

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

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

Ульяновский государственный университет,
432970 Ульяновск, Россия

(Получена 21 июля 2009 г. Принята к печати 7 сентября 2009 г.)

Выполнено моделирование распределения плотности заполненных поверхностных электронных состояний на катодной границе раздела диэлектрик—(люминофор тонкопленочных электролюминесцентных излучателей) в зависимости от энергии на основе экспериментальных данных. Получены зависимости указанных распределений от режима возбуждения излучателей. Показано, что данные распределения сдвигаются в сторону более глубоких уровней поверхностных состояний при уменьшении частоты напряжения возбуждения и увеличении паузы между двумя соседними включенными состояниями излучателей, что соответствует каскадному механизму релаксации электронов, захваченных на поверхностные состояния. Определены: коэффициент каскадного захвата электронов, $(4-5) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$; мгновенное время жизни электронов до релаксации 0.2–0.25 с; сечение захвата электронов на более глубокие уровни поверхностных состояний — более или порядка $(6.7-8.3) \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$; максимальные значения плотности заполненных поверхностных состояний на катодной границе, с которых осуществляется туннелирование электронов, $\sim 2.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, и энергетической плотности указанных поверхностных состояний, $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$. Значения квазиравновесного уровня Ферми на поверхности в процессе работы электролюминесцентных излучателей изменяются в пределах 0.9–1.35 эВ в зависимости от режима возбуждения.

1. Введение

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

При работе ТП ЭЛИ в непрерывном или импульсном режимах возбуждения, изменения тока и заряда, протекающих через слой люминофора и определяющих светотехнические характеристики ЭЛИ, зависят как от толщины и диэлектрической проницаемости электролюминесцентного и диэлектрических слоев структуры, так и от динамики опустошения и заполнения ПС на катодной и анодной границах разделов диэлектрик—люминофор соответственно [2–5].

Распределение плотности заполненных 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, а также тока, протекающего через слой люминофора I_p ; форму вольт-амперной характеристики слоя люминофора и ЭЛИ в

целом, а следовательно, и светотехнические характеристики ЭЛИ. При этом плотность заполненных ПС достигает $5 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [2,6,7], а распределение глубины залегания ПС, с которых осуществляется туннелирование электронов, зависит от режима возбуждения ТП ЭЛИ (импульсный с паузой между пачками импульсов или непрерывный), от амплитуды, полярности импульсов напряжения возбуждения. При первом включении ТП ЭЛИ заполненные ПС расположены в области от 0.7–0.9 до 1.35–1.63 эВ от дна зоны проводимости [3–6]. В непрерывном режиме возбуждения и в третьем полупериоде импульсного напряжения возбуждения минимальная глубина залегания таких ПС для одного образца составляет 0.1, 0.37, 0.67 эВ при амплитуде импульсного напряжения $U_m = 120, 140$ и 160 В соответственно, а для другого образца 0.05 эВ при $U_m = 160 \text{ В}$ [4]. Заполнение ПС электронами определяет также положение равновесного и квазиравновесного уровней Ферми на границе раздела диэлектрик—полупроводник и, следовательно, описание физики работы ЭЛИ. Известные теоретические оценки положения равновесного уровня Ферми дают 0.9 эВ [8] и от 0.7 до 2.0 эВ [9] ниже дна зоны проводимости. Распределение энергетической плотности ПС получено в [10] 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 [3–5], и не учитывалось лавинное умножение туннелировавших с ПС электронов в слое люминофора за счет ударной ионизации прежде всего собственных дефектов структуры.

[¶] E-mail: gurinnt@sv.ulsu.ru

Ранее нами в результате моделирования плотности заполненных ПС от энергии на основе экспериментальных данных получены зависимости указанных распределений от режима возбуждения ТП ЭЛИ и показано, что данные распределения сдвигаются в сторону более глубоких уровней ПС при уменьшении частоты напряжения возбуждения и увеличении паузы между соседними включенными состояниями ТП ЭЛИ. При этом оценочные значения равновесного уровня Ферми составляли 1.25 эВ ниже дна зоны проводимости, а значения квазиравновесного уровня Ферми в процессе работы ТП ЭЛИ составляли 0.6–1.25 эВ [7].

Цель работы заключается в дальнейшем исследовании распределения плотности заполненных ПС по энергии и изменения его в зависимости от условий возбуждения ТП ЭЛИ, а также в определении положения равновесного и квазиравновесного уровней Ферми в процессе работы ТП ЭЛИ.

2. Теоретический анализ

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 [11] либо переменном токе [12] и не позволяют оценить динамику изменения заполнения уровней ПС в процессе работы ТП ЭЛИ в области полей более 10^6 В/см.

Для определения динамики изменения заполнения уровней ПС в процессе работы ТП ЭЛИ используем результаты работ [2–5].

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 ($\text{см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$), $f(E_t, t)$ — 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:

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

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 [3,5].

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

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

Учитывая, что величины J_{p0} и E_t в процессе работы ТП ЭЛИ зависят от времени [3–5], выражение (3) запишем в виде

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

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

$$N_{ss}(E_t) = \int_{E_{t1}}^{E_{t2}} N_{ss}^e(E_t)dE_t, \quad (5)$$

где $E_{t2}-E_{t1}$ — интервал энергий заполненных уровней ПС, с которых осуществляется туннелирование электронов, полученный при моделировании процесса в [5].

В [3–5] определены зависимости от времени толщины слоя объемного заряда в прианодной области и длины области ударной ионизации; уточнены зависимости от времени поля в области потенциального барьера на катодной границе раздела, максимальной глубины залегания поверхностных состояний, с которых осуществляется туннелирование электронов; вероятности туннелирования электронов, а также коэффициента ударной ионизации глубоких центров, обусловленных собственными дефектами структуры слоя люминофора.

