

06:07

Определение параметров и характеристик электролюминесценции в тонкопленочных излучателях на основе ZnS : Mn

© Н.Т. Гурин, О.Ю. Сабитов

Ульяновский государственный университет,
432970 Ульяновск, Россия
e-mail: ido@ulsu.ru

(Поступило в Редакцию 9 августа 2005 г.)

Предложен новый метод определения вероятности излучательной релаксации центров свечения Mn^{2+} при их ударном возбуждении, а также зависимостей от времени коэффициента умножения электронов, числа ионизаций, приходящихся на один электрон, вышедший из области ионизации, длины области ударной ионизации и коэффициента ударной ионизации из зависимостей от времени мгновенного внутреннего квантового выхода. Указанные зависимости получены на основе экспериментальных зависимостей от времени яркости свечения, тока и заряда, протекающих через слой люминофора, при возбуждении излучателей линейно нарастающим напряжением низкой частоты.

PACS: 78.60.Fi, 78.66.-w

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 прикатодной границы раздела диэлектрик–полупроводник в сильном электрическом поле, последующим ударным возбуждением центров свечения Mn^{2+} и лавинным размножением носителей из-за ударной ионизации собственных дефектов структуры и примесей [1]. При этом основным параметром, определяющим эффективность процесса электролюминесценции, является внутренний квантовый выход η_{int} , зависящий от сечения ударного возбуждения центров Mn^{2+} σ , распределения концентрации этих центров по слою люминофора $N(x)$, эффективной толщины слоя люминофора, в которой происходит ударное возбуждение этих центров d_{pe} , и вероятности излучательных переходов центров Mn^{2+} в невозбужденное состояние $P_r(t)$ [2]. Выражение для мгновенного квантового выхода в момент времени t имеет вид [2]

$$\eta_{int}(t) = N_1(t)P_r(t) = \sigma(t)N(x, t)d_{pe}(t)P_r(t), \quad (1)$$

где $N_1(t)$ — число центров свечения, возбуждаемых одним электроном, прошедшим через слой люминофора. Значения $\sigma(t)$ относительно слабо возрастают с ростом поля в слое люминофора от $3 \cdot 10^{-16}$ до $4 \cdot 10^{-16}$ cm^2 [3]. Распределение $N(x, t)$ зависит от технологии изготовления ТП ЭЛИ и, как правило, неизвестно. Значения $d_{pe}(t)$ определяются разностью толщины слоя люминофора d_p и толщины несветящейся прикатодной области слоя люминофора $x_c(t)$, составляющей от 20 для ТП ЭЛИ, полученных методом послойной атомной эпитаксии, до 200 nm для ТП ЭЛИ, полученных электронно-лучевым испарением [1], зависят от распределения электрического поля в слое люминофора и в общем случае также неизвестны. Значения $P_r(t)$ уменьшаются

с ростом концентрации центров Mn^{2+} из-за передачи энергии возбужденных центров другим центрам с переводом их на более высокий уровень возбуждения либо с переводом электрона из валентной зоны в зону проводимости [4,5]. Величины P_r определяются отношением постоянной спада люминесценции τ^* к постоянной излучательной релаксации центров Mn^{2+} — τ ,

$$P_r = \frac{\tau^*}{\tau} \quad (2)$$

и не зависят от уровня возбуждения, частоты напряжения возбуждения [6], и составляют по различным оценкам от 0.22 до 0.4–0.5 [1,7–9].

Процесс ударной ионизации собственных дефектов структуры и примесей характеризуется коэффициентом умножения электронов

$$M(t) = \frac{n_p(t)}{n_{p0}(t)} = \frac{Q_p(t)}{Q_{p0}(t)}, \quad (3)$$

где $n_p(t)$, $Q_p(t)$ — количество и заряд электронов, выходящих из области сильного поля, $n_{p0}(t)$, $Q_{p0}(t)$ — количество и заряд электронов, туннелировавших с поверхностных состояний прикатодной границы раздела диэлектрик–люминофор.

Коэффициент $M(t)$ связан с числом ионизаций, приходящихся на один электрон, вышедший из области сильного поля,

$$m(t) = 1 - \frac{1}{M(t)} = \frac{n_p(t) - n_{p0}(t)}{n_p(t)} = \frac{\Delta Q_p(t)}{Q_p(t)}, \quad (4)$$

где $\Delta Q_p(t) = Q_p(t) - Q_{p0}(t)$.

Процесс ударной ионизации конкурирует с ударным возбуждением центров Mn^{2+} и существенно ограничивает внутренний квантовый выход η_{int} [8], однако точное описание влияния ударной ионизации на η_{int} до недавнего времени отсутствовало.

В [10] нами был предложен новый метод определения вероятности излучательной релаксации центров свечения $Mn^{2+} P_r$, зависимостей от времени коэффициента умножения электронов $M(t)$ и числа ионизаций, приходящихся на один электрон, вышедший из области ионизации $m(t)$, а также длины ударного возбуждения центров свечения l_{Mn} из экспериментально определенных зависимостей мгновенного внутреннего квантового выхода $\eta_{int}(t)$, полученных в первом полупериоде линейно нарастающего напряжения возбуждения ТП ЭЛИ низкой частоты, при которой скорость нарастания тока через слой люминофора $I_p(t)$ не превышает скорости нарастания яркости свечения $L(t)$.

Целью данной работы является дальнейшее развитие предложенного метода для определения зависимостей длины области ударной ионизации, коэффициента ударной ионизации от времени и уточнение условий применения метода в зависимости от режима возбуждения ТП ЭЛИ.

Как ранее нами было показано [2,11], начальный участок I быстрого роста тока, протекающего через слой люминофора, $I_p(t)$ и яркости $L(t)$ (до точки r , в которой начинается спад скорости нарастания тока $I_p(t)$ — рис. 1) при возбуждении ТП ЭЛИ линейно нарастающим напряжением является экспоненциальным. При этом участки II, III соответствуют „медленному“ нарастанию зависимостей $I_p(t)$ и $L(t)$ с границей между ними, соответствующей точке прохождения минимальной скорости нарастания или точке максимального спада тока $I_p(t)$, а участок IV соответствует спаду зависимостей $I_p(t)$ и $L(t)$.

Зависимость напряженности среднего поля в слое люминофора от времени $F_p(t)$ с учетом его направления имеет вид [2,9]:

$$F_p(t) = -\frac{1}{d_p} \left[U(t) - \frac{Q_e(t)}{C_i} \right] + F_{pol}(t) \\ = -\frac{1}{d_p} \left[\frac{C_i}{C_i + C_p} U(t) - \frac{Q_p(t)}{C_i + C_p} \right] + F_{pol}(t), \quad (5)$$

где $F_{pol}(t)$ — поле, являющееся суперпозицией квазистационарного поля остаточной поляризации диэлектрических слоев ТП ЭЛИ, возникающего после первого включения ТП ЭЛИ и остающегося фактически постоянным до следующего включения, и полей, обусловленных объемными зарядами в слое люминофора, возникающими вследствие ударной ионизации собственных дефектов структуры люминофора и примесей и захвата носителей заряда глубокими центрами, $Q_e(t)$ — заряд, протекающий через ТП ЭЛИ, C_i, C_p — емкости диэлектрических и люминофорного слоев соответственно.

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, а, с). Это свидетельствует также об отсутствии

заметного объемного заряда, ударной ионизации дефектов структуры и примесей в слое люминофора и однородном распределении поля в данном слое. На участках II, III, IV зависимостей $I_p(t)$ (рис. 1) поле в слое люминофора становится неоднородным из-за образования объемного заряда вследствие ударной ионизации прежде всего собственных дефектов слоя люминофора, обусловленных вакансиями серы V_s^+ и цинка V_{2n}^{2-} [8]. При концентрации ионизированных вакансий $N_v(t)$ и значениях $M(t) \leq 2$, когда свободный электрон участвует в ионизации в среднем не более одного раза, число ионизаций $m(t)$ равно [8]:

$$m(t) = \frac{N_v(t)}{n_p(t)} = \frac{\Delta Q_p(t)}{Q_p(t)} \quad (6)$$

и

$$M(t) = \frac{n_p(t)}{n_p(t) - N_v(t)}. \quad (7)$$

Из (3), (7) имеем

$$n_{p0}(t) = n_p(t) - N_v(t). \quad (8)$$

Пренебрегая рекомбинацией электронов в сильном электрическом поле из-за того, что время пролета в электронном слое люминофора толщиной $d_p \approx 0.5 \mu m$ при дрейфовой скорости $0.75 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$ [12] составляет $\sim 6.7 \cdot 10^{-12} \text{ s}$, что существенно меньше возможного времени рекомбинации при используемой частоте напряжения возбуждения $10 \text{ Hz} = 3 \cdot 10^{-3} - 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, [8] получаем, что в ударном возбуждении центров Mn^{2+} участвуют $n_{p0}(t)$ электронов. Тогда выражение для $\eta_{int}(t)$ в общем виде с учетом (1), (7), (8) имеет вид

$$\eta_{int}(t) = \frac{N^*(t)P_r(t)}{n_p(t)} = \frac{N^*(t)P_r(t)}{M(t)n_{p0}(t)}, \quad (9)$$

где $N^*(t)$ — число возбужденных центров Mn^{2+} .

