ПРОЦЕССЫ СТАРЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ ПОСТОЯННОГО ТОКА. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Саутиев А.Б.¹, Воронков Г.П.¹, Доменюк Д.А.², Михалев А.А.¹, Синельников Б.М.¹, Авербух В.М.¹

¹ ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия (355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2), e-mail: voronkovgp@mail.ru

² ГБОУ ВПО «Ставропольская государственная медицинская академия» (355017, г. Ставрополь, ул. Мира, 310)

предложена Впервые модель процесса старения, рассматривающая рабочую область электролюминесцентных излучателей ЭЛИ как мультигетероструктуру типа SnO₂ – диэлектрик – ZnS:Mn-Cu_xS, согласно которой ЭЛС и SnO₂ следует рассматривать как матрицу острийных анодов и катодов, образованную морфометрией поверхностей проводящего SnO₂ и частиц ЭЛПП соответственно. На основе электронно-микроскопических исследований, рентгено-фазового анализа ЭЛПП и поверхности SnO₂ и измерения электрофизических параметров ЭЛИ показано, что доминирующую роль в процессах старения индикаторов на основе электролюминофоров постоянного тока играют процессы, обусловленные полевой эмиссией в области раздела фаз SnO₂ (анод) – диэлектрик – ZnS:Mn (катод). Показано, что в ходе эксплуатации ЭЛИ на поверхности прозрачного анода образуется пленка оксида цинка, которая при длительной эксплуатации ЭЛИ оказывает заметное влияние как на электрофизические параметры SnO₂, так и на процессы старения ЭЛИ.

Ключевые слова: электролюминесцентные излучатели, процессы старения, гетероструктура, полевая эмиссия.

DEGRADATION PROCESSES OF ELECTROLUMINESCENT EMITTERS OF A DIRECT CURRENT. MODELING REPRESENTATIONS

Sautiev A.B.¹, Voronkov G.P.¹, Domenyuk D.A.², Mikhalev A.A.¹, Sinelnikov B.M.¹, Averbukh V.M.¹

¹North Caucasian Federal University, Stavropol, Russia (355029, Stavropol, Kulakova prosp., 2), e-mail: voronkovgp@mail.ru

² Stavropol State Medical Academy, Stavropol, Russia (355017, Stavropol, street Peace, 310)

Fast degradation of characteristics is a major obstacle of industrial production of electroluminophores excited by a constant electric field (ELCF). Therefore, consideration of the degradation processes with attaction of wide factual material is an urgent task. As objects of study were used samples of ELCF with following composition: ZnS: Mn, Cu-Cu_{2-x}S and ready electroluminescent emitters (ELE) of direct current. Electron microscopy studies of ELCF and SnO₂ surface were made by a scanning electron microscope JEOL 300TM with resolution of 50 Å. Calculations show that the data of the surface morphology of the conductive SnO_2 (anode) and grains of electroluminophore (cathode), taking into account that the distance between them in the anode space is 5-50 nm at low voltages (a few volts), the electric field tension in the film of bonding is very high and can reach $10^6 \cdot 10^8$ V / cm or more. The set of, the resulting physical and chemical processes, promotes thermal microbreakdown of binding dielectric.On a base of this in proposed model of degradation process, that consider workspace of ELE as multiheterostructure type-SnO₂ - insulator - ZnS: Mn-Cu_xS, was shown that the dominant role in the degradation process of indicators based on constant current electroluminophores played by processes caused field emission in area of phase separation of SnO2 (anode), insulator and ZnS: Mn (cathode). It was shown, that in course of using of ELE on the surface of the transparent anode a film of zinc oxide is formed, which by continuous using of ELE has a strong effect to electrophysical parameters of SiO_2 and to the degradation processes of ELE.

Key words: electroluminescent emitters, degradation process, multiheterostructure, field emission.

Введение

Обеспечение стабильности характеристик электролюминофоров, возбуждаемых постоянным электрическим полем (ЭЛПП), является, как известно, одним из наиболее актуальных вопросов, определяющих возможность их использования при создании твердотельных матричных экранов для отображения алфавитно-цифровой и графической

информации [4; 9; 10]. Наряду с очевидной насущной потребностью, на настоящий момент остается нерешенной задача создания ЭЛИ постоянного тока с длительностью работы порядка 10 тысяч часов. Это является главным препятствием рентабельности их производства.