При этом точное выражение для определения $W[E_t(t)] = W(t)$ из экспериментальных данных получено нами в [5]:

$$W(t) = \frac{I_p(t) - \frac{Q_p(t)}{M(t)} \left(\frac{dM}{dt}\right)}{M(t)[Q_{ss} - Q_p(t)]}, \quad (6)$$

где $I_p(t)$ — ток, протекающий через слой люминофора, т.е. ток электронов, выходящих из области ударной ионизации, $M(t)$ — коэффициент умножения электронов в слое люминофора, определяемый в соответствии с [13] в виде

$$M(t) = \frac{Q_p(t)}{Q_{p0}(t)} = \frac{n_p(t)}{n_{p0}(t)}, \quad (7)$$

$Q_{p0}(t)$, $n_{p0}(t)$ и $Q_p(t)$, $n_p(t)$ — заряд и количество электронов, туннелировавших с ПС и вошедших в область ударной ионизации, а также 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 [3–5]

$$J_{p0}(t) = \frac{I_{p0}(t)}{S_e} = \frac{W(t)}{S_e} \left[Q_{ss} - \frac{Q_p(t)}{M(t)}\right], \quad (8)$$

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

из экспериментально измеренного полного тока $I_e(t)$, протекающего через ТП ЭЛИ, аналогично [2–5];

$$\begin{aligned} I_p(t) &= I_e(t) \frac{C_i + C_p}{C_i} - C_p \frac{dU(t)}{dt} \\ &= C_i \frac{dU(t)}{dt} - (C_i + C_p) d_p \frac{dF_p(t)}{dt}, \end{aligned} \quad (9)$$

где C_i, C_p — емкости диэлектрических слоев и слоя люминофора соответственно, $F_p(t)$ — среднее поле в слое люминофора, d_p — толщина слоя люминофора;

$$\begin{aligned} F_p(t) &= -\frac{1}{d_p} \left[U(t) - \frac{1}{C_i} \int_0^t I_e(t) dt \right] + F_{\text{pol}}(t) \\ &= -\frac{1}{d_p} \left[U(t) - \frac{Q_e(t)}{C_i} \right] + F_{\text{pol}}(t), \end{aligned} \quad (10)$$

где $F_{\text{pol}}(t)$ — поле, включающее в себя квазистационарное поле остаточной поляризации диэлектрических слоев ТП ЭЛИ $F_i(t)$, возникающее после первого включения ТП ЭЛИ и остающееся фактически постоянным до следующего включения, а также поле, обусловленное объемными зарядами в слое люминофора, возникающими прежде всего из-за ударной ионизации собственных дефектов структуры люминофора в прианодной области, $F_{\text{pa}}(t)$, а также примесей и из-за захвата носителей заряда глубокими центрами.

Поле $F_i(t)$ определяется в соответствии с [2] в виде

$$F_i(t) = -\frac{1}{d_i} \left[\frac{C_p}{C_i + C_p} U(t) + \frac{Q_p(t)}{C_i + C_p} \right], \quad (11)$$

где d_i — толщина диэлектрических слоев ТП ЭЛИ.

Поле в прианодной области люминофора $F_{\text{pa}}(t)$ находим в виде [14]

$$F_{\text{pa}}(t) = \frac{F_{\text{pc}}(t)x(t) - F_p(t)d_p}{d_{\text{pa}}(t)}, \quad (12)$$

где $F_{\text{pc}}(t)$ — поле в прикатодной области слоя люминофора

$$F_{\text{pc}}(t) = -\frac{1}{d_p} \left[\frac{C_i}{C_i + C_p} U(t) - \frac{Q_p(t)}{M(t)(C_i + C_p)} \right], \quad (13)$$

$x(t)$ — расстояние от прикатодной границы до слоя объемного заряда в прианодной области

$$x(t) = d_p \frac{F_p(t) + m(t)Q_p(t)/2\varepsilon\varepsilon_0S_e}{F_{\text{pc}}(t) + m(t)Q_p(t)/2\varepsilon\varepsilon_0S_e}, \quad (14)$$

ε — диэлектрическая проницаемость люминофора, ε_0 — электрическая постоянная,

$$m(t) = 1 - \frac{1}{M(t)} \quad (15)$$

— число ионизаций, приходящихся на один электрон, вышедший из области сильного поля.

Толщина слоя объемного заряда в прианодной области d_{pa} составляет

$$d_{\text{pa}}(t) = d_p - x(t) = d_p \left[1 - \frac{F_p(t) + m(t)Q_p(t)/2\varepsilon\varepsilon_0S_e}{F_{\text{pc}}(t) + m(t)Q_p(t)/2\varepsilon\varepsilon_0S_e} \right]. \quad (16)$$

Ток, протекающий через слой люминофора, с учетом лавинного размножения носителей определяется в виде [5]

$$I_p(t) = \frac{dQ_p(t)}{dt} = Q_{p0}(t) \frac{dM(t)}{dt} + M(t)I_{p0}(t). \quad (17)$$

Значения Q_{ss} определяются из зависимостей $Q_p(t)$ как максимальный заряд, протекший через слой люминофора за полупериод напряжения возбуждения $U(t)$.

Зависимости $M(t)$ определяются из зависимости мгновенного квантового выхода от времени $\eta_{\text{int}}(t)$ по методике [5,13]

$$M(t) = \frac{\eta_{\text{int}}(t_r)}{\eta_{\text{int}}(t)} = \frac{\eta_{\text{int}}(t_r)I_p(t)}{AL(t)}, \quad (18)$$

где $L(t)$ — зависимость яркости излучения ТП ЭЛИ от времени, $\eta_{\text{int}}(t_r)$ — значение η_{int} на границе двух участков зависимостей $I_p(t)$, $L(t)$, $\eta_{\text{int}}(t)$ при $t = t_r$, когда начинается ударная ионизация собственных дефектов структуры люминофора; $A = \pi S_e q / k_0 h \nu f_\lambda$; q — заряд электрона, k_0 — коэффициент вывода излучения из ТП ЭЛИ, $h\nu$ — энергия фотона, f_λ — видимость излучения.

Зависимости $E_r(t)$ и $W(t)$ определяются путем моделирования экспериментальных зависимостей $I_p(t)$ в соответствии с (16)–(18) аналогично [5]. Тогда, соотнося для каждого момента времени t значения J_{p0} и E_r , а также W , можно определить зависимости $J_{p0}(E_r)$, $W(E_r)$ и в соответствии с (4), (5) распределение энергетической плотности заполненных ПС $N_{\text{ss}}^e(E_r)$ и распределение плотности заполненных ПС $N_{\text{ss}}(E_r)$ по энергии.

