

06:07

Характеристики поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик—полупроводник в тонкопленочных электролюминесцентных излучателях на основе ZnS:Mn

© Н.Т. Гурин, О.Ю. Сабитов, А.М. Афанасьев

Ульяновский государственный университет
E-mail: gurinnt@sv.ulsu.ru

Поступило в Редакцию 2 сентября 2009 г.

Выполнено моделирование распределения плотности заполненных поверхностных состояний (ПС) на катодной границе раздела диэлектрик—люминофор тонкопленочных электролюминесцентных излучателей (ТП ЭЛИ) по энергии на основе экспериментальных данных. Получены зависимости указанных распределений от режима возбуждения ТП ЭЛИ. Показано, что данные распределения сдвигаются в сторону более глубоких уровней ПС при уменьшении частоты напряжения возбуждения и увеличения паузы между двумя соседними включенными состояниями ТП ЭЛИ, что соответствует каскадному механизму релаксации электронов, захваченных на ПС. Определены максимальные значения плотности заполненных ПС на катодной границе, с которой осуществляется туннелирование электронов, $\sim 2.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, энергетической плотности указанных ПС — $2 \cdot 10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$. Оценены значения равновесного уровня Ферми — 1.25 eV ниже дна зоны проводимости и значения квазиравновесного уровня Ферми в процессе работы ТП ЭЛИ 0.6–1.25 eV.

Как известно, процесс люминесценции в тонкопленочных электролюминесцентных излучателях (ТП ЭЛИ) структуры металл—диэлектрик—полупроводник—диэлектрик—металл (МДПДМ) на основе ZnS:Mn обусловлен туннелированием носителей заряда с поверхностных состояний (ПС) катодной границы раздела диэлектрик—полупроводник в сильном электрическом поле, последующим ударным возбуждением центров свечения Mn^{2+} и размножением носителей из-за

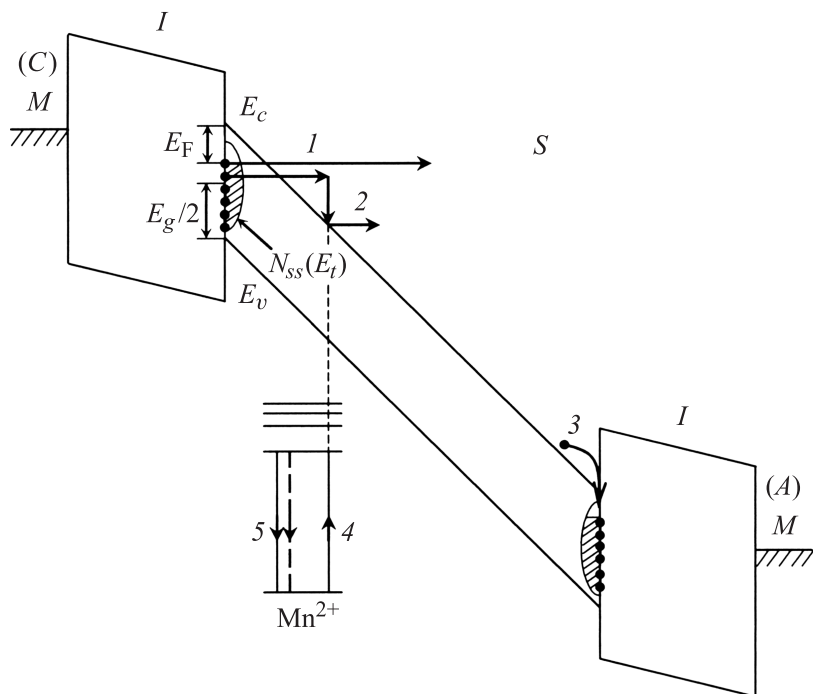


Рис. 1. Схематическая зонная диаграмма исследуемых ТП ЭЛИ: C — катод, A — анод, E_c — дно зоны проводимости, E_v — потолок валентной зоны, E_g — ширина запрещенной зоны, E_F — квазиуровень Ферми; I — туннелирование электронов, 2 — ударное возбуждение центров свечения и лавинное размножение носителей заряда, 3 — захват электронов на ПС анодной границы.