Из (1), (9) следует, что на участке I, когда $M(t) = 1$,

$$\frac{N^*(t)}{n_{p0}(t)} = d_{pe}(t)\sigma(t)N(x, t). \quad (10)$$

Величина $\eta_{int}(t)$ будет равна $P_r(t)$ при условиях

$$N_1(t) = \frac{N^*(t)}{n_p(t)} = \frac{N^*(t)}{M(t)n_{p0}(t)} = 1 \quad (11)$$

или

$$\frac{N^*(t)}{n_{p0}(t)} = 1, \quad (12)$$

$$M(t) = 1. \quad (13)$$

Условие (12) определяет время t_r , при котором длина прианодной светящейся области слоя люминофора $d_{pe}(t_r)$ равна длине ударного возбуждения центров $Mn^{2+} l_{Mn}$ [5,13]:

$$d_{pe}(t_r) = l_{Mn} = \frac{1}{\sigma(t_r)N(x, t_r)}. \quad (14)$$

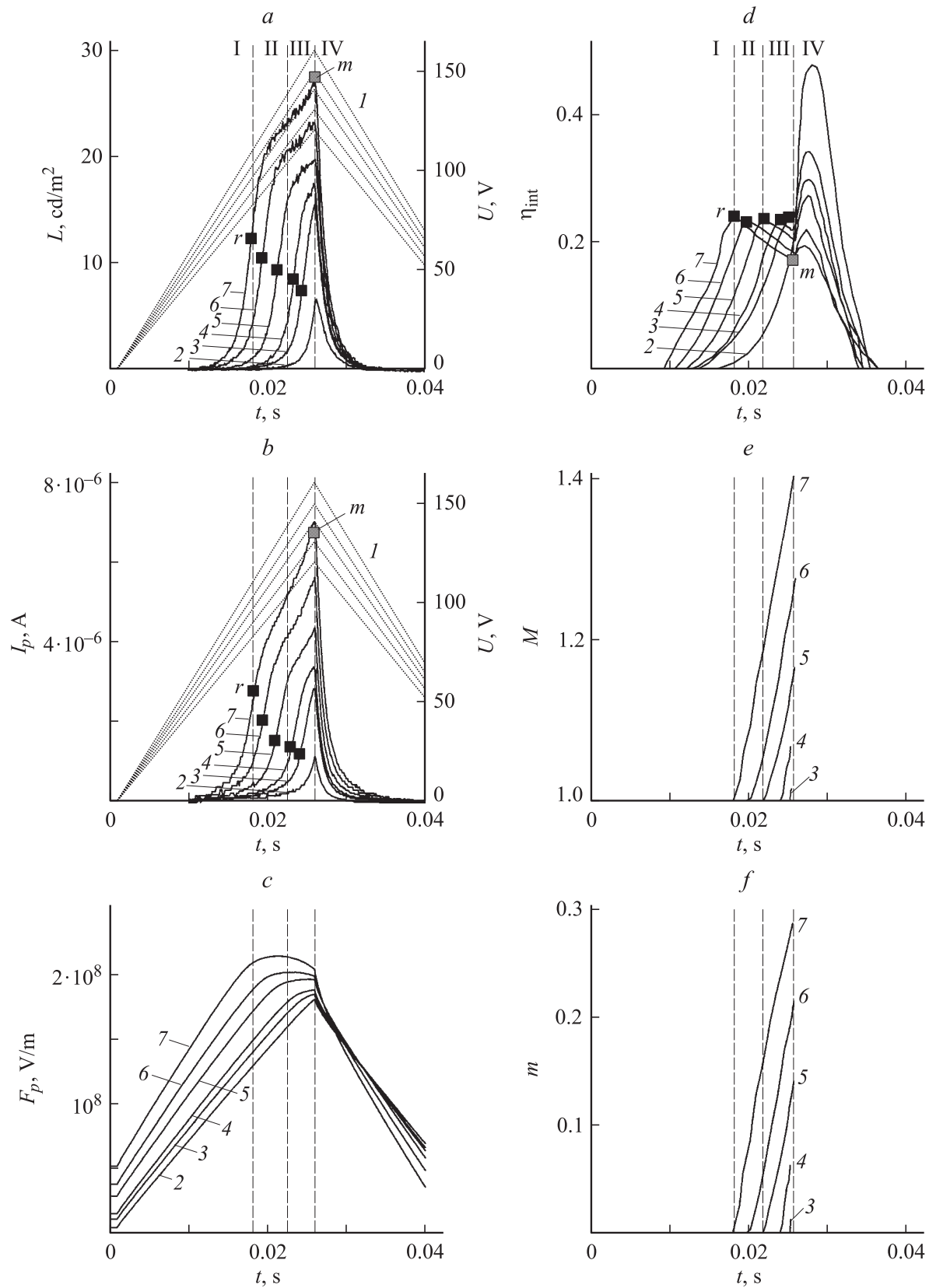


Рис. 1. Зависимости: $a - L(t)$, $b - I_p(t)$, $c - F_p(t)$, $d - \eta_{\text{int}}(t)$, $e - M(t)$, $f - m(t)$; $1 - U(t)$, $2 - U_m = 120$, $3 - 125$, $4 - 130$, $5 - 140$, $6 - 150$, $7 - 160$ V. Участки I, II, III, IV показаны для $U_m = 160$ V, $T_s = 1$ s, 1-й полупериод напряжения $U(t)$, вариант (+Al). Образец № 1.

Условие (13) соответствует максимальному значению времени $t = t_r$, при котором еще отсутствует ударная ионизация дефектов слоя люминофора, т.е. границе участков I и II (рис. 1). Таким образом, на этой границе в точке r

$$\eta_{\text{int}}(t_r) = P_r(t_r) = P_r = \text{const}, \quad (15)$$

причем P_r не зависит от амплитуды напряжения возбуждения U_m .

Считая, что при $t > t_r$ на участках II, III из-за относительно слабого изменения среднего поля в слое люминофора $F_p(t)$ (рис. 1, e) значения $N_1(t)$ остаются примерно постоянными, т.е. $N^*(t) \approx n_{p_0}(t)$, получаем

$$\eta_{\text{int}}(t) \approx \frac{\eta_{\text{int}}(t_r)}{M(t)} = \frac{P_r}{M(t)} = P_r [1 - m(t)]. \quad (16)$$

На участке I при увеличении амплитуды U_m поле $F_p(t)$ в соответствии с (5) в первом полупериоде этого напряжения

$$F_p(t) \approx \frac{U(t)}{d_p} = \frac{1}{d_p} \frac{U_m}{t_m} t, \quad (17)$$

где $t_m = T/4$, T — период напряжения возбуждения, и достигает с увеличением t порогового значения, при котором свободные электроны набирают пороговую энергию и начинается ударное возбуждение центров Mn^{2+} сначала в прианодной области слоя люминофора. Затем по мере роста поля $F_p(t)$ при его однородном распределении в слое люминофора область запороговой энергии электронов распространяется от анодной границы раздела диэлектрик–полупроводник в сторону катодной границы, т.е. эффективная толщина слоя люминофора $d_{\text{pe}}(t)$ изменяется от нуля до некоторого максимального значения, которое меньше „геометрической“ толщины слоя люминофора d_p на величину несветящейся прикладной области $x_c(t)$

$$d_{\text{pe}}(t) = d_p - x_c(t) = d_p \left(1 - \frac{x_c(t)}{d_p} \right). \quad (18)$$

С учетом (17)

$$d_{\text{pe}}(t) = d_p \left(1 - \frac{F_{pt}}{F_p(t)} \right) = d_p \left(1 - \frac{t_t}{t} \right), \quad (19)$$

где F_{pt} и t_t — пороговые значения поля F_p и времени t , при которых начинается свечение ТП ЭЛИ, т.е. ударное возбуждение центров Mn^{2+} . С учетом (1), (10), (12), (13), (15) в точке r при $t = t_r$ имеем

$$\sigma(t_r), N(x, t_r) d_p \left(1 - \frac{t_t}{t_r} \right) = 1, \quad (20)$$

откуда

$$t_t = t_r \left(1 - \frac{1}{\sigma(t_r), N(x, t_r) d_p} \right) = t_r \left(1 - \frac{l_{\text{Mn}}}{d_p} \right) \quad (21)$$

и

$$x_c(t_r) = d_p - \frac{1}{\sigma N(x, t_r)} = d_p - l_{\text{Mn}}. \quad (22)$$

Следует отметить, что значение $\eta_{\text{int}}(t_r)$ может оставаться постоянным, но не равным P_r , если $N_1(t_r) = \text{const} \neq 1$. В соответствии с (1), (14) при фиксированном значении $\sigma(t_r)$ это возможно, если значения $d_{\text{pe}}(t_r)$ не равны l_{Mn} и

$$N_1(t_r) = \frac{d_{\text{pe}}(t_r)}{l_{\text{Mn}}}, \quad (23)$$

что может быть вызвано, в первую очередь, уменьшением $d_{\text{pe}}(t_r)$ из-за увеличения рассеяния энергии свободных электронов в сильно дефектной области слоя люминофора, прилегающей к нижнему электроду [1,5], и, во-вторых, неравномерным распределением центров свечения в слое люминофора $N(x, t_r)$.