Как следует из результатов [7,10], ПС на границах раздела диэлектрик–люминофор имеют протяженное по энергии распределение. При этом максимальные значения энергетической плотности заполненных ПС $N_{\text{ss}}^e(E_r)$ составляют $2 \cdot 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ [7]. В предположении симметричного расположения зоны ПС относительно середины запрещенной зоны люминофора, ее протяженность по энергии составляет, как минимум, 3 эВ. При сохранении указанной энергетической плотности во всей зоне ПС поверхностная концентрация ПС составляет $6 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, что соответствует плотности поверхностных атомов основного вещества люминофора и дает полное основание считать распределение ПС по энергии разрешенной зоной ПС, частично заполненной электронами до энергии, соответствующей положению равновесного уровня Ферми на поверхности в исходном состоянии ТП ЭЛИ. При этом общее количество заполненных ПС, только принимающих участие в работе ТП ЭЛИ, составляет, по данным [7], $4.4 \cdot 10^{11}$, что превышает почти на порядок количество состояний в запрещенной зоне люминофора — $7.8 \cdot 10^{10}$. Поэтому положение

равновесного уровня Ферми E_F в слое люминофора будет определяться главным образом заполненными ПС [11], а само заполнение ПС может определяться функцией распределения Ферми–Дирака [2]:

$$f(E_F) = \frac{N_{ss}(E)}{N_{ss}^0} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right) + 1}, \quad (19)$$

где значения E, E_F отсчитываются от дна зоны проводимости, N_{ss}^0 — значение плотности заполненных ПС при $E_F - E \ll 0$, т.е. при значениях энергии ПС, больших значений энергии ПС, с которых туннелируют электроны в процессе работы ТП ЭЛИ.

Как показано в [14], при выключении ТП ЭЛИ происходит ударный оже-захват горячих электронов на ПС у анодной границы раздела диэлектрик–люминофор, описываемый бимолекулярным законом. После захвата электроны с более мелких уровней ПС релаксируют на более глубокие свободные уровни ПС по каскадному механизму, который, как предполагается нами в [7], также может быть бимолекулярным процессом. В этом случае зависимость плотности заполненных ПС при определенном значении энергии E_t будет изменяться со временем по закону [14]

$$N_{ss}(t_p) = \frac{N_{ss0}}{1 + N_{ss0}\beta t_p}, \quad (20)$$

где N_{ss0} — значение N_{ss} для выбранного уровня ПС с энергией E_t для момента времени $t_p = 0$ непосредственно после захвата всех электронов на ПС (выключения ТП ЭЛИ), β — коэффициент каскадного захвата электронов, определяемый числом электронов, захватываемых более глубоким уровнем ПС на единицу поверхности в единицу времени, t_p — время паузы между включенными состояниями ТП ЭЛИ.

Зависимость (20) спрямляется в координатах $N_{ss0}/N_{ss}(t_p) - 1 = N_{ss0}\beta t_p$, откуда при $t_p = 0$ из зависимости $N_{ss}(t_p)$ определяется значение N_{ss0} , а из коэффициента пропорциональности K находится величина β :

$$K = N_{ss0}\beta, \quad (21)$$

$$\beta = \frac{K}{N_{ss0}}. \quad (22)$$

При этом мгновенное время жизни электронов до релаксации определяется выражением [14]

$$\tau(t_p) = \frac{1}{\beta N_{ss}(t_p)} \quad (23)$$

и в начальный момент времени равно

$$\tau_0 = \frac{1}{N_{ss0}\beta}. \quad (24)$$

Следует отметить, что при использовании зависимостей $N_{ss}(E_t)$ для разных длительностей паузы между

включенными состояниями ТП ЭЛИ определение параметров каскадного процесса релаксации электронов на ПС становится невозможным в диапазоне $(2-3)kT$ по энергии от выбранного уровня с энергией E_t из-за тепловых забросов электронов с этого уровня ПС на не полностью заполненные более мелкие уровни. Учитывая, что каскадный процесс релаксации захваченных на ПС электронов с мелких на более глубокие незаполненные уровни ПС осуществляется в основном за счет движения электронов на поверхности с тепловой скоростью v_t , сечение захвата электронов на более глубокие ловушки ПС σ_n определится в виде, аналогичном [14],

$$\sigma_n = \frac{1}{v_t \tau(t) N_{ss}^v(t)} = \frac{1}{v_t \tau_0 N_{ss0}^v}, \quad (25)$$

где $N_{ss}^v(t), N_{ss0}^v$ — объемные концентрации заполненных электронами ПС, $N_{ss}^v = N_{ss}^{3/2}$. При этом значение N_{ss0}^v можно считать в первом приближении равным значению концентрации горячих электронов в момент выключения ТП ЭЛИ n_m [14]. Получаемая в этом случае величина σ_n определяет нижний порог значений сечения захвата.

Таким образом, используя формулы (2)–(25), можно определить распределения плотности и энергетической плотности заполненных ПС, с которых осуществляется туннельная эмиссия электронов в слой люминофора, зависимости этих распределений от режима возбуждения ТП ЭЛИ, оценить положение равновесного и квазиравновесного уровней Ферми, а также параметры каскадного механизма релаксации захваченных на ПС электронов.

3. Методика эксперимента

Экспериментальные исследования были выполнены на двух сериях образцов ТП ЭЛИ, аналогичных использованным в [13] и отличающихся режимами обработки, со структурой МДПДМ: 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 (массовая концентрация Mn 0.5%) толщиной 0.54 мкм; Д — диэлектрический слой $\text{ZrO}_2 \times \text{Y}_2\text{O}_3$ (массовая концентрация Y_2O_3 13%) толщиной 0.15 мкм. Слой люминофора наносили вакуумным термическим испарением в квазизамкнутом объеме при температуре подложки 250°C с последующим отжигом в вакууме при температуре 250°C в течение 1 ч, непрозрачный электрод — вакуумным термическим 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 знакопеременным напряжением треугольной формы, подаваемым с генератора Г6-34 с

дополнительным усилителем-формирователем и внешним генератором запуска Г5-89 в режиме однократного запуска, когда напряжение возбуждения представляло собой пачку импульсов из двух периодов треугольной формы, следующих с частотой $f = 2, 10, 50, 200$ Гц и в непрерывном режиме при тех же частотах f . Период однократного запуска составлял $T_s = 0.5, 1, 2, 5, 10, 50, 100$ с при изменении амплитуды U_m от 110 до 160 В 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 с сопротивлением 100 Ом–10 кОм, 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 $L(t)$ регистрировались с помощью двухканального запоминающего осциллографа С9-16, связанного через интерфейс с компьютером. Зависимости 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 V Release4 Version 4.00 b, Mathematica V.5.0 b, Origin Lab, v.6.1 b.

Зависимости от времени среднего поля в слое люминофора $F_p(t)$, тока $I_p(t)$ и заряда $Q_p(t)$, протекающего через этот слой в активном режиме, определялись аналогичным [15] образом с использованием значений емкости слоев ТП ЭЛИ $C_i = 986$ пФ, исходной „геометрической“ емкости слоя люминофора $C_p = 250$ пФ 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 $C_e = 200$ пФ, измеренного с помощью измерителя иммитанса Е7-14, и геометрических размеров ТП ЭЛИ.

