

На правах рукописи

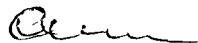
РГБ ОА

СЗС

Свистунов Игорь Викторович

Электродиффузионные процессы в гетеропереходе  
электролюминофора на основе ZnS.

Специальность 02.00.04. – «Физическая химия»



Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Ставрополь – 2000

Работа выполнена на кафедре электроники и микроэлектроники  
Северо-Кавказского государственного технического университета.

**Научный руководитель:**

Доктор технических наук,  
профессор

Каргин Николай Иванович

**Официальные оппоненты:**

Доктор физико-математических наук,  
профессор

Кокин Сергей Михайлович

Доктор химических наук,  
профессор

Валюхов Дмитрий Петрович

**Ведущая организация:** Закрытое акционерное общество научно-производственная фирма «Люминофор».

Защита состоится 23 декабря 2000 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 064.11.01 по специальности «Физическая химия» Северо-Кавказского государственного технического университета, по адресу, 355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Северо-Кавказского государственного технического университета.

Автореферат разослан 22 ноября 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент

Художкин В.Н.

2

3965-048.508,0  
1746.48-106.34.0

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Разработка нового поколения электролюминесцентных индикаторных устройств отображения информации, физической основой которых является электролюминесценция широкозонных полупроводниковых кристаллофосфоров (электролюминесцентные конденсаторы постоянного и переменного тока эксплуатируемые в условиях сильного электрического поля до  $10^8$  В/м) требует дальнейшего повышения яркости и эффективности.

Столь большое внимание к повышению эффективности и яркости электролюминофоров, возбуждаемых постоянным электрическим полем (ЭЛПП), требует всесторонних физико-химических исследований процессов формирования гетероперехода в электролюминофорах на основе  $Cu_2S - ZnS:Mn$ , изучение состояния поверхности зерна и механизма воздействия электрического поля на состав и структуру высокоомного барьера. Таким образом, дальнейшее кардинальное повышение эффективности и яркости электролюминофора возможно лишь на основе полной физической картины формирования как самого гетероперехода в электролюминофоре, так и адекватной математической модели электродиффузии заряженных дефектов кристаллической решетки в сильном неоднородном электрическом поле.

Проблема построения математической модели электродиффузии заряженных дефектов кристаллической решетки в сильном неоднородном электрическом поле и связанные с ней процессы деградации электролюминесцентных излучателей (ЭЛИ) позволяют глубже понять физико-химические процессы, которые протекают при помещении кристаллов люминофора в электрическое поле, то есть внести вклад в теорию электролюминесценции.

В связи с вышесказанным, можно сделать вывод о том, что комплексное исследование физико-химических процессов происходящих в гетеропереходе  $Cu_2S - ZnS:Cu, Mn$ , в предпробойном режиме возбуждения, является актуальной работой, имеющей большое научное и практическое применение.

Цель работы. Цель настоящей работы состояла в выявлении факторов, определяющих эффективность электролюминесценции в ЭЛИ, построение математической модели электродиффузии заряженных дефектов кристаллической

решетки в сильном неоднородном электрическом поле и изучение физико-химических превращений в высокоомном барьере.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение механизма структурных и фазовых превращений в поликристаллической системе  $Cu_xS - ZnS$ .

2. Синтез, исследование физико-химических процессов в порошковых и тонкопленочных электролюминесцентных излучателях на основе  $Cu_xS - ZnS$ , и процессов электродиффузии, возникающих в гетеропереходе  $Cu_xS - ZnS:Cu, Mn$ .

3. Теоретическое и экспериментальное исследование электрофизических и электродиффузионных параметров и характеристик тонкопленочных излучателей постоянного тока, а также оценка энергетической эффективности ЭЛИ постоянного тока.

4. Разработка математической модели, основного механизма деградации электролюминесцентных структур постоянного тока: электродиффузии заряженных дефектов кристаллической решетки в сильном неоднородном электрическом поле, и решение ее методами конечно-разностной аппроксимации. Подтверждение достоверности разработанной математической модели электродиффузии, путем сравнения экспериментальных электрофизических и оптических характеристик электролюминофора с теоретическими расчетами, с тем, чтобы предложить на их основе механизм образования гетероперехода в ЭЛПП. Использование разработанной модели для описания деградационных процессов в тонкопленочных электролюминесцентных структурах постоянного тока.