Таким образом, используя экспериментальные зависимости от времени мгновенной яркости $L(t)$, тока $I_p(t)$ и рассчитанную в соответствии с [8] зависимость $\eta_{\text{int}}(t)$

$$\eta_{\text{int}}(t) = A \frac{L(t)}{I_p(t)}, \quad (24)$$

где коэффициент A в приближении монохроматичности излучения и равномерно излучающей в любом направлении поверхности ТП ЭЛИ равен $A = \pi S_e q / k_0 f_\lambda h\nu$, S_e — площадь ТП ЭЛИ (1.77 mm^2), q — заряд электрона, k_0 — коэффициент вывода излучения (0.17), f_λ — интенсивность излучения (510 lm/W), $h\nu$ — энергия фотона (2.12 eV), можно определить в точке r значения $P_r(t_r)$, d_{pe} , x_c и зависимости $M(t)$ и $m(t)$ на участках II, III.

Известная зависимость $m(t)$ позволяет также найти коэффициент ударной ионизации $\alpha(t)$ собственных дефектов структуры, определяемый числом ионизаций, осуществляемых одним электроном на 1 см длины области ударной ионизации

$$\alpha(t) = \frac{m(t)}{d_{\text{pi}}(t)}, \quad (25)$$

где $d_{\text{pi}}(t)$ — длина области ударной ионизации собственных дефектов структуры в слое люминофора.

В первом приближении величина $d_{\text{pi}}(t)$ определяется разностью толщины слоя люминофора d_p и толщины слоя положительного объемного заряда в прианодной области, где полностью ионизированы такие дефекты структуры слоя люминофора, как вакансии серы V_S^+ и цинка V_{Zn}^{2-} [8], и может быть найдена из зависимости напряжения на слое $U_p(t)$ на участках II, III в первом полупериоде напряжения возбуждения

$$U_p(t) = -F_p(t) d_p, \quad (26)$$

где среднее поле в слое люминофора $F_p(t)$ определим аналогично [14].

Выражение для поля в слое люминофора при фиксированном времени t в функции расстояния x от

катодной границы раздела диэлектрик–люминофор с учетом решения уравнения Пуассона имеет вид

$$F_p(x) = F_{pc} - \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} \int_0^x \rho(x) dx, \quad (27)$$

где F_{pc} — фиксированное поле в прикатодной области слоя люминофора, соответствующее полю (5) без учета составляющей $F_{pol}(t)$, $\rho(x)$ — распределение объемного заряда в прианодной области, ε — диэлектрическая проницаемость люминофора, ε_0 — электрическая постоянная.

При равномерном распределении собственных дефектов структуры и соответственно объемного заряда в этой области $\rho(x) = \rho = \text{const}$ и

$$F_p(x) = F_{pc} - \frac{\rho x}{\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (28)$$

Среднее поле в слое люминофора F_p для фиксированного момента времени t представим в виде

$$F_p = \frac{1}{d_p} \int_0^{d_p} \left(F_{pc} - \frac{\rho x}{\varepsilon\varepsilon_0} \right) dx = F_{pc} - \frac{\rho d_p}{2\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (29)$$

Учитывая, что для произвольного момента времени t на участках II, III

$$\rho(t) = \Delta Q_p(t) / S_e (d_p - d_{pi}), \quad (30)$$

а также соотношения (4), (5), (26), получаем

$$U_p(t) = \frac{C_i}{C_i + C_p} U(t) - \frac{[1 - m(t)] Q_p(t)}{C_i + C_p} + \frac{m(t) Q_p(t) d_p}{2C_p (d_p - d_{pi})}. \quad (31)$$

Откуда

$$d_{pi}(t) = d_p \left\{ 1 - \frac{m(t) Q_p(t)}{2\varepsilon\varepsilon_0 S_e \left[F_p(t) - \frac{C_i U(t) - [1 - m(t)] Q_p(t)}{d_p (C_i + C_p)} \right]} \right\}. \quad (32)$$

Таким образом, используя зависимости $m(t)$, полученные из (4), (16) на основе экспериментальных данных, а также зависимости $d_{pi}(t)$ (32), можно определить на участках II, III зависимость $\alpha(t)$.

Экспериментальные исследования были выполнены на двух сериях образцов ТП ЭЛИ, аналогичных использованным в [6] и отличающихся режимами обработки, 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 1.5mm ; 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 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.

Экспериментально были исследованы зависимости мгновенной яркости свечения $L(t)$ и тока через ТП ЭЛИ $I_e(t)$ при возбуждении ТП ЭЛИ знакопеременным напряжением треугольной формы, подаваемым с генератора Г6-34 с дополнительным усилителем — формирователем и внешним генератором запуска Г5-89. В режиме однократного запуска напряжение возбуждения представляло собой пачку импульсов из двух периодов напряжения треугольной формы, следующих с частотой 10 Hz, при которой скорость нарастания тока $I_p(t)$ не превышает скорости нарастания яркости $L(t)$ [8]. Период однократного запуска T_s составлял $T_s = 0.5, 1, 5, 20, 100 \text{ s}$ при изменении амплитуды U_m от 120 до 160 V и с подачей положительного или отрицательного напряжения в первом полупериоде на верхний электрод (варианты +Al и -Al соответственно). Ток $I_e(t)$ измерялся с помощью включаемого последовательно с ТП ЭЛИ резистора сопротивлением $100 \Omega - 10 \text{ k}\Omega$, падение напряжения на котором не превышало 0.5% от амплитуды напряжения питания. Мгновенное значение яркости измерялось с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-84-3 при калибровке шкалы яркости по измеренному яркомером-люксметром ЯРМ-3 значению средней яркости свечения ТП ЭЛИ. Зависимости $U(t)$, $I_e(t)$ и $L(t)$ 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 и 256 уровней квантования амплитуды. Математическая и графическая обработка производилась с помощью прикладных программных пакетов Maple 8.00 и GRAPHER Version 1.06 2-D Graphing System.

Зависимости от времени среднего поля в слое люминофора $F_p(t)$, тока $I_p(t)$ и заряда $Q_p(t)$, протекающих через этот слой в активном режиме, определялись аналогичным [2,11] образом с использованием значений емкости слоев ТП ЭЛИ $C_i = 986 \text{ pF}$, исходной „геометрической“ емкости слоя люминофора $C_p = 250 \text{ pF}$ с учетом падения напряжения на токосъемном резисторе, которое вычиталось из напряжения $U(t)$. Значения C_i и C_p определялись исходя из значения суммарной емкости ТП ЭЛИ $C_e = 200 \text{ pF}$, измеренного с помощью измерителя иммитанса Е7-14 и геометрических размеров ТП ЭЛИ.