Учитывая слабое влияние погрешности определения количества заряда, запасенного на ПС, Q_{ss} , на погрешности определения глубины залегания ПС $E_t(t)$ [4], численное моделирование зависимостей $J_{p0}(t)$ (8) первоначально проводили, используя значение $Q_{ss} = 2 \cdot 10^{-8}$ Кл, полученное ранее для аналогичных образцов ЭЛИ [4], что соответствует плотности электронов, запасенных на ПС, $7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, с последующим уточнением Q_{ss} по результатам моделирования зависимостей $N_{ss}(E_t)$. Значение эффективной массы принималось равным $m^* = 0.34m_0$ аналогично [4].

4. Результаты

Приведенные на рис. 1 зависимости $N_{ss}(E_t)$ для различных частот напряжения возбуждения f в непрерывном режиме свидетельствуют о том, что распределение

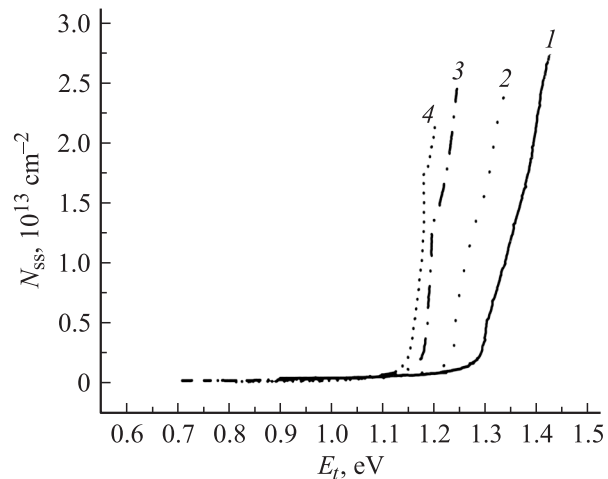


Рис. 1. Зависимости $N_{ss}(E_t)$ для частот напряжения возбуждения f , Гц: 1 — 2, 2 — 10, 3 — 50, 4 — 200. $U_m = 160$ В. Непрерывный режим возбуждения. Вариант +Al.

$N_{ss}(E_t)$ в рабочей области ТП ЭЛИ 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 в соответствии с экспериментально измеренными значениями времени паузы для варианта +Al:

$$2 \text{ Гц} — 53 \text{ мс}, \quad 10 \text{ Гц} — 15.9 \text{ мс},$$

$$50 \text{ Гц} — 3.58 \text{ мс}, \quad 200 \text{ Гц} — 0.95 \text{ мс}.$$

Происходящий при выключении ТП ЭЛИ ударный оже-захват горячих электронов зоны проводимости люминофора на ПС состояния анодной границы раздела люминофор–диэлектрик сопровождается переходом электронов с заполненных ПС на менее глубокие по энергии незаполненные ПС, которые затем теряют энергию по каскадному механизму, заполняя постепенно более глубокие незаполненные ПС [14]. 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 $f = 10$ Гц (рис. 2). Изменение распределений $N_{ss}(E_t)$ с увеличением T_s подтверждает данные рис. 1 о заполнении захваченными на ПС электронами более глубоких незаполненных уровней во время паузы между соседними включенными состояниями ТП ЭЛИ, причем при $T_s > 5$ с наступает насыщение заполнения уровней с $E_t \approx 1.25$ эВ и плотностью заполнения

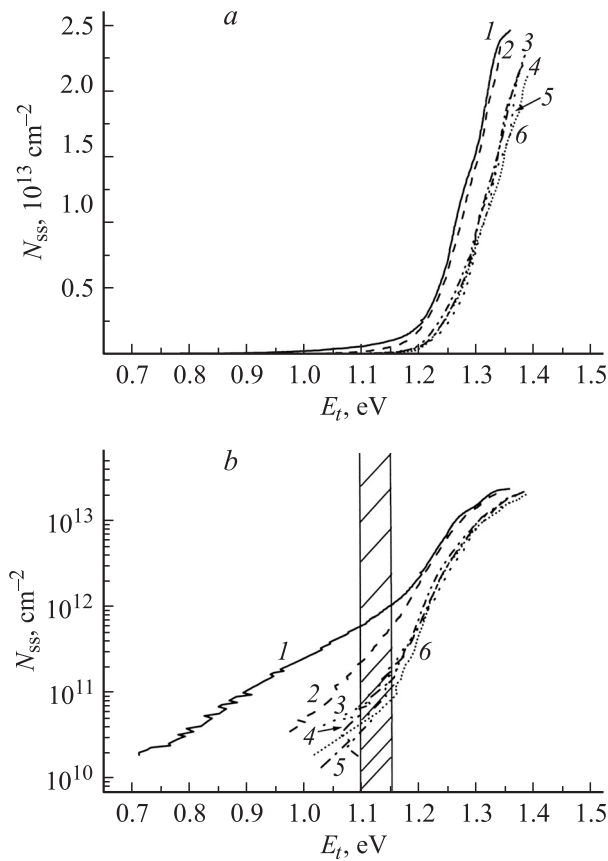


Рис. 2. Зависимости $N_{ss}(E_t)$: *a* — в обычном и *b* — в полулогарифмическом масштабах для значений периода запуска T_s , с: 1 — непрерывный режим, 2 — 0,5, 3 — 1, 4 — 5, 5 — 10, 6 — 20. $U_m = 160$ В, $f = 10$ Гц. Первый полупериод напряжения возбуждения. Вариант +Al. Заштрихована зона теплового возбуждения электронов $2kT$ от уровня $E_t = 1.15$ эВ.

ПС $\sim (5-6) \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$, в то время как максимальное значение плотности заполненных ПС достигает $\sim 2.5 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ при $E_t = 1.35-1.4$ эВ (рис. 1, 2).

Как следует из рис. 3, зависимость $N_{ss0}/N_{ss}(t_p) - 1$ от времени паузы t_p , полученная для $E_t = 1.15$ эВ по данным рис. 2, *b*, спрямляется на участке $t_p \approx 0-1$ с. После этого следует участок с другим наклоном, обусловленный попаданием зависимостей $N_{ss}(E_t)$ для времен пауз $t_p > 1$ с в зону практического совпадения зависимостей $N_{ss}(E_t)$ с учетом погрешностей определения их и тепловых забросов электронов с более глубоких уровней ПС на более мелкие в диапазоне разницы энергий уровней $2kT$. Определенные из рис. 3 в соответствии с (22)–(25) значения параметров каскадного процесса релаксации электронов на уровне ПС с $E_t = 1.15$ эВ составляют: коэффициент каскадного захвата $\beta = (4-5) \cdot 10^{-12}$ см 2 /с; мгновенное время жизни электронов до релаксации $\tau_0 = 0.2-0.25$ с; время релаксации от значения плотности заполненных ПС $N_{ss} \approx 10^{12}$ см $^{-2}$ до $5 \cdot 10^{10}$ см $^{-2}$ составляет 4–5 с, что соответствует ранее полученной оценке $\tau_0 \approx 5$ с [7].