ударной ионизации собственных дефектов структуры и примесей с последующим захватом горячих электронов на поверхностные состояния анодной границы полупроводник–диэлектрик [1,2] (рис. 1).

Распределение плотности ПС N_{ss} по энергии E_t , отсчитываемой от дна зоны проводимости люминофора $N_{ss}(E_t)$, определяет характеристики первой области генерации электронов в ЭЛИ — области туннелирования их с ПС, форму и величину туннельного тока I_{p0} с ПС, тока, протекающего через слой люминофора I_p , форму вольт-амперной

характеристики слоя люминофора и ЭЛИ в целом, а следовательно, и светотехнические характеристики ЭЛИ. Заполнение ПС электронами определяет также положение равновесного и квазиравновесного уровней Ферми на границе раздела диэлектрик–полупроводник и, следовательно, описание физики работы ЭЛИ. Известные оценки положения равновесного уровня Ферми дают 0.9 eV [3] и от 0.7 до 2.0 eV [4] ниже дна зоны проводимости. Распределение энергетической плотности ПС получено в [5] путем моделирования плотности туннельного тока с использованием экспериментальных вольт-зарядовых характеристик ТП ЭЛИ. Однако при этом для моделирования использовались значения полного заряда, протекающего через ТП ЭЛИ, отличающиеся от значений заряда, протекающего через слой люминофора [6–8], и не учитывалось умножение туннелировавших с ПС электронов в слое люминофора.

Целью работы являются определение распределения плотности заполненных ПС по энергии и изменения его в зависимости от условий возбуждения ТП ЭЛИ, а также оценка положения равновесного и квазиравновесного уровней Ферми в процессе работы ТП ЭЛИ.

Известные экспериментальные методы определения параметров и характеристик ПС на границе диэлектрик–полупроводник используются, как правило, для структур металл–диэлектрик–полупроводник в области невысоких электрических полей на постоянном [9] либо переменном токе [10] и не позволяют оценить динамику изменения заполнения уровней ПС в процессе работы ТП ЭЛИ в области полей $> 10^6$ V/cm.

Для определения динамики изменения заполнения уровней ПС в процессе работы ТП ЭЛИ используем результаты работ [2,6–8].

В соответствии с [2] плотность тока электронов dJ_{p0} , туннелировавших с ПС катодной границы диэлектрик–полупроводник, лежащих по энергии от E_t до $E_t + dE_t$ от дна зоны проводимости, равна

$$dJ_{p0} = qN_{ss}^e(E_t)f(E_t, t)W(E_t, t)dE_t, \quad (1)$$

где q — заряд электрона, $N_{ss}^e(E_t)f(E_t, t)$ — количество электронов, находящихся на уровнях ПС с энергией от E_t до $E_t + dE_t$ в момент времени t , $N_{ss}^e(E_t)$ — энергетическая плотность распределения ПС ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$), $f(E_t, t)$ — занятость уровней ПС с энергией от E_t до $E_t + dE_t$, которая равна единице для заполненного уровня и нулю —

для незаполненного, $W(E_t, t)$ — скорость (вероятность в единицу времени) туннельной эмиссии электронов с ПС:

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

где $F_p(t)$ — электрическое поле в прикатодной области слоя люминофора, m^* — эффективная масса электрона, \hbar — постоянная Планка. При этом полагается, что ловушки ПС одновалентны [2], нейтральны, когда заняты, и положительно заряжены, когда свободны [6,8].