Как следует из рис. 1, а, б, при возрастании U_m до 125 V и более на зависимостях $L(t)$, $I_p(t)$ появляются участки II, III, причем величина $\eta_{int}(t)$ (рис. 1, д) достигает в точке r максимума, который остается практически постоянным при изменении U_m от 125 до 160 V и равен P_r в соответствии с (15). На участках II, III зависимость $\eta_{int}(t)$ спадает в соответствии с (16). При этом для варианта (+Al) значения P_r и I_{Mn} составляют 0.24 и $0.27 \mu\text{m}$ соответственно, что близко к данным [8]. Для варианта (-Al) (рис. 2, д) значение

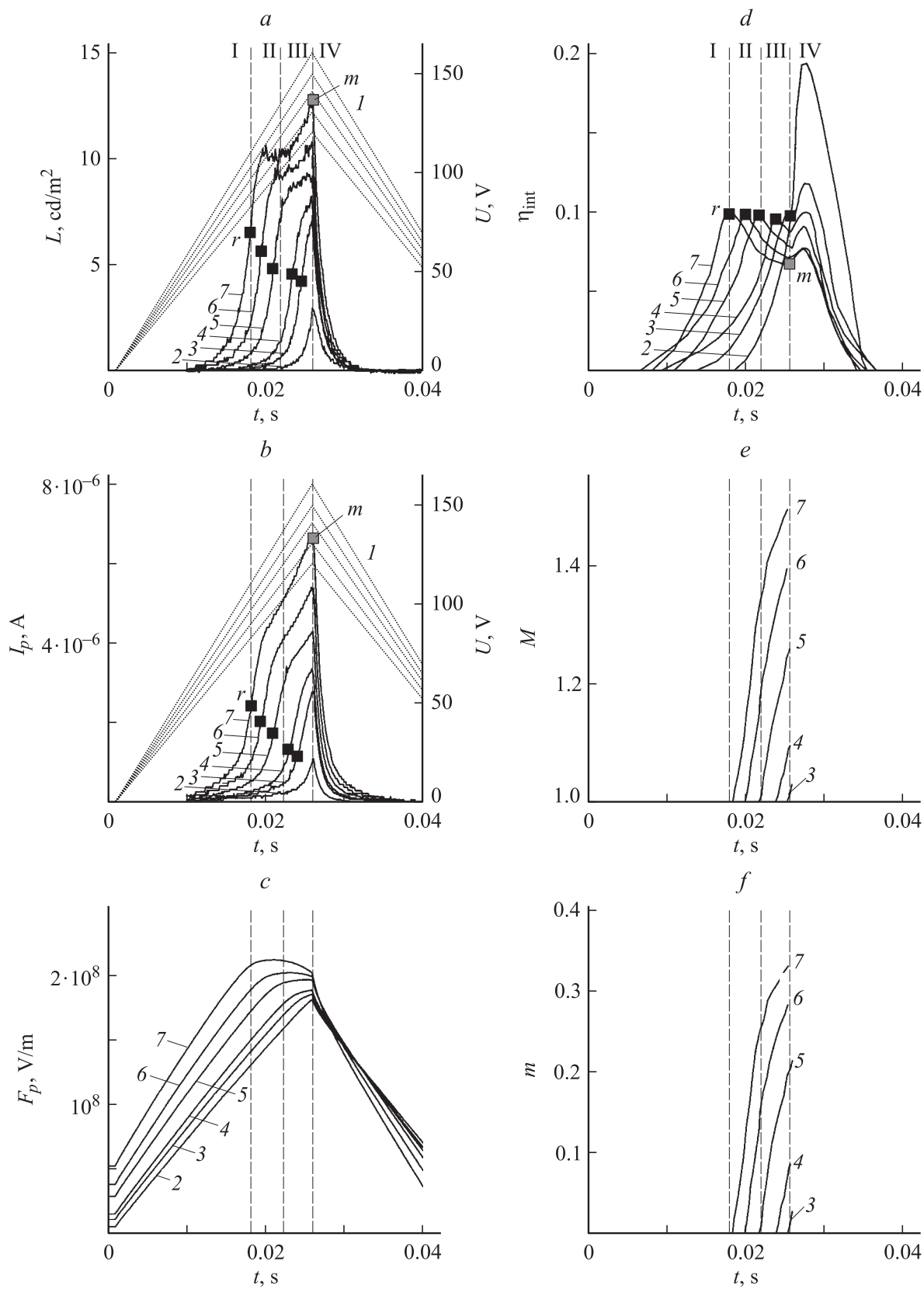


Рис. 2. То же, что и на рис. 1 для варианта (-Al).

$\eta_{\text{int}}(t_r)$ составляет ~ 0.11 . Если считать значения P_r и I_{Mn} для вариантов (+Al) и (-Al) одинаковыми, то для варианта (-Al) $d_{\text{pc}}(t_r) \approx 0.12 \mu\text{m}$. Значения M в зависимостях $M(t)$ (рис. 1, e и 2, e) возрастают с увеличением U_m , достигая максимума при $t = t_m$ и $U_m = 160 \text{ V}$, равного 1.48 для варианта (-Al) и -1.4 для варианта (+Al), что соответствует результатам [8]. Зависимости $m(t)$ имеют подобный вид с соответствующими максимумами ~ 0.32 (-Al) и ~ 0.29 (+Al) (рис. 1, f и 2, f). При этом для варианта (+Al) зависимости $M(t)$ и $m(t)$ близки к линейным для всех значений U_m , а для варианта (-Al) при $U_m \geq 130 \text{ V}$ они становятся сублинейными, что может быть связано с неравномерным распределением собственных дефектов структуры по толщине слоя люминофора.

В соответствии с (1), (9) разница в значениях $\eta_{\text{int}}(t_r)$ для вариантов (+Al) может быть связана с неравномерным распределением концентрации центров свечения $\text{Mn}^{2+} N(x, t)$ и различием значений $N_1(t)$, т.е. с учетом близости формы и величины токов $I_p(t)$ (рис. 1, b и 2, b), с различием $L(t)$ (рис. 1, a и 2, a), и следовательно, более низкой концентрацией возбужденных центров свечения $N^*(t)$ у нижнего электрода. Разница в распределении концентрации центров $N(x, t)$ действительно имеется, на что указывает различие величины постоянной спада яркости τ^* . Для варианта (+Al) для всех значений U_m величина τ^* , измеренная по экспоненциальному спаду зависимости $L(t)$ (рис. 1, a), равна $1.6 \pm 0.2 \text{ ms}$, а для варианта (-Al) (рис. 2, a) — $1.35 \pm 0.15 \text{ ms}$, что только в ~ 1.2 раза меньше, и не объясняет полностью более чем двукратное уменьшение $\eta_{\text{int}}(t_r)$ для варианта (-Al). Пониженные значения $N^*(t)$ для этого варианта могут быть связаны, как указывалось, с высокой дефектностью области слоя люминофора, прилегающей к нижнему электроду [1,5], что приводит к существенному рассеянию энергии свободных электронов и уменьшению вероятности возбуждения центров свечения $\alpha_N(t)$ и вероятности ударной ионизации дефектов структуры в соответствии с тем, что, в частности, зависимость $\alpha_N(t)$ имеет вид [15]

$$\alpha_N(t) = \sigma(t)n(t)v(t), \quad (33)$$

где $n(t)$ и $v(t)$ — концентрация и скорость свободных электронов, ускоренных до энергии возбуждения центров свечения.

В соответствии с (2), (21), (22) для варианта (+Al) пороговое значение времени t_t при $U_m = 160 \text{ V}$ составляет $\sim 9 \text{ ns}$, при $t = t_r$ длина прикатодной несветящейся области — $x_c = 0.27 \mu\text{m}$; постоянная спада излучательной релаксации центров свечения — $\tau_r = 6.7 \pm 0.8 \text{ ns}$.

При переходе к третьему полупериоду напряжения возбуждения $U(t)$ (рис. 3), т.е. фактически к непрерывному режиму возбуждения, зависимости $\eta_{\text{int}}(t)$, $M(t)$ и $m(t)$ для варианта (+Al) (рис. 3, a, b, c) практически сохраняются с почти теми же значениями параметров $P_r = 0.23$ и τ^* , немного меньшими максимальными значениями $M(t_m) = 1.4$, $m(t_m) = 0.28$ при $U_m = 160 \text{ V}$.

При этом зависимости $\eta_{\text{int}}(t)$ (рис. 3, a, d) начинаются со значений η_{int} , больших нуля, из-за перекрытия волн яркости $L(t)$ и зависимостей $I_p(t)$ третьего полупериода с „хвостами“ волн яркости $L(t)$ и зависимостей $I_p(t)$ предыдущего полупериода. Для варианта (-Al) значения $\eta_{\text{int}}(t_r)$ слабо уменьшаются с ростом U_m с ~ 0.11 при $U_m = 125-130 \text{ V}$ до ~ 0.1 при $U_m = 160 \text{ V}$ (рис. 3, d), что можно объяснить более сильным влиянием указанного перекрытия зависимостей $L(t)$ и $I_p(t)$, значения τ^* сохраняются. Однако зависимости $M(t)$ и $m(t)$ для всех значений U_m (рис. 3, e, f) имеют меньшую крутизну и достигают меньших максимальных значений $M(t_m)$ и $m(t_m)$, а при $U_m = 160 \text{ V}$ данные зависимости вообще имеют участок спада после достижения максимумов $M(t) = 1.27$, $m(t) = 0.21$. Последнее указывает на истощение источника свободных электронов, получаемых за счет ударной ионизации, т.е. неполное восстановление зарядового состояния собственных дефектов структуры, и прежде всего вакансий серы V_S^+ в слое люминофора в паузе между последовательными включениями ТП ЭЛИ [2,6,11]. Приведенные данные показывают, что значение P_r может быть определено из зависимостей $\eta_{\text{int}}(t)$ для варианта (+Al) и в непрерывном режиме возбуждения с приемлемой погрешностью 5–10%, причем влияние объемного заряда в слое люминофора на определение P_r в данном случае, по-видимому, достаточно слабое.