Для ослабления процессов старения предлагаются множество теоретических и практических разработок как в технологии синтеза ЭЛПП, так и в технологии создания ЭЛИ на их основе [4; 7; 11]. Однако в рамках существующих моделей процессов старения не удается всеобъемлюще объяснить всю сумму фактов и наблюдений, полученных нами в результате проведенной работы. Поэтому целью данной работы является обоснование новой модели процессов старения ЭЛИ.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались образцы ЭЛПП состава ZnS: Mn,Cu–Cu_{2-x}S, излучающие желто-оранжевое свечение с $\lambda_{max} = 585$ нм (ТУ 88 УССР 190-38-83) и готовые ЭЛИ постоянного тока. Электронно-микроскопические исследования ЭЛПП и поверхности SnO₂ производились на электронном микроскопе УЭМВ-100-А по общепринятой методике и на растровом электронном микроскопе JEOL 300TM с разрешением 50 Å. Рентгено-фазовый анализ проводился на установке ДРОН-3. Электрофизические параметры определялись по стандартным методикам.

Результаты исследования и их обсуждение

В рамках предлагаемой модели выдвинуто предположение, что старение ЭЛИ связано с процессами, протекающими на границе раздела фаз SnO₂ – ZnS:Mn, обусловленными, в первую очередь, действием полевой эмиссии носителей. Эмиссия носителей возникает при приложении очень сильного электрического поля к поверхности полупроводника и, как следствие, значительного увеличения квантово-механической прозрачности поверхностного потенциального барьера [1; 8]. Понятно, что электролюминесцентный слой в таком случае следует рассматривать как матрицу острий для автоэмиссии, радиус закругления которых соответствует гранулометрическому составу ЭЛПП, диспергированного в связующем диэлектрике.

Данные электронно-микроскопических исследований показывают, что проводящий слой прозрачного диоксида олова представляет собой поликристаллическую поверхность с размером зерен от 20 до 200 нм (рис. 1). Следовательно, поверхность SnO_2 (анод) также можно рассматривать как матрицу острий, с радиусом закругления 10–100 нм и высотой 2–20 нм, контактирующих (через промежуточный слой диэлектрика) с аналогичной системой острий из ZnS:Mn (катод). Радиус кривизны последних от 0,1 до 3 мкм и более, в зависимости от гранулометрического состава ЭЛПП, что в 10–30 раз больше радиуса

кривизны острий анода.



Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок поверхности SnO₂ (х 40000).

Необходимо отметить, что расстояние l между анодом (SnO₂) и катодом (первый слой частиц электролюминофора) составляет 5–50 нм (l является функцией от концентрации связующего диэлектрика, при прочих равных условиях) и, следовательно, при малых напряжениях (порядка нескольких вольт) напряженность электрического поля в пленке связующего толщиной l весьма высока и может достигать $10^6 - 10^8$ В/см и более [3].

Рассмотрим более подробно процессы, протекающие в области между SnO₂ и ZnS:Mn–Cu_xS, начиная с этапа электрической формовки, который характеризуется образованием высокоомного барьера и нарушением сплошности Cu_xS, вследствие его диффузии в объем зерна сульфида цинка.

Известно, что при первичном наложении электрического поля на ЭЛИ через него протекают аномально большие токи (60–150) мА/см² и более. Это приводит к разогреву диэлектрика (Джоулева теплота) и особенно сильно в области между прозрачным электродом из диоксида олова (анодом) и первым слоем частиц электролюминофора, близлежащего к нему (рис. 2). Причем основные изменения в процессе формовки происходят в первых трех-пяти слоях, расположенных в непосредственной близости к аноду (в зависимости от условий формовки ЭЛИ), в то время как вся остальная (балластная) часть электролюминесцентного слоя (ЭЛС) остается практически без изменений (омической). Совокупность происходящих при этом физико-химических процессов способствует вероятности завершения данного процесса локальным тепловым микропробоем связующего диэлектрика, т.е. его разрушением (образованием сквозных отверстий или проплавлением связующего по каналу, рисунок 2, обозначение 4). Следовательно, можно предположить, что данная система, представляющая собой поликристаллический анод (SnO₂) с одной стороны и