Из (1) можно определить энергетическую плотность распределения заполненных уровней ПС по энергии

$$N_{ss}^e(E_t)f(E_t, t) = \frac{1}{q} \frac{dJ_{p0}}{dE_t} \frac{1}{W(E_t, t)}. \quad (3)$$

Учитывая, что величины J_{p0} и E_t в процессе работы ТП ЭЛИ зависят от времени [6–8], выражение (3) запишем в виде

$$N_{ss}^e[E_t(t)]f[E_t(t)] = \frac{1}{q} \frac{dJ_{p0}(t)}{dE_t(t)} \frac{1}{W[E_t(t)]}. \quad (4)$$

Точное выражение для определения $W[E_t(t)] = W(t)$ из экспериментальных данных получено нами в [8]:

$$W(t) = \frac{I_p(t) - [Q_p(t)/M(t)][dM/dt]}{M(t)[Q_{ss} - Q_p(t)]}, \quad (5)$$

где $I_p(t)$, $Q_p(t)$ — ток и заряд, протекающие через слой люминофора, т.е. ток и заряд электронов, выходящих из области ударной ионизации, $M(t)$ — коэффициент умножения электронов в слое люминофора, $M(t) = n_p(t)/n_{p0}(t)$, $n_{p0}(t)$ и $n_p(t)$ — количество электронов, туннелировавших с ПС и вошедших в области ударной ионизации и вышедших из этой области, соответственно, Q_{ss} — количество запасенного заряда на ПС, перенесенного через слой люминофора в течение одного цикла работы ТП ЭЛИ. При этом плотность тока электронов, туннелировавших с ПС, равна [6–8]

$$J_{p0}(t) = \frac{I_{p0}(t)}{S_e} = \frac{W(t)}{S_e} \left[Q_{ss} - \frac{Q_p(t)}{M(t)} \right], \quad (6)$$

где S_e — площадь ТП ЭЛИ, $I_{p0}(t)$ — ток электронов с ПС. Величины $I_p(t)$, $Q_p(t)$, Q_{ss} определяются из экспериментально измеренного

полного тока, протекающего через ТП ЭЛИ аналогично [3–5], значения $M(t)$ — аналогично [8], а зависимости $E_t(t)$ и $W(t)$ определяются путем моделирования экспериментальных зависимостей $I_p(t)$ в соответствии с [8]. Соотнося для каждого момента времени t значения J_{p0} и E_t , а также W , можно определить зависимости $J_{p0}(E_t)$, $W(E_t)$ и в соответствии с (4) — распределение энергетической плотности заполненных ПС $N_{ss}^e[E_t(t)]f[E_t(t)] = N_{ss}^e(E_t)$.

Распределение плотности заполненных ПС по энергии E_t при этом находим в виде

$$N_{ss}(E_t) = \int_{E_{t1}}^{E_{t2}} N_{ss}^e(E_t) dE_t, \quad (7)$$

где $E_{t1}–E_{t2}$ — интервал энергий заполненных уровней ПС, с которых осуществляется туннелирование электронов, полученный при моделировании процесса в [8].

Экспериментальные исследования выполнялись на образцах ТП ЭЛИ и по методике, аналогичной описанной в [6–8]. Возбуждение ТП ЭЛИ осуществлялось импульсами, состоящими из двух периодов напряжения $U(t)$ треугольной формы частотой $f = 2, 10, 50, 200$ Hz с периодом запуска 0.5, 1, 5, 10, 20, 50, 100 s и в непрерывном режиме при тех же частотах f . Амплитуда напряжения возбуждения U_m изменялась от 110 до 160 V с подачей положительного или отрицательного напряжения на верхний алюминиевый электрод ТП ЭЛИ — +Al и –Al соответственно.

Распределение $N_{ss}(E_t)$ для различных частот напряжения возбуждения f в непрерывном режиме (рис. 2) имеет монотонно возрастающий характер и не достигает максимума. С увеличением частоты f распределение $N_{ss}(E_t)$ сдвигается в область меньших значений E_t , что объясняется уменьшением времени паузы между включенными состояниями ТП ЭЛИ в соседних полупериодах напряжения возбуждения (экспериментально измеренные значения времени паузы для варианта +Al составляли для частот: 2 Hz \approx 53 ms, 10 Hz \approx 15.9 ms, 50 Hz \approx 3.58 ms, 200 Hz \approx 0.95 ms). Происходящий при выключении ТП ЭЛИ ударный Оже-захват горячих электронов зоны проводимости люминофора на ПС анодной границы раздела люминофор–диэлектрик сопровождается переходом электронов с заполненных ПС на менее глубокие по энергии незаполненные ПС, которые затем теряют энер-