Зависимости $\eta_{\text{int}}(t)$, $M(t)$, $m(t)$, приведенные для первого полупериода напряжения $U(t)$ и различных T_s для другого образца ТП ЭЛИ (рис. 4), также свидетельствуют об асимметрии свойств структуры ТП ЭЛИ. При этом для варианта (+Al) максимальные значения $\eta_{\text{int}}(t_r) \approx 0.19$ слабо зависят от T_s (рис. 4, a). Зависимости $M(t)$ и $m(t)$ с увеличением T_s имеют большую крутизну и достигают больших значений M и m при $t = t_m$ ($M = 1.44$ и $m = 0.3$ при $T_s = 100 \text{ s}$), что объясняется большей нейтрализацией объемных зарядов в слое люминофора в паузе между пачками импульсов напряжения возбуждения [2,6,11]. В отличие от этого для варианта (-Al) $\eta_{\text{int}}(t)$ существенно зависит от T_s (рис. 4, d). Максимальные значения $\eta_{\text{int}}(t_r)$ при $T_s = 5, 20, 100 \text{ s}$ достигают 0.16–0.18, что немного меньше, чем для варианта (+Al), и соответствуют различию в постоянных спада яркости ($\tau^* = 1.3 \pm 0.1 \text{ ms}$ для (+Al) и $\tau^* = 1.2 \pm 0.1 \text{ ms}$ для (-Al)), а зависимости $M(t)$ и $m(t)$ (рис. 4, e, f) имеют максимум с последующим значительным спадом вплоть до полного прекращения ударной ионизации при малых $T_s = 0.5$ и 5 s . Значения максимумов указанных зависимостей при увеличении T_s сдвигаются в сторону больших величин t , т.е. поля в слое люминофора. При этом наибольшее значение максимумов при $T_s = 100 \text{ s}$ — $M = 1.3$ и $m = 0.23$ — меньше соответствующих максимальных значений M и m при $t = t_m$ для варианта (+Al). Обращают на себя внимание также существенное уменьшение $\eta_{\text{int}}(t_r)$ до ~ 0.1 при малых $T_s = 0.5 \text{ s}$ и рост зависимости $\eta_{\text{int}}(t)$ после спада, обусловленного ударной ионизацией, до величин, больших значения в точке r . Это указывает

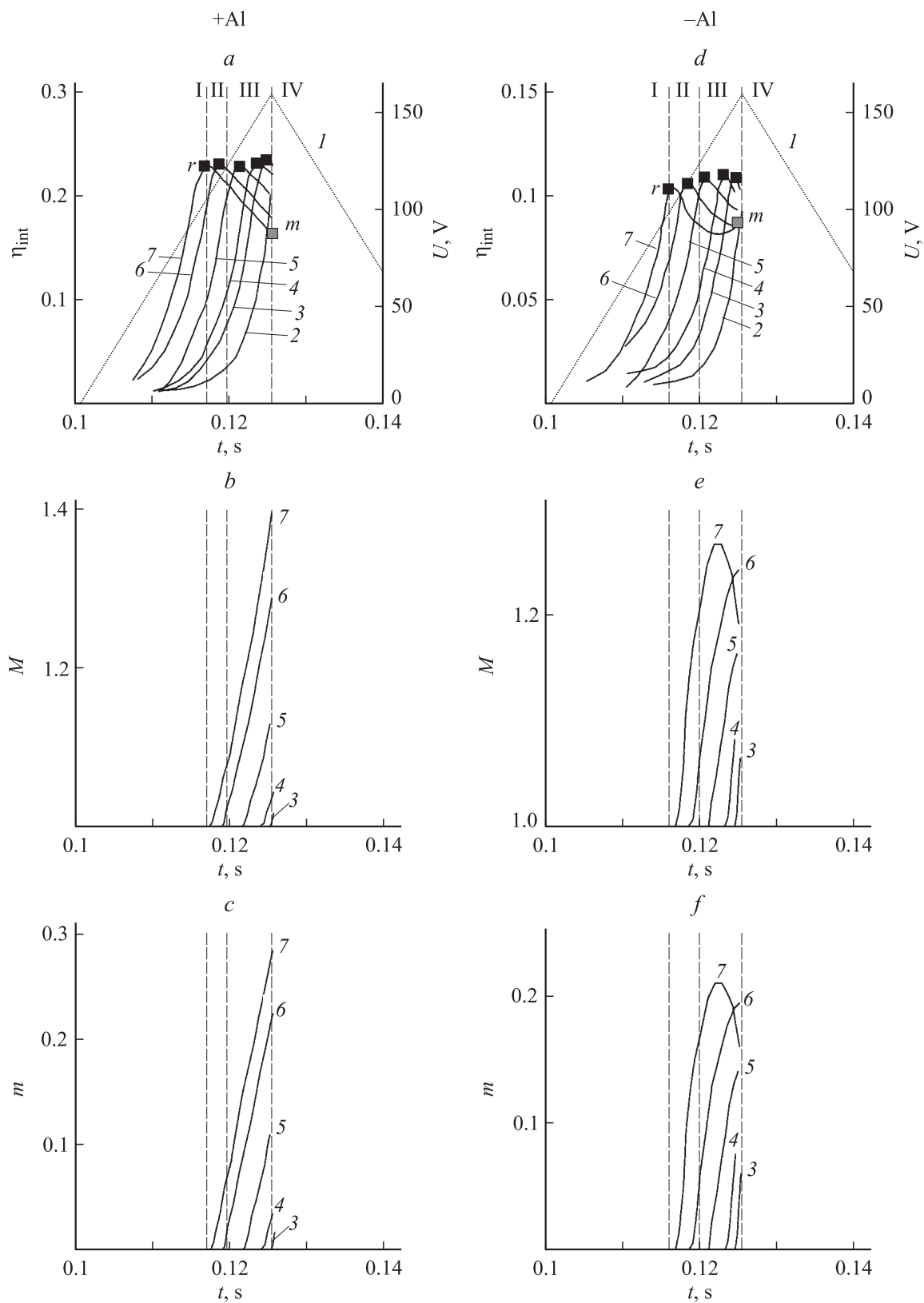


Рис. 3. Зависимости: *a, d* — $\eta_{\text{int}}(t)$; *b, e* — $M(t)$; *c, f* — $m(t)$. Кривые 1–7 — то же, что и на рис. 1, 2. *a, b, c* — вариант (+Al); *d, e, f* — (-Al). Участки I, II, III, IV показаны для $U_m = 160$ В. $T_s = 1$ с. 3-й полупериод напряжения $U(t)$. Образец № 1.