близлежащий к аноду слой частиц электролюминофора (катод) с другой, работает подобно ионному проектору. Атомы (молекулы) газа, заполняющие внутренний объем сквозных отверстий и каналов, ионизуются в сильном электрическом поле, вблизи поверхности острий, отдавая им свои электроны. При этом возникающие положительные ионы приобретают под действием поля ускорение и устремляются к катоду (ZnS:Mn), бомбардируя его поверхность. Вероятность полевой ионизации газа в электрическом поле оказывается значительной, если на расстояниях порядка размеров атома (молекулы) газа создается падение потенциала порядка ионизационного потенциала этой частицы. Столь сильное поле можно создать у поверхности острий анода с радиусом кривизны поверхности от 0,01 до 0,1 мкм. Отметим, что вблизи острия электрическое поле неоднородно – над ступеньками кристаллической решетки или над отдельными выступающими атомами его локальная напряженность увеличивается: на таких участках вероятность полевой ионизации выше и количество ионов, образующихся в единицу времени, больше. Более того, в сильном электрическом поле атомы газа адсорбируются на участках с наибольшей напряженностью электрического поля.



Рис. 2. Поперечный разрез индикатора постоянного тока: 1 – Al; 2 – Cu_xS; 3 – ZnS: Mn; 4 – микропробой диэлектрика; 5 – ПОССО; 6 – SnO₂; 7 – подложка.

Таким образом, в определенный момент времени, после подачи напряжения, указанный процесс может вызвать относительно быстрое падение потенциала вблизи катода (ZnS:Mn), обусловленное избытком положительных ионов, образующих положительный пространственный заряд, экранирующий катод. В пределе электронный ток будет определяться динамическим равновесием процессов объемной ионизации и объемной рекомбинации. Интересным и очень важным с точки зрения технологии изготовления и эксплуатации ЭЛИ является замеченное в ходе исследования поверхности фактическое сглаживание острий материала анода (SnO₂) по мере повышения напряжения на образце, что можно объяснить ростом напряженности электрического поля у поверхности острий и, как следствие, полевым испарением материала анода. При этом ионы, эмитируемые с поверхности материала анода под действием сильного поля, бомбардируют поверхность катода, разрушая его. Последнее обстоятельство, по-видимому, является одной из причин, снижающих яркость и стабильность излучения, особенно интенсивно на этапе технического прогона.

Рентгенофазовый анализ состава поверхности SnO₂, прослуживщего длительное время в качестве анода в ЭЛИ, показал, что на поверхности проводящего покрытия оксида олова (IV) образуется пленка оксида цинка (ZnO) (рис. 3). Это прямо указывает на распыление материала катода, которое было бы невозможно без формирования областей микропробоя диэлектрика, и подтверждает предлагаемую модель.



Рис. 3. Рентгенограмма поверхности SnO₂ после длительной работы в ЭЛИ.

Логично предположить, что пленка оксида цинка при длительной эксплуатации ЭЛИ будет оказывать заметное влияние и на электрофизические параметры SnO₂. Во-первых, на свободной поверхности кристаллов ZnO в результате адсорбции газов (например, молекул

кислорода) всегда присутствует если не инверсионный, то, во всяком случае, обедненный слой с высотой поверхностных барьеров порядка десятых долей электронвольта [5]. Вовторых, в результате возникновения пленки ZnO в процессе работы ЭЛИ (по предложенному выше механизму), образуется электростатический потенциал, обусловленный разницей работ выхода соответствующих материалов (сосредоточенный, преимущественно, в пленке ZnO) с высотой барьера со стороны SnO₂ (φ_1) порядка $\approx 0,45$ эВ (рис. 4). В-третьих, поскольку в случае работы реального ЭЛИ (т.е. в условиях герметизации рабочего слоя при отсутствии вакуума) процесс «полевого осаждения» на SnO₂ пленки оксида цинка (при условии интенсивной эмиссии ионов цинка) будет, вероятнее всего, протекать с избытком кислорода, чем с недостатком, то вполне возможен некоторый рост высоты барьера на границе SnO₂ – ZnO на величину ($\Delta \varphi_1'$) (пунктирная линия, рис. 4). В конечном итоге тонкий слой ZnO между SnO₂ (анодом) и ZnS:Mn (катодом) можно рассматривать как диэлектрик, с максимальной толщиной (при длительной работе ЭЛПП в разборной ячейке и высокой амплитуде напряжения смещения) не более 10 нм.