Сечение захвата электронов при переходе их с верхних заполненных уровней ПС на более глубокие незаполненные и значениях $v_t \approx 10^7$ см/с, $N_{ss0} = 10^{12}$ см $^{-2}$, $N_{ss0}^v \leq n_m \approx 6 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ [14], $\tau_0 = 0.2-0.25$ с равно

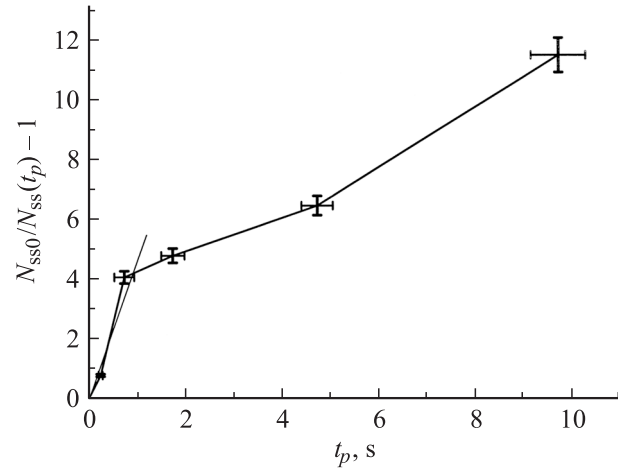


Рис. 3. Зависимости $[N_{ss0}/N_{ss}(t_p) - 1]$ от времени паузы t_p при $f = 10$ Гц, $U_m = 160$ В, $E_t = 1.15$ эВ. Первый полупериод напряжения возбуждения. Вариант +Al.

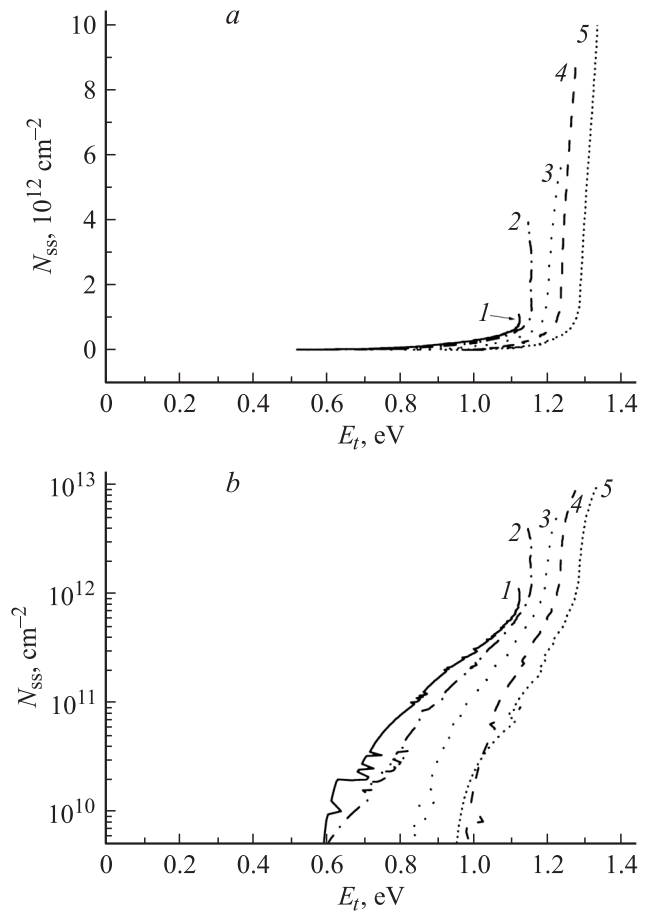


Рис. 4. Зависимости $N_{ss}(E_t)$: *a* — в обычном и *b* — в полулогарифмическом масштабе для значений U_m : 1 — 120, 2 — 130, 3 — 140, 4 — 150, 5 — 160. $f = 10$ Гц, $T_s = 1$ с. Первый полупериод напряжения возбуждения. Вариант +Al.