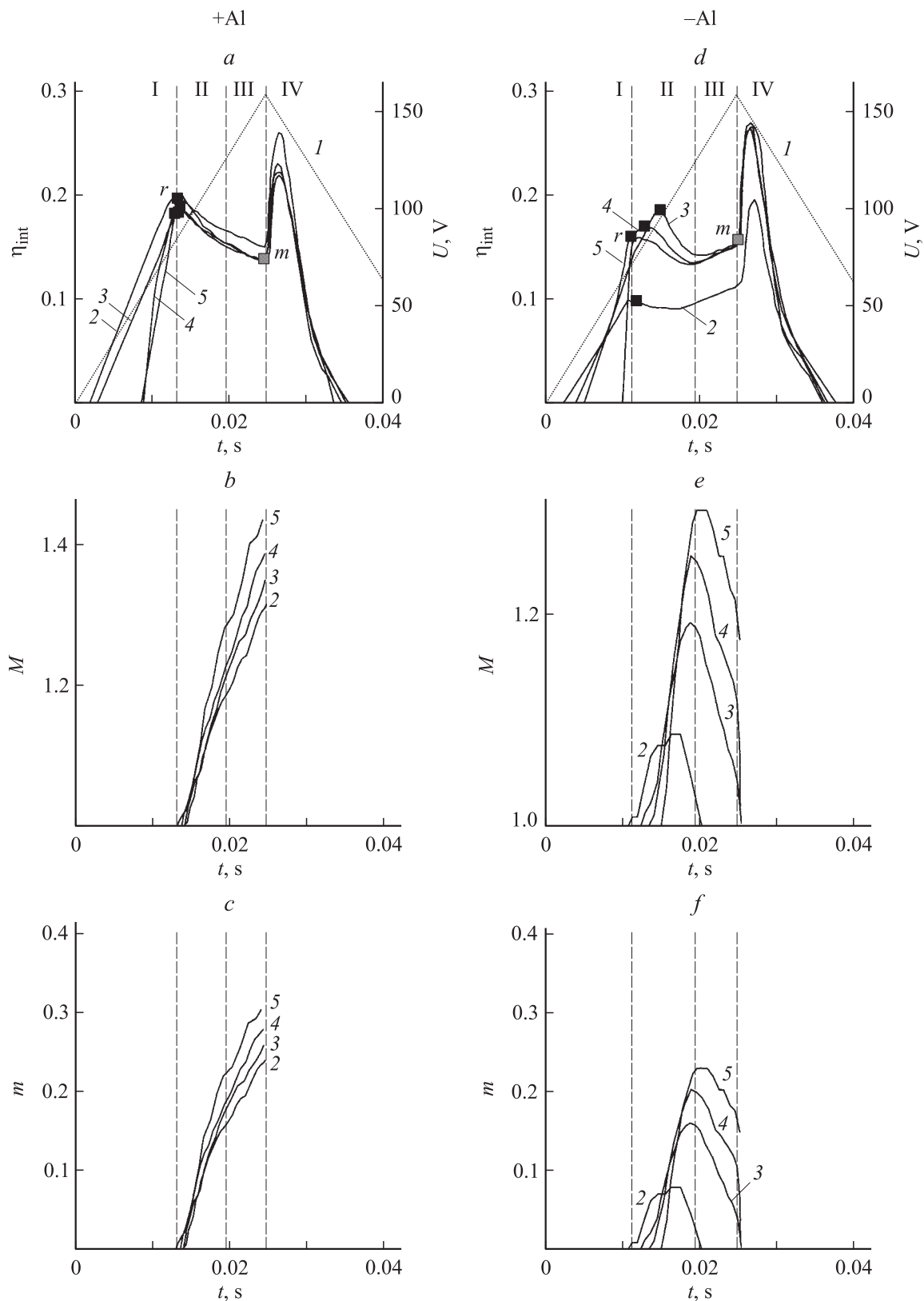


Рис. 4. Зависимости: *a, d* — $\eta_{\text{int}}(t)$; *b, e* — $M(t)$; *c, f* — $m(t)$. Кривые 1 — $U(t)$, 2 — $T_s = 0.5$, 3 — 5, 4 — 20, 5 — 100 s. *a-c* — вариант (+Al); *d-f* — (-Al). $U_m = 160$ V. Участки I, II, III, IV показаны для $T_s = 100$ s. 1-й полупериод напряжения $U(t)$. Образец № 2.

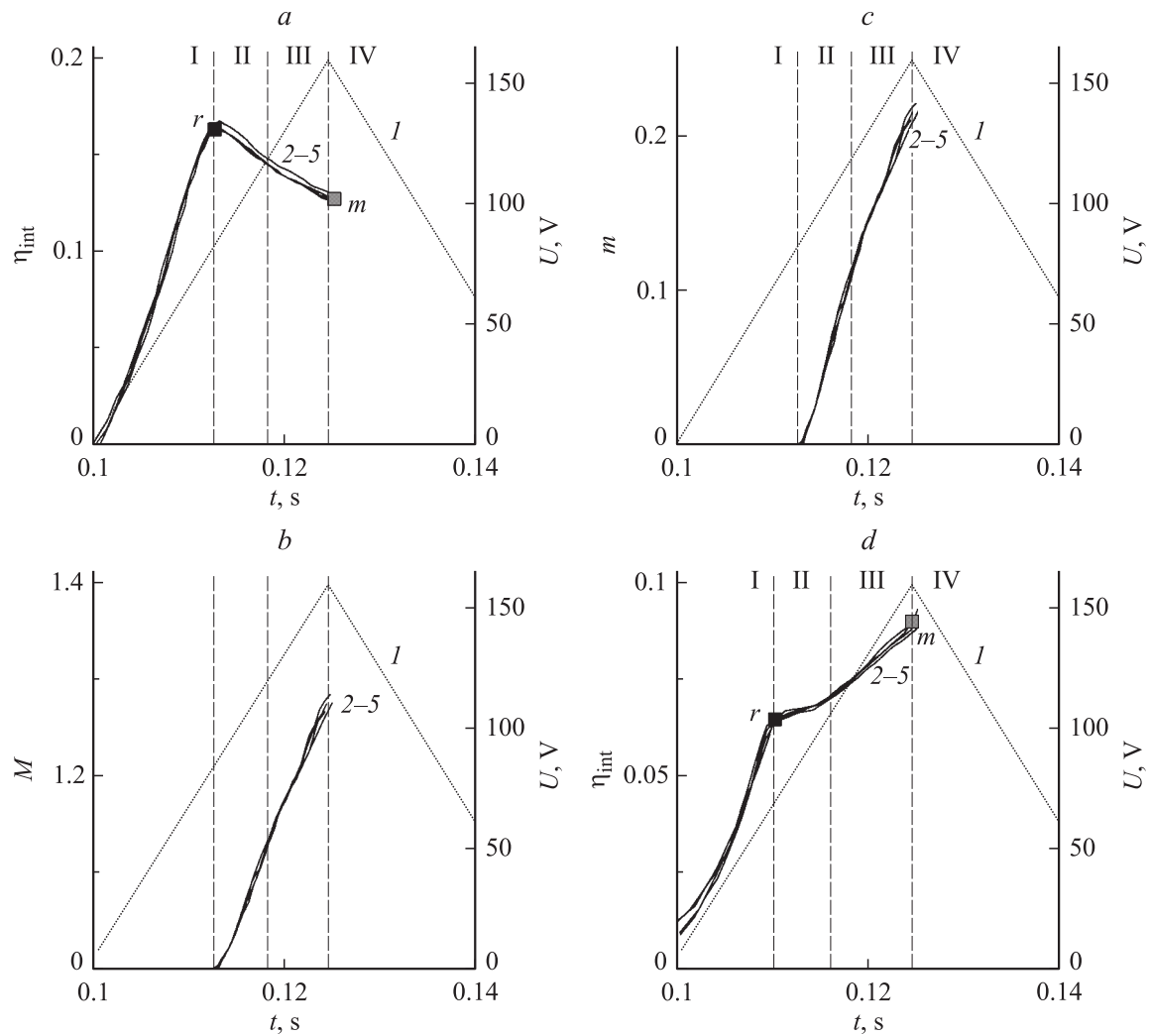


Рис. 5. Зависимости: *a, d* — $\eta_{int}(t)$; *b* — $M(t)$; *c* — $m(t)$. Кривые *1* — $U(t)$, *2* — $T_s = 0.5$, *3* — 5 , *4* — 20 , *5* — 100 s. *a, b, c* — вариант (+Al), *d* — (−Al). $U_m = 160$ V. 3-й полупериод напряжения $U(t)$. Образец № 2.

на важную роль в восстановлении исходного состояния ТП ЭЛИ нейтрализации части положительного объемного заряда в слое люминофора, имеющего постоянную времени перезарядки ~ 1 s [11]. При этом в условиях слабой нейтрализации этого заряда при $T_s = 0.5$ s ударная ионизация быстро прекращается (рис. 4, *e, f*). Подтверждением данного вывода является вид зависимостей $\eta_{int}(t)$, $M(t)$ и $m(t)$, полученных для третьего полупериода напряжения, т.е. фактически в непрерывном режиме возбуждения. Для варианта (+Al) указанные зависимости (рис. 5, *a-c*) не зависят от T_s , максимальное значение $\eta_{int}(t_r) = P_r$ несколько увеличилось (до ~ 0.22) при сохранении τ^* , максимальные значения $M = 1.28$ и $m = 0.22$ снизились по сравнению с первым полупериодом (рис. 4, *a, b, c*) из-за пониженной концентрации дефектов структуры с исходным зарядовым состоянием. Значения τ_r для варианта (+Al) образца № 2 составляют 5.9 ± 0.45 ms, что соответствует с учетом погрешности измерений величине τ_r для варианта (+Al) образца № 1. Для варианта (−Al) (рис. 5, *d*) при переходе в непре-

рывный режим наблюдается дальнейшее уменьшение значений $\eta_{int}(t)$ (до $\eta_{int}(t_r) \approx 0.065$) также при сохранении величины τ^* и полное исчезновение области ударной ионизации собственных дефектов структуры, что свидетельствует о полном истощении источника получаемых за счет ударной ионизации электронов и о практическом отсутствии восстановления исходного зарядового состояния указанных дефектов, являющихся источником этих электронов. Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что через период напряжения возбуждения влияние паузы между пачками импульсов напряжения возбуждения и соответственно увеличенного времени нейтрализации объемных зарядов в слое люминофора практически исчезает, а также подтверждают сделанный вывод о сильной дефектности области слоя люминофора, прилегающей к нижнему электроду, что вызывает дополнительное рассеяние энергии ускоренных электронов. При этом важнейшую роль в уменьшении максимальных значений $\eta_{int}(t)$ для варианта (−Al) и исчезновении ударной ионизации собственных