5. Выделение вкладов различных компонентов деградации: электродиффузионного, электрохимического и связанного с изменением состава фазы в гетеропереходе  $Cu_xS - ZnS$ , и определение их влияния на общий спад яркости ЭЛИ.

Научная новизна. Методами рентгенографии, термического и электронно-микроскопического анализа установлен и изучен механизм структурных и фазовых превращений в поликристаллической системе  $Cu_xS - ZnS$ . Рассмотрены основные теоретические представления об особенностях формовки в устройствах на основе электролюминофоров постоянного тока и о связи их физи-

ко-химических свойств с характеристиками изделия. Разработана физическая и математическая модели процесса диффузии меди в ЭЛПП. На этой основе предложен механизм деградации. Исследования охватили широкий ряд электролюминесцентных излучателей: порошковых, пленочных, изготовленных по различным технологиям. Научная новизна работы в защищаемых положениях.

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Взаимосвязь физико-химических свойств кристаллофосфоров на основе  $ZnS$  со светотехническими и электрофизическими характеристиками электролюминесцентных структур на их основе с учетом технологических факторов формовки этих структур.

2. Математическая модель электродиффузионных процессов в ЭЛПП на основе  $Cu_xS - ZnS:Mn$ , приводящих к деградации электролюминофора в сильном неоднородном электрическом поле, которая объясняет имеющуюся совокупность экспериментальных данных по старению порошковых и тонкопленочных ЭЛИ постоянного тока. Оценка относительной роли электродиффузионных процессов в общем спаде яркости ЭЛИ в процессе эксплуатации. Механизм протекания электродиффузионных процессов в системе  $Cu_xS - ZnS:Mn$  и оценка возможного влияния изменения стехиометрии фазы  $Cu_xS$  в гетеропереходе  $Cu_xS - ZnS:Mn$  на деградацию электролюминофоров и природу механизма токопрохождения.

3. Обнаруженная взаимосвязь, и ее теоретическое объяснение, физико-химических свойств гетероперехода  $Cu_xS - ZnS:Mn$  со светотехническими и электрофизическими характеристиками электролюминесцентных структур, зависящими от технологических факторов формирования этой структуры.

4. Рекомендации по разработке технологии направленного синтеза неорганических люминофоров постоянного тока и расширения сферы применения электролюминесцентных изделий, в том числе, по созданию стабильных структур, обладающих повышенным сроком службы.

Практическая значимость работы заключается в создании основ для получения электролюминесцентных устройств с улучшенными характеристиками.

1. Получены аналитические зависимости для численных расчетов процесса электродиффузии заряженных дефектов кристаллической решетки в сильном неоднородном электрическом поле, что дает возможность исследовать влияние технологических факторов синтеза электролюминофора и условий возбуждения на срок службы ЭЛИ

2. Получены аналитические зависимости для определения требуемых электрофизических и конструктивных параметров слоев тонкопленочных электролюминесцентных излучателей постоянного тока, необходимых для получения рабочих напряжений не превышающих 20 В и максимальную энергетическую эффективность.

3. Результаты математического моделирования электродиффузионных процессов, протекающих в высокоомном барьере ЭЛПП, позволяют разработать практические рекомендации по технологии их изготовления, хранения и эксплуатации, путем изменения химического состава люминофора и параметров технологического синтеза ЭЛПП за счет изменения диффузионно-дрейфовых характеристик меди.

4. Предложен механизм протекания электродиффузионных процессов при формировании гетероперехода  $Cu_2S - ZnS:Mn$  в результате диффузии меди в глубь зерна электролюминофора и исследован механизм токопрохождения.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на: IV Всероссийском совещании «Физика и технология широкозонных полупроводников» (Махачкала, 1993 г.); Всероссийской научно-технической конференции «Перспективные материалы и технологии для средств отображения информации» (Кисловодск, 1996 г.); III региональной конференции по микроэлектронике (Нижний Новгород, 1996 г.); I научной конференции молодых ученых и студентов ставропольского края (Ставрополь 1994 г.); Межвузовской научной конференции «Лейбниц – мыслитель, философ, человек» (Ставрополь, 1996 г.); XXVI научно-технической конференции по результатам научно-исследовательской работы профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов за 1995 г. (Ставрополь, 1996 г.). XXIX научно-технической конференции по результатам научно-исследовательской работы профессорско-преподавательского состава, аспиран-

тов и студентов за 1998 г. (Ставрополь, 1999 г.); III региональной научно-технической конференции «Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону» (22-23 ноября 1999 года, г. Ставрополь). Ставрополь: СевКавГТУ, 1999.