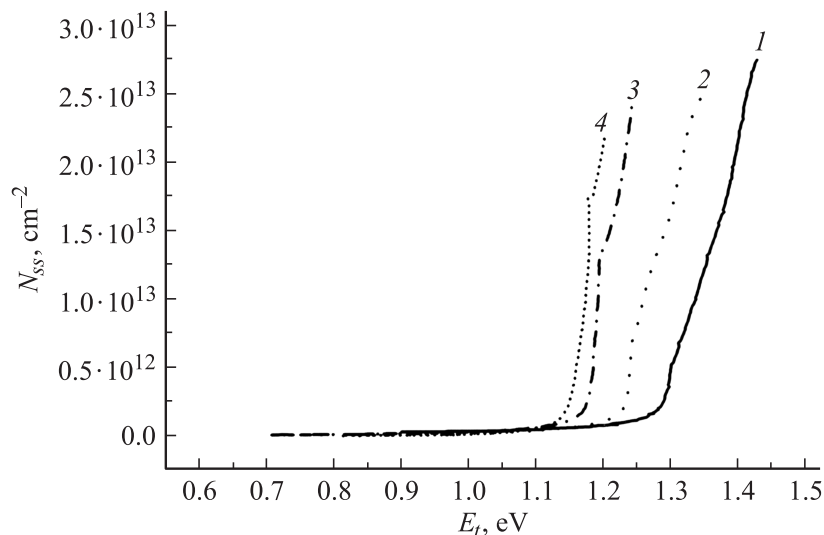


Рис. 2. Зависимости $N_{ss}(E_t)$ для различных частот f напряжения возбуждения: 1 — $f = 2$ Hz, 2 — 10 Hz, 3 — 50 Hz, 4 — 200 Hz. $U_m = 160$ V. Непрерывный режим возбуждения. Вариант +Al.

гию по каскадному механизму, заполняя постепенно более глубокие незаполненные ПС [11]. В результате с уменьшением частоты f в паузе между включенными состояниями ТП ЭЛИ захваченные на ПС анодной границы электроны успевают заполнить более глубокие уровни ПС.

Для оценки времени релаксации заполненных ПС были получены распределения $N_{ss}(E_t)$ для различных периодов запуска импульсов напряжения возбуждения T_s при частоте $f = 10$ Hz (рис. 3). Изменение распределений $N_{ss}(E_t)$ с увеличением T_s подтверждает данные рис. 2 о заполнении захваченными на ПС электронами более глубоких незаполненных уровней во время паузы между соседними включенными состояниями ТП ЭЛИ, причем при $T_s > 5$ s наступает насыщение заполнения уровней с $E_t \approx 1.25$ eV и плотностью заполненных ПС $\sim (5-6) \cdot 10^{12}$ cm^{-2} , в то время как максимальное значение плотности заполненных ПС достигает $\sim 2.5 \cdot 10^{13}$ cm^{-2} при $E_t = 1.35-1.4$ eV (рис. 2, 3). Оценка полного времени заполнения уровня ПС с энергией