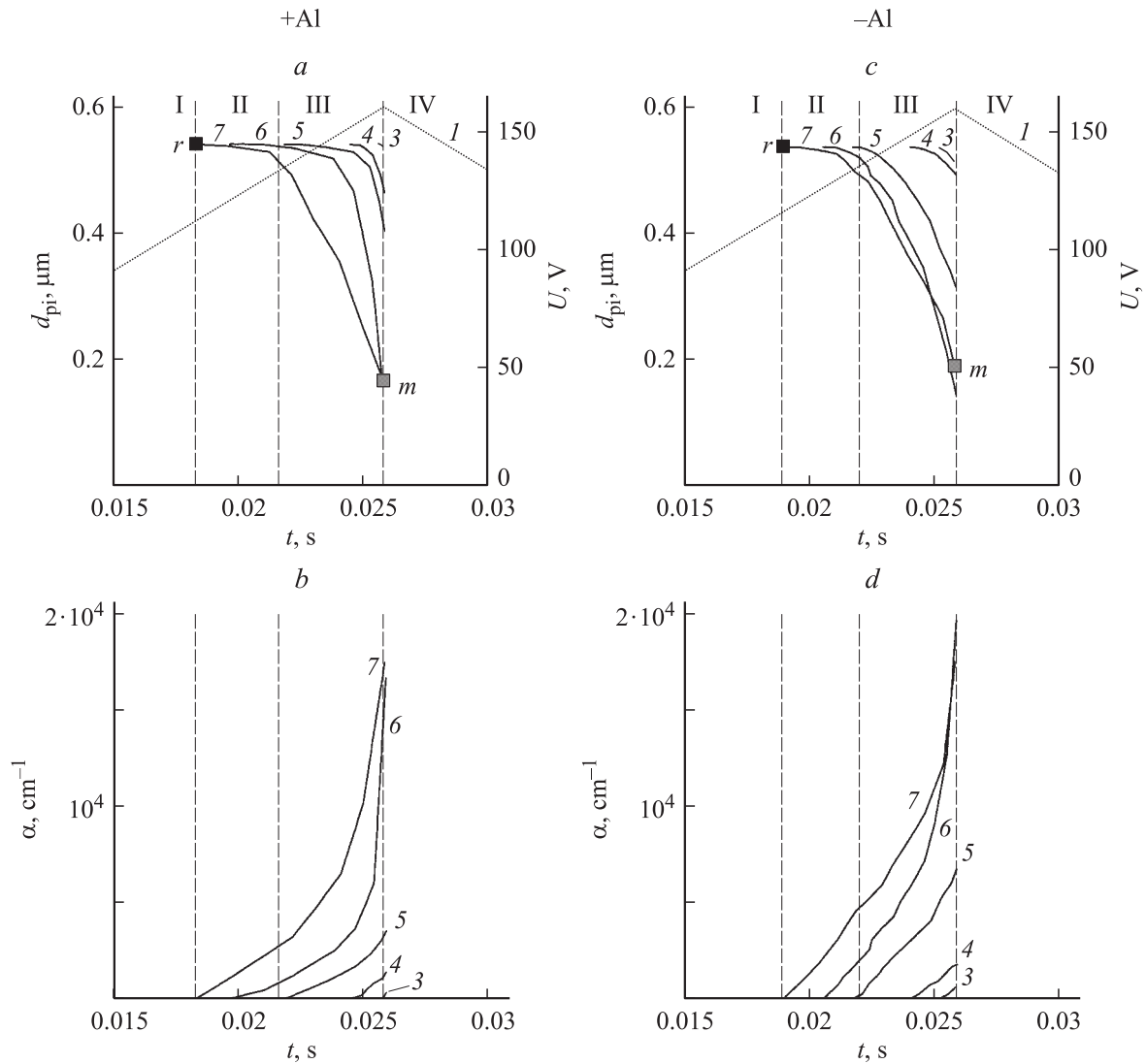


Рис. 6. Зависимости: *a, c* — $d_{pi}(t)$; *b, d* — $\alpha(t)$. Кривые 1 — $U(t)$, 3 — $U_m = 125$, 4 — 130, 5 — 140, 6 — 150, 7 — 160 V. $T_s = 1$ s. Участки I, II, III, IV показаны для $V_m = 160$ V. 1-й полупериод напряжения $U(t)$. Образец № 1.

дефектов структуры при переходе к непрерывному режиму возбуждения играют глубокие центры с постоянной времени нейтрализации ~ 1 s.

Зависимости от времени длины области ударной ионизации $d_{pi}(t)$, определенные в соответствии с (32), для образца № 1 (рис. 6, *a, c*) имеют пороговый характер: после достижения некоторого порога значения d_{pi} резко уменьшаются, достигая величины $0.13 \mu\text{m}$ для варианта (+Al) и $-0.14 \mu\text{m}$ для (-Al) при $U_m = 160$ V. При этом порог смещается в сторону меньших значений времени с увеличением U_m , что соответствует увеличению скорости нарастания поля в слое люминофора. Полученные минимальные величины d_{pi} свидетельствуют о том, что область ионизированных собственных дефектов структуры при $U_m = 150\text{--}160$ V занимает большую часть толщины слоя люминофора.

Зависимость от времени коэффициента ударной ионизации $\alpha(t)$ (рис. 6, *b, d*) при $U_m \geq 140$ V имеет сверх-

линейный характер, причем особенно быстрый рост зависимостей $\alpha(t)$ происходит при $U_m \geq 150$ V в соответствии с (25) из-за резкого уменьшения $d_{pi}(t)$. Максимальные значения $\alpha(t)$ составляют при $U_m = 160$ V для варианта (+Al) $\alpha = 1.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$; для (-Al) $\alpha = 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, что близко к оценочным величинам $\alpha = (2\text{--}3) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, приведенным в [16].

В соответствии со значительной асимметрией свойств образца № 2 (рис. 4) зависимости $d_{pi}(t)$ и $\alpha(t)$ для вариантов (\pm Al) в этом случае также существенно различаются. Для варианта (+Al) зависимости $d_{di}(t)$ (рис. 7, *a*) спадают более плавно, чем для образца № 1, и достигают минимума $d_{pi} = 0.06 \mu\text{m}$ при $T_s = 20$ s. При этом максимальное значение $\alpha(t)$ (рис. 7, *b*) составляет $\alpha = 4.7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. С уменьшением T_s до 0.5 s минимальное значение d_{pi} равно $0.09 \mu\text{m}$, а максимальная величина $\alpha = 2.6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, что близко к соответствующим значениям для образца № 1. В отличие от этого для