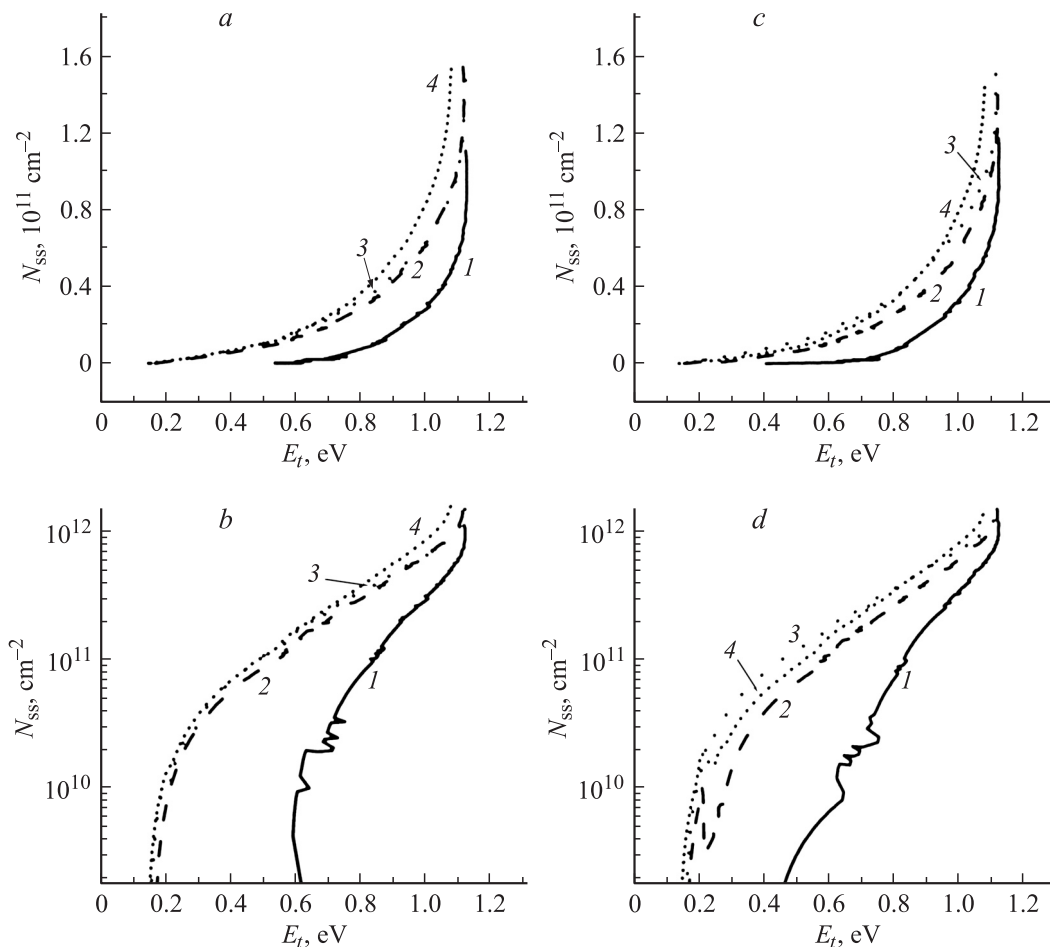


Рис. 5. Зависимости $N_{ss}(E_t)$: *a, c* — в обычном; *b, d* — в полулогарифмическом масштабах для полупериодов напряжения возбуждения: 1 — первый полупериод $U(t)$, 2 — второй полупериод, 3 — третий полупериод, 4 — четвертый полупериод; $U_m = 120$ В, $f = 10$ Гц, $T_s = 1$ с; *a, b* — вариант +Al; *c, d* — вариант -Al.

$\sigma_n \geq (6.7-8.3) \cdot 10^{-21}$ см², что, как минимум, в 3–4 раза больше значения сечения ударного оже-захвата горячих электронов на ПС [14], составляющего при частоте $f = 10$ Гц, варианте +Al для первого полупериода импульса напряжения возбуждения $\sigma_n = 2.2 \cdot 10^{-21}$ см² [14]. Это объясняется уменьшением энергии захватываемых электронов при их каскадной релаксации по сравнению с энергией горячих электронов.

Распределения плотностей заполненных ПС с увеличением амплитуды импульсов напряжения возбуждения U_m при фиксированном значении $T_s = 1$ с сдвигаются в область больших значений E_t (рис. 4) в связи с тем, что в квазистационарном режиме возбуждения с ростом U_m происходит освобождение путем туннелирования электронов с более глубоких заполненных ПС катодной границы раздела люминофор–диэлектрик и релаксации захваченных у анодной границы раздела электронов ПС до более глубоких уровней E_t в течение времени паузы $t_p = T_s - 2T_v = 0.8$ с, где T_v — период следования импульсов напряжения возбуждения. Меньшие максимальные значения плотности заполненных ПС при более низких U_m соответствуют более низким

значениям токов и зарядов, протекающих через слой люминофора [4].

Низкоэнергетический участок распределения $N_{ss}(E_t)$ (рис. 5) после паузы $t_p = 0.8$ с для разных полупериодов напряжения возбуждения $U(t)$ частотой 10 Гц, амплитудой $U_m = 120$ В, при которой практически отсутствует ударная ионизация глубоких центров, обусловленных собственными дефектами структуры люминофора [13], сдвигается в сторону более мелких уровней E_t от 0.45–0.6 эВ в первом полупериоде напряжения $U(t)$ после паузы t_p до 0.15 эВ в следующих полупериодах, когда пауза между соседними включенными состояниями ТП ЭЛИ составляет $\sim 0.015-0.018$ с. Это подтверждает каскадный механизм релаксации захваченных на ПС электронов на более глубокие незаполненные уровни ПС в паузе между соседними включенными состояниями ТП ЭЛИ. При этом во втором и последующих полупериодах напряжения возбуждения распределения $N_{ss}(E_t)$ близки друг к другу, что указывает на относительно слабые различия в распределениях плотности заполненных ПС на двух границах диэлектрик-люминофор ТП ЭЛИ. Максимальные значения N_{ss} , достигаемые при $U(t) = U_m$

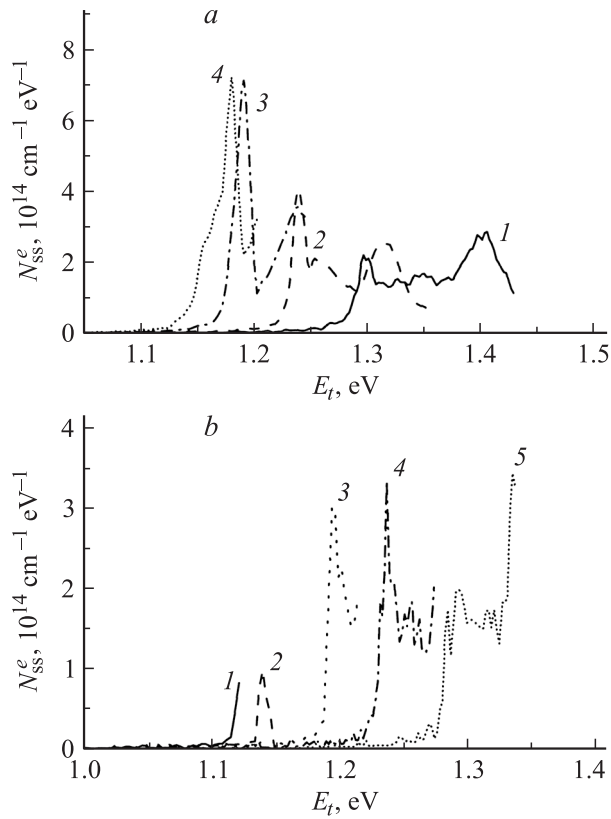


Рис. 6. Зависимости $N_{ss}^e(E_t)$: *a* — для различных частот напряжения возбуждения f , Гц: 1 — 2, 2 — 10, 3 — 50, 4 — 200. $U_m = 160$ В. Непрерывный режим возбуждения. Вариант +Al. *b* — для значений U_m , В: 1 — 120, 2 — 130, 3 — 140, 4 — 150, 5 — 160. $f = 10$ Гц, $T_s = 1$ с. Первый полупериод напряжения возбуждения. Вариант +Al.

в первом полупериоде напряжения $U(t)$, меньше в 1.4 (вариант +Al) и в 1.3 раза (вариант -Al) соответствующих значений N_{ss} в следующих полупериодах. Это объясняется появлением дополнительных электронов, перенесенных через слой люминофора и захваченных на ПС анодной границы диэлектрик-люминофор в первом полупериоде напряжения $U(t)$.

