6%) и значительных экспериментальных погрешностях определения зависимостей тока, протекающего через слой люминофора $I_p(t)$ ($\sim 50\%$), среднего поля в слое люминофора $F_p(t)$ ($\sim 30\%$), а также значений заряда, запасенного на ПС Q_{ss} ($\sim 50\%$), и коэффициента умножения M ($\sim 50\%$). Зависимость $W(t)$ при этом определяется с погрешностью, примерно соответствующей порядку погрешностей нахождения $I_p(t)$, Q_{ss} и $M(t)$. Результаты анализа погрешностей позволили распространить моделирование кинетического уравнения для туннельного тока электронов с ПС катодной границы раздела с определением зависимостей $E_t(t)$, $x_t(t)$, $W(t)$ на полный цикл работы ТП ЭЛИ в течение полупериода импульса напряжения возбуждения.

В итоге исследования зависимостей $E_t(t)$, $x_t(t)$, $W(t)$ на различных частотах следования импульсов напряжения возбуждения (2, 10, 20, 50, 200 Гц) показано, что с ростом частоты слабо уменьшаются: минимальная ($\varepsilon \sim 0.8$ до 0.7 эВ) и максимальная ($1.36-1.38 \text{ эВ}$) глубины уровней ПС, с которых освобождаются электроны, минимальная толщина барьера $\varepsilon \sim 6.5$ до $\sim 5.7 \text{ нм}$; возрастают значения вероятности туннелирования $W(t)$, в том числе максимальные — с $18-21 \text{ с}^{-1}$ до $1700-2300 \text{ с}^{-1}$. На всех частотах зависимости $E_t(F_p)$ имеют сублинейный характер на начальном участке роста тока $I_p(t)$ и становятся существенно нелинейными при дальнейшем росте тока $I_p(t)$ с появлением гистерезиса из-за образования объемных зарядов в слое люминофора.

С увеличением амплитуды импульсов напряжение возбуждения U_m , следующих с частотой 10 Гц, от значений,

близких к пороговым величинам начала свечения ТП ЭЛИ (120 В), до максимальных (160 В), максимальная глубина уровней ПС возрастает с 1.15 до 1.32 эВ, минимальная толщина барьера уменьшается с 6.6 до $\sim 6.1 \text{ нм}$ ввиду возрастания поля в слое люминофора $F_p(t)$. При этом появляется и возрастает гистерезис зависимости $E_t(F_p)$, позволяющий оценить разницу в значениях среднего поля в слое люминофора и у катодной границы раздела, достигающую 0.45 МВ/см при $U_m = 160 \text{ В}$. Значения $W(t)$ при этом возрастают с $\sim 77 \text{ с}^{-1}$ (120 В) до $\sim 105 \text{ с}^{-1}$ (160 В).

Полученные данные свидетельствуют о том, что уже на участке I быстрого роста тока $I_p(t)$ все уровни в запрещенной зоне $ZnS:Mn$, соответствующие собственным дефектам структуры Zn_i^0 , Zn_i^+ , V_S^0 и примесям, имеющие глубину $\leq 1.2-1.3 \text{ эВ}$ от дна зоны проводимости, опустошены за счет туннелирования электронов с них в зону проводимости $ZnS:Mn$.

В результате использования подсветки ТП ЭЛИ в синей области спектра в паузе между импульсами напряжения возбуждения, следующими с частотой 20 Гц с длительностью паузы $\sim 100 \text{ с}^{-1}$, во время которой происходит фотоионизация глубоких центров, обусловленных вакансиями серы V_S^+ и цинка V_{Zn}^{2-} , при амплитуде напряжения возбуждения 160 В определены зависимости коэффициента умножения $M(t)$ и числа ионизаций, приходящихся на один электрон, вышедший из области ударной ионизации, $m(t)$, максимумы которых имеют значения 1.79 и 0.44 соответственно, оценена максимальная толщина прианодной области ударной ионизации глубоких центров, составляющая $\leq 0.17 \text{ мкм}$, а также максимальное значение коэффициента ударной ионизации $\alpha \geq 2.6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.