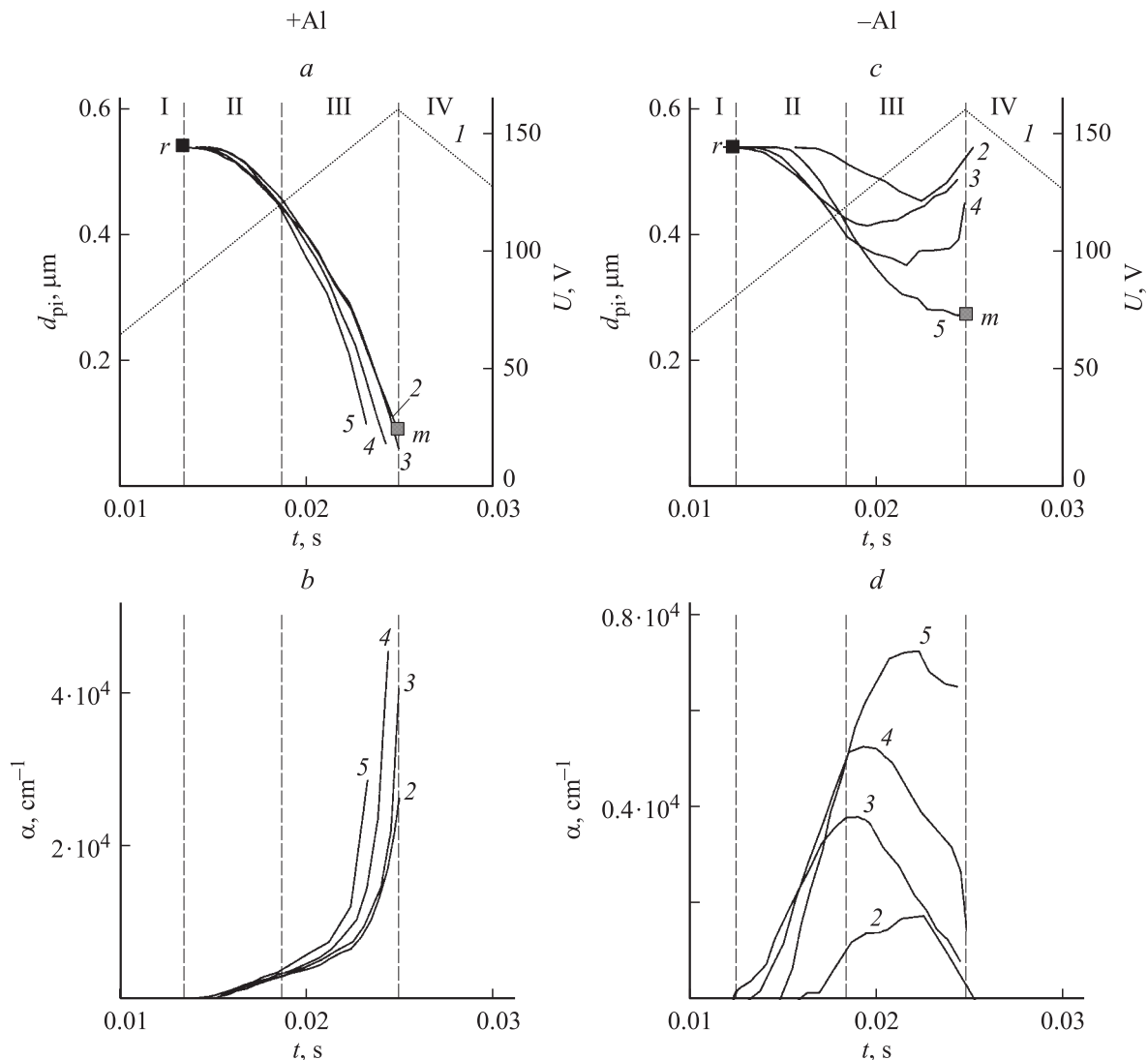


Рис. 7. Зависимости: *a, c* — $d_{pi}(t)$; *b, d* — $\alpha(t)$. Кривые 1 — $U(t)$, 2 — $T_s = 0.5$, 3 — 5, 4 — 20, 5 — 100 s. $U_m = 160$ V. Участки I, II, III, IV показаны для $T_s = 100$ s. 1-й полупериод напряжения $U(t)$. Образец № 2.

варианта (-Al) зависимости $d_{pi}(t)$ и $\alpha(t)$ (рис. 7, *c, d*) имеют экстремальный характер: $d_{pi}(t)$ характеризуется наличием минимумов для $T_s = 0.5, 5, 20$ s, а зависимость $\alpha(t)$ — максимумов. При этом наименьшая величина d_{pi} изменяется от $0.46 \mu\text{m}$ при $T_s = 0.5$ до $0.27 \mu\text{m}$ при $T_s = 100$ s, что больше минимальных значений d_{pi} для варианта (+Al) и образца № 1, а максимальные значения $\alpha(t)$ возрастают от $\alpha = 0.17 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ при $T_s = 0.5$ s до $0.7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ при $T_s = 100$ s, что существенно меньше соответствующих значений для варианта (+Al) и образца № 1. Такое поведение зависимостей $d_{pi}(t)$ и $\alpha(t)$ для варианта (-Al) образца № 2 подтверждает ранее сделанный вывод о наличии дефектной области в прилегающей к нижнему электроду части слоя люминофора, в которой эффективность ударной ионизации мала из-за сильного рассеяния энергии свободных электронов. С учетом неполной нейтрализации положительного объемного заряда в бывшей прианод-

ной области слоя люминофора во время паузы между последовательными включениями ТП ЭЛИ это приводит к значительному увеличению величин d_{pi} и существенно снижению значений α с уменьшением длительности паузы T_s вплоть до полного исчезновения ударной ионизации собственных дефектов структуры при переходе к третьему полупериоду напряжения возбуждения, т.е. непрерывному режиму (рис. 5, *d*).

Следует отметить, что для образца № 1 (рис. 6) и для варианта (+Al) (рис. 7, *a, b*) образца № 2 значения коэффициента ударной ионизации $\alpha(t)$ существенно возрастают также при уменьшении длины области ударной ионизации $d_{pi}(t)$. Это свидетельствует о существенном возрастании поля в указанной области.

Таким образом, развитая в настоящей работе методика позволяет определять важнейший параметр, характеризующий эффективность процесса электролюминесценции ТП ЭЛИ — вероятность излучательной релакса-

ции центров свечения Mn^{2+} , а также зависимости от времени коэффициента умножения, числа ионизаций, приходящихся на один электрон, вышедший из области сильного поля, длины области ударной ионизации и коэффициента ударной ионизации собственных дефектов структуры слоя люминофора из зависимостей от времени мгновенного внутреннего квантового выхода, полученных на основе экспериментальных данных при линейно нарастающем напряжении возбуждения низкой частоты (~ 10 Hz), когда скорость нарастания тока через слой люминофора не превышает скорости нарастания яркости свечения. При этом ввиду значительной дефектности части слоя люминофора, прилегающей к нижнему электроду, определение значений вероятности излучательной релаксации центров свечения P_r по максимуму зависимости мгновенного внутреннего квантового выхода от времени необходимо проводить при положительной полярности напряжения возбуждения на верхнем электроде ТП ЭЛИ, причем может использоваться как однократный режим возбуждения ТП ЭЛИ с определением P_r в первом полупериоде напряжения, так и непрерывный режим возбуждения.

Определены количественные значения важнейших параметров электролюминесценции в двух исследованных сериях образцов ТП ЭЛИ: вероятность излучательной релаксации центров свечения $P_r = 0.22-0.24$, постоянная времени излучательной релаксации центров свечения Mn^{2+} $\tau_r = 5.9-6.7$ ms, максимальные значения коэффициентов умножения $M = 1.44-1.48$, количество ионизаций, приходящихся на один электрон, вышедший из области ионизации $m = 0.3-0.32$, коэффициент ударной ионизации $\alpha = (1.8-4.7) \cdot 10^4$ cm $^{-1}$, минимальные величины длины области ударной ионизации собственных дефектов структуры слоя люминофора $d_{pi} = 0.06-0.14$ μ m.

Полученные в работе зависимости мгновенного внутреннего квантового выхода от коэффициента умножения электронов, зависимости от времени коэффициента умножения электронов, числа ионизаций, приходящихся на один электрон, вышедший из области ударной ионизации, коэффициента ударной ионизации и длины области ударной ионизации позволяют оценить эффективность процесса ударной ионизации при различных полярностях напряжения возбуждения и распределение собственных дефектов структуры, являющихся источником дополнительных свободных электронов, по толщине слоя люминофора.

Предложенный метод может быть использован также для определения параметров и характеристик электролюминесценции других люминофоров с внутрицентральной люминесценцией, возбуждаемой в сильном электрическом поле.

Работа поддержана грантом президента РФ № НШ.1482.2003.8.

Список литературы

- [1] Электролюминесцентные источники света / Под ред. И.К. Верещагина. М.: Энергоатомиздат, 1990. 168 с.
- [2] Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 74-83.
- [3] Гурин Н.Т., Сабитов О.Ю. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 5. С. 65-73.
- [4] Smith D.H. // J. Luminescence. 1981. Vol. 23. N 1. P. 209-233.
- [5] Max P. // Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения / Пер. с англ. Под ред. Г. Харбеке. М.: Мир, 1989. С. 264-292.
- [6] Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю. // ЖТФ. 2003. Т. 73. № 4. С. 100-112.
- [7] Mach P., Mueller G.O. // Semicond. Sci. Technol. 1991. Vol. 6. P. 305-323.
- [8] Гурин Н.Т., Рябов Д.В. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 1. С. 45-54.
- [9] Ohba J., Mizuta M., Kumimoto H. // J. Luminescence. 1981. Vol. 23. N 1. P. 111-118.
- [10] Гурин Н.Т., Сабитов О.Ю. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 22. С. 17-23.
- [11] Гурин Н.Т., Сабитов О.Ю., Шляпин А.В. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 48-58.
- [12] Bringuier E. // Phil. Mag. B. 1997. Vol. 75. N 2. P. 209-228.
- [13] Георгобидани А.Н., Пупинис П.А. Туннельные явления в люминесценции полупроводников. М.: Мир, 1994. 224 с.
- [14] Hitt J.C., Keir P.D., Wager J.F. et al. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83. N 2. P. 1141-1145.
- [15] Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю. // Письма в ЖТФ. 2001. Вып. 22. С. 52-57.
- [16] Zeinert A., Barthou C. et al. // Semicond. Sci. Technol. 1997. Vol. 12. P. 1479-1486.