Публикации. Автором опубликовано 7 работ непосредственно по теме диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Она содержит 145 страницы машинописного текста, 27 рисунков, 2 таблицы, 193 наименования литературы.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении диссертационной работы обосновывается актуальность темы, определяются цели и задачи, приведено краткое содержание по главам, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту, показана практическая значимость работы.

В первой главе дан обзор современного состояния в области исследования электролюминесцентных устройств отображения информации и их физико-химического строения. Рассмотрены существующие теории процесса формирования барьера в электролюминофоре, возбуждаемым электрическим полем, и теории деградации яркости ЭЛПП.

Вторая глава посвящена получению порошковых и тонкопленочных электролюминесцентных изделий, исследованию электродиффузионных процессов, возникающих в ЭЛИ при формировании гетероперехода  $ZnS-Cu_2S$ , и являющихся основным механизмом деградации электролюминесцентных структур постоянного тока, описаны методики и приведены схемы экспериментальных установок.

В основу получения электролюминофора постоянного тока положен разовый технологический регламент производства электролюминофора ЭЛПП-580 (ТУ-88 УССР 190-38-83).

Для синтеза ЭЛПП использовали сульфид цинка квалификации «Для люминофоров» производства Ставропольского завода химреактивов и люминофо-

ров. Все остальные вещества имели квалификацию «О.С.Ч.». Для отмывок, для приготовления шихты люминофора «мокрым» способом и других операций применяли бидистиллированную воду. Нанесение фазы  $Cu_2S$  на шихту люминофора осуществлялось из раствора сернокислой меди ионно-обменным методом.

Тонкопленочные электролюминесцентные устройства постоянного тока (ТПЭЛУ) изготавливали методом термовакуумного напыления (рис.1). На предварительно обезжиренные и подвергнутые высокотемпературному отжигу в вакууме подложки, наносился слой  $Cu_2S$  толщиной 0,3мкм. На подложки, нагретые до температуры  $350^{\circ}C$ , затем без нарушения вакуума, наносился слой  $ZnS$  толщиной 1мкм., и затем второй электрод в виде алюминиевой пленки. Далее эти образцы постепенно остывали со скоростью  $20^{\circ}$  в час и затем подвергались формовке.

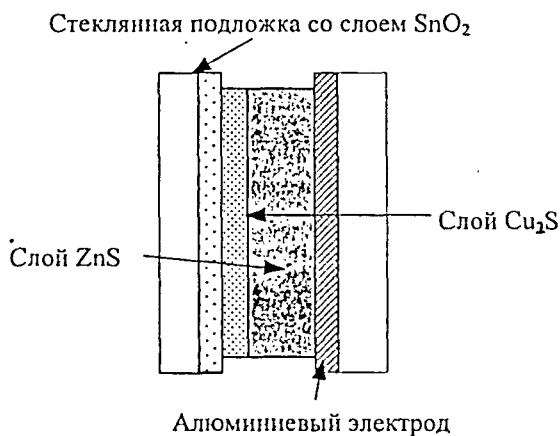


Рис. 1. Тонкопленочная электролюминесцентная структура.

Известно, что рассмотрение и анализ различных моделей, связанных с природой свечения и формовкой ЭЛПП – устройств не возможно без изучения характеристик этих устройств, определяющихся протекающими при этом процессами. В первую очередь, это – электрофизические, электродиффузион-



ные и спектральные характеристики, а также их зависимости от времени эксплуатации, температуры и т.д.

Исследование основных электрофизических и электродиффузионных характеристик порошковых ЭЛПП осуществлялось при помощи разборного электролюминесцентного конденсатора (ЭЛК), состоящий из двух плоскопараллельных электродов, между которыми помещалась навеска люминофора с фиксированной массой 100 мг. Отрицательным электродом служил бронзовый стержень диаметром 11 мм. Положительным электродом – стекло с токопроводящим покрытием  $SnO_2 \cdot In_2O_3$ , которое фиксировали в корпусе ячейки при помощи завинчивающейся шайбы с отверстием для размещения образца. Целью проведения исследований электрофизических свойств являлось получение информации о физических свойствах синтезированных образцов, закономерностях и природе процесса формирования гетероперехода  $Cu_xS - ZnS:Mn$ .