В целом характеристики потенциального барьера на катодной границе раздела диэлектрик–люминофор $E_t(t)$ и $x_t(t)$ относительно слабо зависят от режима возбуждения: частоты и амплитуды напряжения возбуждения и смены полярности этого напряжения, а вероятность туннелирования $W(t)$ и ток $I_p(t)$ определяются не только характеристиками указанного барьера, но и являются продуктом режима возбуждения ТП ЭЛИ как элемента с емкостным характером сопротивления, и цепи обратной связи „туннельный ток–ударная ионизация глубоких центров и умножение электронов–объемные заряды в прикатодной и прианодной областях слоя люминофора–поля объемных зарядов–итоговое поле в прикатодной области слоя люминофора–вероятность туннелирования–туннельный ток“, а также зависят от распределения собственных дефектов структуры по толщине слоя люминофора. При этом характеристические времена процессов в цепи обратной связи ($\leq 10^{-11} \text{ с}$) существенно меньше любых других характеристических времен электролюминесценции: времени рекомбинации носителей заряда, постоянных времен нарастания и спада яркости, а также времен нарастания напряжения возбуждения и тока через ТП ЭЛИ ($\geq 10^{-6}-10^{-7} \text{ с}$).

Работа поддержана грантом президента Российской Федерации № НШ-1482.2003.8.

Список литературы

- [1] D.H. Smith. *J. Luminesc.*, **23** (1), 209 (1981).
- [2] *Электролюминесцентные источники света*, под ред. И.К. Верещагина (М., Энергоатомиздат, 1990).
- [3] W. Ruhle, V. Marrello, A. Onton. *J. Electron. Mater.*, **8** (6), 839 (1979).
- [4] W.E. Howard, O. Sahni, M. Alt. *J. Appl. Phys.*, **53** (1), 639 (1982).
- [5] E. Bringuier. *J. Appl. Phys.*, **66** (3), 1314 (1989).
- [6] K.A. Neyts, P. De Visschere. *J. Appl. Phys.*, **68** (8), 4163 (1990).
- [7] В.П. Васильченко. *ЖПС*, **63** (3), 461 (1996).
- [8] J.C. Hitt, P.D. Keir, J.F. Wager, S.S. Sun. *J. Appl. Phys.*, **83** (2), 1141 (1998).
- [9] Н.Т. Гурин, Д.В. Рябов, О.Ю. Сабитов, А.М. Афанасьев. *Письма ЖТФ*, **31** (3), 79 (2005).
- [10] Н.Т. Гурин, О.Ю. Сабитов, А.В. Шляпин. *ЖТФ*, **71** (8), 48 (2001).
- [11] Н.Т. Гурин, А.В. Шляпин, О.Ю. Сабитов. *ЖТФ*, **72** (2), 74 (2002).
- [12] А.Н. Георгобиани, П.А. Пипинис. *Туннельные явления в люминесценции полупроводников* (М., Мир, 1994).
- [13] Н.Т. Гурин, Д.В. Рябов. *ЖТФ*, **75** (1), 45 (2005).
- [14] Н.Т. Гурин, А.В. Шляпин, О.Ю. Сабитов. *ЖТФ*, **73** (4), 100 (2003).
- [15] Н.Т. Гурин, А.В. Шляпин, О.Ю. Сабитов, Д.В. Рябов. *ЖТФ*, **73** (4), 90 (2003).
- [16] Н.Т. Гурин, Д.В. Рябов. *Письма ЖТФ*, **30** (9), 89 (2004).
- [17] Р. Мах. В кн.: *Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения*, под ред. Г. Харбеке (М., Мир, 1989) с. 264.
- [18] Н.Т. Гурин, О.Ю. Сабитов. *ЖТФ*, **69** (5), 65 (1999).
- [19] S. Shin, P.D. Keir, J.F. Wager, J. Viljanen. *J. Appl. Phys.*, **78** (9), 5775 (1995).
- [20] A. Zeinert, C. Barthou, P. Benalloul, J. Benoit. *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 1479 (1997).
- [21] Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. *Полупроводниковые твердые растворы и их применение. Справочные таблицы* (М., Воениздат, 1982) с. 28.

Редактор Л.В. Беляков

Tunneling and impact ionization in ZnS : Mn thin-films electroluminescent structures

N.T. Gurin, A.M. Afanas'ev, O.Yu. Sabitov, D.V. Ryabov

Ul'yanovsk State University,
432970 Ul'yanovsk, Russia

Abstract An analysis has been made of inaccuracies in determination of the depth of surface state levels of the insulator–phosphor cathode border, of the widths of the potential barrier and the probability of tunneling of electrons from the surface states by means of numerical simulation based on experimental temporal dependencies of the current running through the phosphor layer. Temporal dependencies of the above parameters have been obtained for a full working cycle of the electroluminescent devices, the effect of the frequencies and amplitudes of the excitation voltage pulses on them has been determined, as well as the effect of irradiation of the electroluminescent devices in the blue area of spectrum during a pause between the pulses. Temporal dependencies of the multiplication factor and the number of ionizations per one electron in the impact ionization region have been obtained. The maximum value of the impact ionization factor has been determined, which is $\geq 2.6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$.