Распределения энергетических плотностей заполненных ПС по энергии $N_{ss}^e(E_t)$ (рис. 6), найденные из экспериментальных данных с помощью (2)–(4), носят немонотонный характер и имеют пики в области, близкой к верхним заполненным ПС, а также в области, примыкающей к основной зоне заполненных ПС, не участвующей в туннельной эмиссии электронов. Эти распределения расширяются и смещаются в сторону более глубоких ПС, а амплитуда пиков уменьшается с увеличением паузы между включенными состояниями ТП ЭЛИ (уменьшением частоты f) аналогично изменению распределений $N_{ss}(E_t)$ (рис. 1, 2), что полностью соответствует каскадному механизму перехода электронов по не полностью заполненным ПС. При этом интервал энергий ПС, с которых осуществляется туннелирование электронов, увеличивается с увеличением паузы между

включенными состояниями ТП ЭЛИ от ~ 0.075 эВ при $f = 200$ Гц до ~ 0.175 эВ при $f = 2$ Гц. С увеличением амплитуды напряжения возбуждения U_m при постоянной паузе между включенными состояниями ТП ЭЛИ также происходит смещение распределений $N_{ss}^e(E_t)$ в сторону более глубоких уровней ПС с одновременным увеличением ширины распределения $N_{ss}^e(E_t)$ и амплитуды пиков этих распределений (рис. 6, *b*). Это также объясняется каскадным механизмом релаксации электронов по ПС и освобождением туннельной эмиссией электронов с более глубоких заполненных уровней ПС аналогично зависимости $N_{ss}(E_t)$ на рис. 4. При этом большие величины пиков распределений $N_{ss}^e(E_t)$ и площади под кривой $N_{ss}^e(E_t)$ соответствуют более высоким значениям токов и зарядов, протекающих через слой люминофора.

Максимальные значения пиков распределений $N_{ss}^e(E_t)$ достигают $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ (рис. 6), что соответствует ранее полученным нами результатам [7]. Эта величина $N_{ss}^e(E_t)$ может служить оценкой максимальной энергетической плотности заполненных и незаполненных уровней зоны ПС. Тогда при симметричном расположении зоны ПС относительно середины запрещенной зоны люминофора ее протяженность может составлять около 3.3 эВ (рис. 5), что дает плотность ПС — $N_{ss} = 2.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и при $N_{ss}^{3/2} = 10^{23} \text{ см}^{-3}$ соответствует концентрации атомов основного вещества люминофора. Это свидетельствует о справедливости моделей образования ПС за счет оборванных связей или разрыве периодичности потенциала (уровни Тамма) на концах цепочек атомов у границы люминофор-диэлектрик, а также позволяет считать распределение ПС по энергии разрешенной зоной, частично заполненной электронами до энергии, соответствующей положению равновесного уровня Ферми на поверхности люминофора в исходном состоянии ТП ЭЛИ.

Аппроксимация распределения $N_{ss}(E_t)$ с помощью функции Ферми-Дирака (19), выполненная при максимальной паузе между включенными состояниями ТП ЭЛИ ($T_s = 100$ с) для достижения наибольшего приближения к состоянию термодинамического равновесия, показывает удовлетворительное согласие с экспериментом (рис. 7). Полученные при этом параметры распределения составляют:

$$N_{ss} = 2.32 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ и } E_F = 1.31 \text{ эВ}$$

для частоты $f = 10$ Гц

и

$$N_{ss} = 2.19 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ и } E_F = 1.23 \text{ эВ}$$

для частоты $f = 50$ Гц.

Следует отметить, что данные значения энергий уровня E_F , строго говоря, нельзя считать энергией равновесного уровня Ферми, так как ТП ЭЛИ в паузе между включенными состояниями при напряжении возбуждения $U(t) = 0$ находятся в неравновесном состоянии из-за

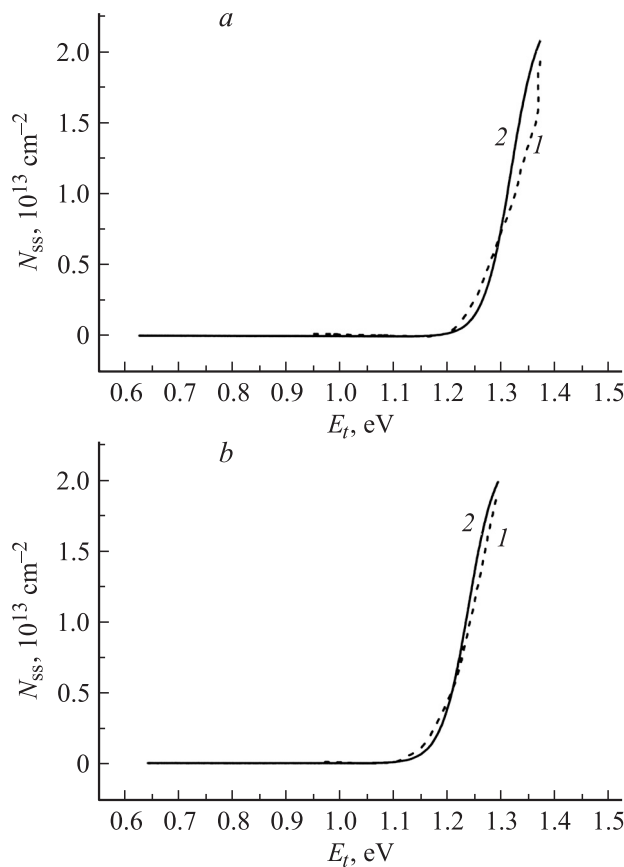


Рис. 7. Аппроксимация зависимости $N_{ss}(E_f)$ функцией (19): 1 — эксперимент, 2 — результат аппроксимации; а — $f = 10$ Гц, б — $f = 50$ Гц; $U_m = 160$ В, $T_s = 100$ с. Первый полупериод напряжения возбуждения. Вариант +Al.

действия остаточного поля объемного заряда в прианодной области, постоянная полной нейтрализации которого составляет 30–100 с [15], и поля остаточной поляризации диэлектрических слоев $F_i(t)$ (10), которое может сохраняться в течение нескольких часов [2,15]. Поэтому энергию E_F следует считать энергией квазиравновесного уровня Ферми для электронов. При этом значение равновесного уровня Ферми, по-видимому, близко к 1.4 эВ ниже дна зоны проводимости люминофора. В целом оцененные по энергетическому положению плотности заполненных ПС с N_{ss} на уровне, равном примерно половине максимальных значений в полученных экспериментальных распределениях $N_{ss}(E_f)$ (рис. 1, 2, 4, 5), значения энергии квазиравновесных уровней Ферми на поверхности люминофора существенно зависят от режима возбуждения ТП ЭЛИ и для исследованных образцов и режимов составляют от 0.9 до 1.35 эВ.