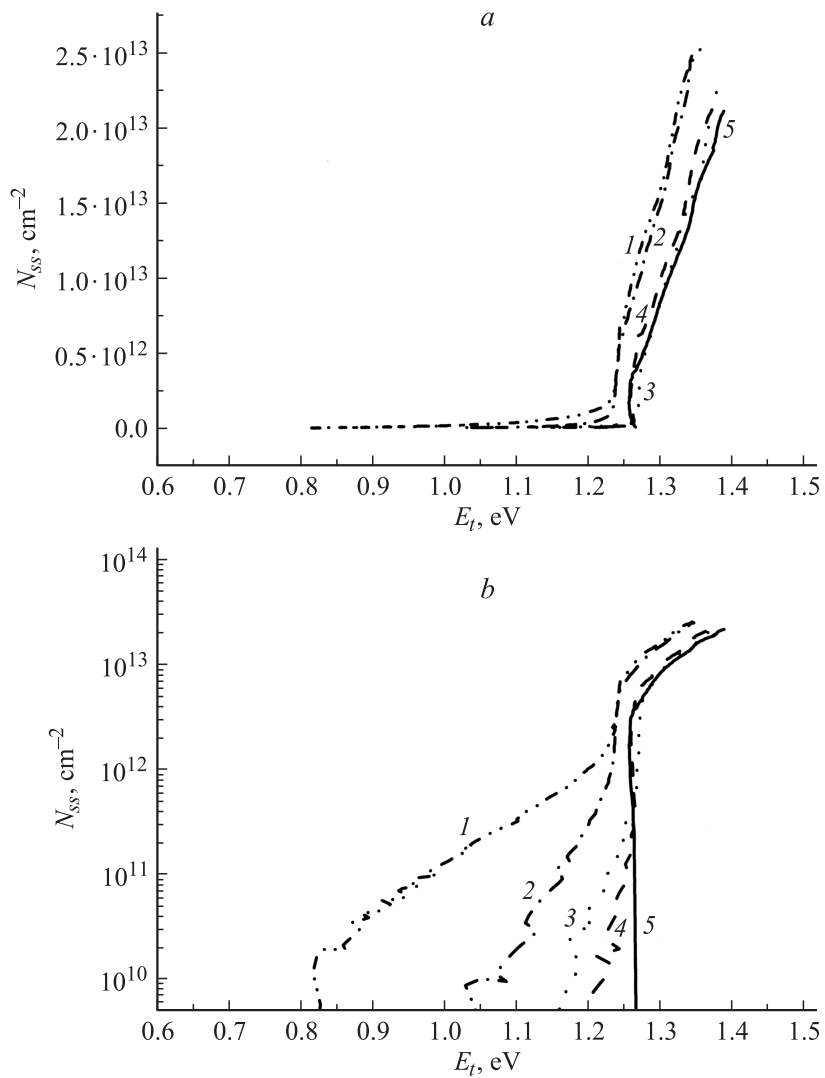


Рис. 3. Зависимости $N_{ss}(E_t)$ для различных значений T_s : *a* — в линейном масштабе, *b* — в полулогарифмическом масштабе. 1 — непрерывный режим, 2 — $T_s = 0.5$ s, 3 — 1 s, 4 — 5 s, 5 — 10 s. $U_m = 160$ V. $f = 10$ Hz. Первый полупериод напряжения возбуждения. Вариант +Al.

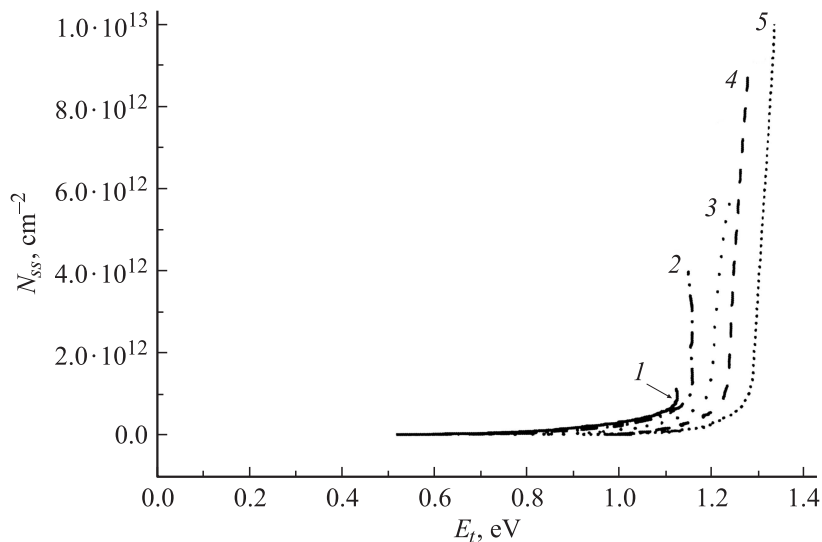


Рис. 4. Зависимости $N_{ss}(E_t)$ для различных значений U_m : 1 — $U_m = 120$ V, 2 — 130 V, 3 — 140 V, 4 — 150 V, 5 — 160 V. $f = 10$ Hz. $T_s = 1$ s. Первый полупериод напряжения возбуждения. Вариант +Al.