Считая, что барьер, образующийся на границе ZnO и SnO₂, является барьером обеднения Шоттки, можно найти его ширину l_6 и максимальную напряженность поля в области пространственного заряда. При удельном сопротивлении пленки ZnO 1,56·10⁻³ Ом·см и подвижности электронов 200 см²·B⁻¹·c⁻¹ [2] концентрация доноров, полностью ионизованных при комнатной температуре [11], n = 2·10¹⁷ см⁻³. Полагая, что диэлектрическая проницаемость ε = 8,5, а высота барьера со стороны SnO₂ φ_1 = 0,45 эВ (при нулевом смещении), получим ширину l_6 = 4,6·10⁻⁶ см и максимальную напряженность поля на поверхности ZnO сопряженной со SnO₂ E_m ≈ 2,0·10⁵ В/см.



Рис. 4. Равновесный профиль энергетических зон резкого изотипного n⁺- n -

гетероперехода (без учета поверхностных состояний, состояний на границе раздела и Шоттки эффекта).

Как видно из расчетов, ширина барьера превышает толщину пленки ZnO более чем в 4 раза, из чего можно сделать вывод о том, что дополнительный последовательный барьер пространственного заряда, образующийся в результате указанных выше процессов, является линейным (т.е. не зависит от координаты $l_{\text{перех.}}$). Это формально эквивалентно возникновению промежуточного слоя диэлектрика. Так как толщина промежуточного слоя ZnO достаточно мала по сравнению с длиной свободного пробега электронов ($\approx 1,56 \cdot 10^{-6}$ см), то даже при таком встроенном электрическом поле маловероятна генерация электрондырочных пар, обусловленная ударной ионизацией решетки или атомов примеси при туннелировании электронов сквозь барьер, поскольку эффект генерации является функцией ширины области обеднения l_6 . Последняя, в данном случае, ограничивается толщиной пленки ZnO.

Выводы

1. Предложена и обоснована новая «полевая» модель процессов старения ЭЛПП в составе ЭЛИ, согласно которой ЭЛС и SnO₂ следует рассматривать как матрицу острийных анодов и катодов, образованную морфометрией поверхностей проводящего SnO₂ и частиц ЭЛПП соответственно. В ходе формовки происходят многочисленные пробои связующего диэлектрика в межэлектродных областях. Таким образом, в дальнейшем старение ЭЛИ связано с процессами, протекающими на границе раздела фаз SnO₂ – ZnS:Mn, обусловленными, в первую очередь, действием полевой эмиссии носителей.

2. Показано, что в ходе эксплуатации ЭЛИ на поверхности прозрачного анода образуется пленка оксида цинка, которая при длительной эксплуатации ЭЛИ оказывает заметное влияние как на электрофизические параметры SnO₂, так и на процессы старения ЭЛИ.

Список литературы

1. Бугаев С.П., Воронцов-Вильяминов П.Н., Искольдский А.М., Месяц С.А. и др. Явления взрывной электронной эмиссии // Открытия в СССР 1976 года : сб. – М., 1977.

Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 2 / пер. с англ. – 2-е перераб. и доп.
 изд. – М. : Мир, 1984. – 456 с. ил.

3. Саутиев А.Б. Физико-химические закономерности процессов, протекающих в электролюминофорах постоянного тока : дис. ... докт. техн. наук. – Ставрополь, 2002.

4. Синельников Б.М. Электролюминофоры постоянного тока. – Ставрополь : Пресса, 1996.

– 225 c.

- 5. Соколов В.А., Горбань А.Н. Люминесценция и адсорбция. М. : Наука, 1969.
- 6. Хенней Н.В. (ред.) Полупроводники. ИЛ, 1962.

 Abdalla M.J. Electroluminescent Displays. – Display Technology Review, Part 1, Electro 81. – New York, 1981. – April, p. 1–9.

- 8. Baskin L.M., Lvov O.I., Fursey G.N. Phys. State Solid, B47, 49 (1971).
- 9. Thornton W.A. DC electroluminescence in zinc sulphide films // J. Appl. Phys. 1962. 33. 10. p. 3045–3048.
- Vecht A., Werrinq N.J. DC electroluminescence in ZnS // J. Phys. D. Appl. Phys. 1970. V.
 3, 2. p. 105–120.
- 11. Vecht A., Werrinq N.J., Ellis R. and Smith P.J. F // J. Phys. D. Appl. Phys. 1969. 2.953.

Рецензенты

Аксенов Александр Викторович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии Северо-Кавказского федерального университета (СКФУ) г. Ставрополь.

Валюхов Дмитрий Петрович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики СКФУ г. Ставрополь.