5. Заключение

Таким образом, в результате исследования распределения плотности заполненных ПС на катодной границе раздела диэлектрик–люминофор от энергии получены

зависимости указанных распределений от режима возбуждения ТП ЭЛИ и показано, что данные распределения сдвигаются в сторону более глубоких уровней ПС при уменьшении частоты напряжения возбуждения и увеличении паузы между двумя соседними включенными состояниями ТП ЭЛИ, что полностью соответствует каскадному механизму релаксации электронов, захваченных на анодной границе раздела люминофор–диэлектрик в конце предыдущего цикла работы ТП ЭЛИ. Определены максимальные значения плотности заполненных состояний, с которых осуществляется туннелирование электронов на катодной границе раздела $\sim 2.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; максимальные значения энергетической плотности заполненных ПС составляют $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$.

Распределения плотности заполненных состояний от энергии носят монотонный возрастающий характер и не достигают максимума, что свидетельствует о значительных потенциальных возможностях увеличения эмитированных с заполненных ПС электронов и заряда в слой люминофора. Это в свою очередь в соответствии с [13] может обеспечить существенное повышение яркости ТП ЭЛИ. Требуемое для этого увеличение поля в прикатодной области, обеспечивающее туннельную эмиссию с более глубоких заполненных уровней ПС, легко достигается в соответствии с (10)–(13) при увеличении добротности (максимального запасаемого заряда электрического смещения на единицу площади при пробое) диэлектрика $\epsilon_i \epsilon_0 F_{it}$, где F_{it} — поле пробоя [16]. При использовании сегнетоэлектрических слоев с $C_i \gg C_p$ и увеличении плотности заряда, протекающего через слой люминофора, обеспечивается значительное повышение яркости ТП ЭЛИ не только на основе ZnS:Mn, но и на основе ряда новых оксидных, титаноалюминатных и других люминофоров [17,18], требующих для работы повышенных по сравнению с ZnS:Mn рабочих плотностей заряда.

В предположении бимолекулярного механизма каскадной релаксации электронов, захваченных на ПС, с более высоких заполненных уровней ПС на более глубокие не полностью заполненные уровни получены значения параметров каскадного процесса релаксации: коэффициента каскадного захвата $(4-5) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, мгновенного времени жизни электронов до релаксации 0.2–0.25 с, сечения захвата электронов на более глубокие уровни более или порядка $(6.7-8.3) \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$.

Проведенная аппроксимация полученных на основе экспериментальных данных распределений плотности заполненных ПС от энергии указывает на удовлетворительное описание данных распределений функцией Ферми–Дирака. Значения квазиуровня Ферми для электронов на поверхности при максимальной паузе между включенными состояниями ТП ЭЛИ ~ 100 с, частоте напряжения возбуждения 50 Гц составляют 1.23 эВ, частоте 10 Гц — 1.31 эВ ниже дна зоны проводимости, а для остальных исследованных режимов находятся в пределах от 0.9 до 1.35 эВ.

Полученные результаты могут быть использованы для анализа работы ТП ЭЛИ на основе других материалов

люминесцентного и диэлектрических слоев, а также при разработке новых типов высокоэффективных пленочных излучателей, в том числе на базе наноразмерных слоев.

Список литературы

- [1] G.O. Müller, R. Mach, B. Selle, G. Schulz // Phys. Status Solidi A, **110**, 657 (1998).
- [2] E. Bringuier. J. Appl. Phys., **66** (3), 1314 (1989).
- [3] Н.Т. Гурин, Д.В. Рябов, О.Ю. Сабитов, А.М. Афанасьев. Письма ЖТФ, **31** (3), 79 (2005).
- [4] Н.Т. Гурин, А.М. Афанасьев, О.Ю. Сабитов, Д.В. Рябов. ФТП, **40** (8), 949 (2006).
- [5] Н.Т. Гурин, О.Ю. Сабитов, А.М. Афанасьев. ФТП, **41** (10), 1168 (2007).
- [6] K.A. Neyts, P. De Visschere. J. Appl. Phys., **68** (8), 4163 (1990).
- [7] Н.Т. Гурин, О.Ю. Сабитов, А.М. Афанасьев. Письма ЖТФ, **36** (1), 59 (2010).
- [8] E. Bringuier. J. Appl. Phys., **75** (9), 4291 (1994).
- [9] J.F. Wager, J.C. Hitt, V.A. Baukol, J.P. Bender, D.A. Keszler. J. Luminesc., **97** (1), 68 (2002).
- [10] A.N. Krasnov. Thin Sol. Films, **347**, 1 (1999).
- [11] А.В. Ржанов. *Электронные процессы на поверхности полупроводников* (М., Наука, 1971).
- [12] В.Н. Овсяк. *Электронные процессы в полупроводниках с областями пространственного заряда* (Новосибирск, Наука, 1984).
- [13] Н.Т. Гурин, О.Ю. Сабитов. ЖТФ, **76** (8), 50 (2006).
- [14] Н.Т. Гурин, О.Ю. Сабитов. ФТП, **42** (8), 692 (2008).
- [15] Н.Т. Гурин, О.Ю. Сабитов, А.В. Шляпин. ЖТФ, **71** (8), 48 (2001).
- [16] Н.Т. Гурин. *Лазерная техника и оптоэлектроника*, № 3–4, 61 (1992).
- [17] J.C. Heikenfeld, A.J. Steckl. Information Display (12/03), 20 (2003).
- [18] J.C. Heikenfeld, R. Dorey, R. Wharmore, J.P. Bender et al., IEEE Trans Electron Dev., **52** (2), 1994 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

Characteristics of the surface states at the insulator–semiconductor interface in thin film ZnS:Mn-based electroluminescent structures

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

Ulyanovsk State University,
432970 Ulyanovsk, Russia

Abstract Energy distribution of filled surface states (SS) density at the cathode insulator–semiconductor interface in thin film (TF) ZnS:Mn-based electroluminescent devices (ELD) has been simulated on the basis of experimental data. TF ELD excitation mode dependencies of the above distribution have been obtained. It is shown, that these distributions are shifted toward a dipper levels of SS with a decrease in the frequency of the excitation voltage and increase in the pause between two neighboring switched-on states of TF ELD. It corresponds to cascade mechanism of relaxation of electrons captured on surface states. Coefficient of cascade electron capture $(4-5) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$; the instantaneous lifetime of electrons before relaxation $(0.2-0.25) \text{ s}$; cross section of electrons capture at a dipper SS levels more than $(6.7-8.3) \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$; the maximum density of filled SS at cathode interface, from which electrons tunnel, $\sim 2.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ and energy density of these SS $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ were determined. Quasi-equilibrium Fermi level on a surface varies from 0.9 to 1.35 eV in the process of work of TF ELD in dependence of the mode of excitation.