$E_t = 1.23$ eV (рис. 3), проведенная в предположении бимолекулярного закона спада плотности заполненных ПС со временем, дает значение около 5 s.

Распределения плотностей заполненных ПС с увеличением амплитуды импульсов напряжения возбуждения U_m при фиксированном значении $T_s = 1$ s сдвигаются в область больших значений E_t (рис. 4). Это объясняется тем, что в квазистационарном режиме возбуждения с ростом U_m в течение времени $T_s - 2T = 0.8$ s (T — период следования импульсов напряжения возбуждения) происходят освобождение путем туннелирования электронов с более глубоких заполненных ПС катодной границы раздела „люминофор–диэлектрик“ и релаксация захваченных у анодной границы раздела электронов ПС до более глубоких уровней E_t . Меньшие максимальные значения плотности заполненных ПС при более низких U_m соответствует более низким значениям токов и зарядов, протекающих через слой люминофора [7].

Аналогичные результаты получены для варианта –Al.

Следует отметить, что зависимости энергетической плотности распределения заполненных ПС $E_{ss}^e(E_i)$, рассчитанных по формулам (3), (4), в области $E_i = 0.6-1.4$ eV для различных режимов работы ТП ЭЛИ (рис. 1–3) немонокотны, а максимальные значения N_{ss}^e находятся в пределах от $\sim 2 \cdot 10^{14}$ до $10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$.

На основе полученных данных можно оценить положение равновесного и квазиравновесного уровней Ферми. Общее количество заполненных уровней ПС при $S_e = 1.77 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ достигает $4.4 \cdot 10^{11}$ и превышает почти на порядок количество энергетических уровней в запрещенной зоне люминофора, обусловленных собственными дефектами структуры (вакансии Zn, S), составляющее при их концентрации $8.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ и толщине слоя люминофора $0.54 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ [7] — $7.8 \cdot 10^{10}$. Поэтому положение равновесного уровня Ферми в слое люминофора будет определяться главным образом заполненными ПС на границе раздела диэлектрик–люминофор, когда все энергетические уровни ПС ниже уровня Ферми заполнены, а выше уровня Ферми — свободны [2,4,9], и в исследованных ТП ЭЛИ при $T_s = 100$ s может быть оценено величиной ~ 1.25 eV (рис. 3), а квазиравновесные значения уровня Ферми существенно зависят от режима возбуждения ТП ЭЛИ и для исследованных режимов могут составлять от 0.6 до 1.25 eV (рис. 2–4).

Список литературы

- [1] Müller G.O., Mach R., Selle B., Schulz G. // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. V. 110. P. 657–669.
- [2] Bringuier E. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. N 3. P. 1314–1325.
- [3] Bringuier E. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. N 9. P. 4291–4312.
- [4] Wager J.F., Hitt J.C., Baukol B.A., Bender J.P., Keszler D.A. // J. Luminescence. 2002. V. 97. N 1. P. 68–81.
- [5] Krasnov A.N. // Thin Solid Films. 1999. V 347. P. 1–13.
- [6] Гурин Н.Т., Рябов Д.В., Сабитов О.Ю., Афанасьев А.М. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 3. С. 79–85.
- [7] Гурин Н.Т., Афанасьев А.М., Сабитов О.Ю., Рябов Д.В. // ФТП. 2006. Т. 40. В. 8. С. 949–961.
- [8] Гурин Н.Т., Сабитов О.Ю., Афанасьев А.М. // ФТП. 2007. Т. 41. В. 10. С. 1168–1177.

- [9] *Ржанов А.В.* Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, гл. ред. физ.-мат. литературы, 1971. 486 с.
- [10] *Овсюк В.Н.* Электронные процессы в полупроводниках с областями пространственного заряда. Новосибирск: Наука, 1984. 254 с.
- [11] *Гурин Н.Т., Сабитов О.Ю.* // ФТП. 2008. Т. 42. В. 8. С. 692–705.