Измерение спектральных характеристик ЭЛПП осуществлялось с использованием автоматизированного измерительного комплекса на базе монохроматора МДР – 23У. Спектры электролюминесценции снимали на образцах ЭЛК и ТПЭЛУ, приготовленных при одинаковых условиях. Напряжение с источника постоянного напряжения подается на разборную ячейку, напряжение и ток регистрируются соответственно вольтметром и амперметром, спектральная характеристика регистрируется монохроматором МДР – 23У.

Для регистрации и обработки сигнала было разработано оригинальное программное обеспечение, реализованное на языках Turbo C++ и Pascal с использованием методов объектно-ориентированного программирования. К достоинствам программы следует отнести то, что она позволяет отображать полученный результат как в табличной, так и в графической формах. При регистрации сигнала проводилось одновременное сглаживание результатов измерений математическими методами. Быстродействие ЭВМ позволяет регистрировать сигнал с частотой до 1МГц, что дает возможность получать в итоге гладкий и достаточно точный вид спектральной характеристики. Полученные спектры фото- и электролюминесценции нормировали по главному максимуму. Сравнивая спектры фотовозбуждения ЭЛПП с нанесенной второй фазой  $Cu_xS$  и без нее, видно, что голубая полоса с  $\lambda_{max} = 465$  мкм принадлежит растворенной ме-

дн. Особенно важно то, что спектр фотолюминесценции сформованного ЭЛПП значительно изменился по сравнению со спектром фотолюминесценции неотформованного ЭЛПП со второй фазой  $Cu_2S$ . Резкое уменьшение фотолюминесценции голубой полосы говорит о том, что, во-первых, в случае отформованного ЭЛПП уменьшилась доля объема зерна люминофора, имеющего растворенную медь; во-вторых, в области барьера, где сконцентрировались большие концентрации меди, произошло концентрационное тушение фотолюминесценции. В результате, полученные результаты подтверждают электродиффузионные изменения ЭЛПП в процессе формовки.

Определение химического состава приповерхностного слоя ТПЭЛУ производилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [1]. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭ-спектры) в работе снимались на спектрометре СЭР-1 с энергоанализатором типа «цилиндрическое зеркало». Источником возбуждения служило характеристическое рентгеновское излучение  $MgK_{\alpha_{1/2}}$  с энергией фотонов 1253,6 эВ. Эффективная глубина выхода для данных образцов составила  $\sim 2-4$  нм. Для изучения изменений химического состава по глубине зерна применялся метод послойного травления ионами  $Ar^+$  с энергией 0,6 кэВ и плотностью тока  $1 \text{ А/м}^2$ , с последующей записью РФЭ - спектров. Вакуум в рабочей камере был не хуже  $6,7 \times 10^{-5}$  Па. Данные о количественном содержании элементов получены из площадей фотоэлектронных линий с учетом сечения фотоионизации элементов и фоновой составляющей спектров.

Исследование морфологических особенностей частиц электролюминофора и идентификации фазового состава частиц проводили на электронном микроскопе типа УЭМВ-100 Å. Съёмку проводили при рабочем напряжении 75 кВ.

Для исследования фазового состава электролюминофора готовили реплику. Для выяснения особенностей превращений, происходящих с фазой сульфида меди в зернах ЭЛФ, проводили селективное травление в 10%  $HCl$  зерен  $ZnS$  с включениями сульфида меди. За 4-6 часов  $ZnS$  растворялся, а сульфид меди оставался на поверхности. В этом случае исследовалась реплика с оставшимися в ней частицами сульфида меди.

В третьей главе предложен новый подход к исследованию механизма формирования гетероперехода  $ZnS - Cu_2S$  электролюминофосцентных структур

постоянного тока: электродиффузии заряженных дефектов кристаллической решетки в сильном неоднородном электрическом поле. Проведен анализ процессов, происходящих при формировании гетероперехода электролюминофора, и разработана математическая модель электродиффузионных процессов, происходящих в ЭЛПП при формировании гетероперехода  $ZnS - Cu_xS$ , учитывающая все основные аспекты соответствующих явлений.

Разрабатывая модель диффузионных процессов в гетеропереходе электролюминофора, возбуждаемым постоянным электрическим полем на основе  $ZnS:Cu, Mn$  мы исходим из следующих положений, представленных на рис. 2.:

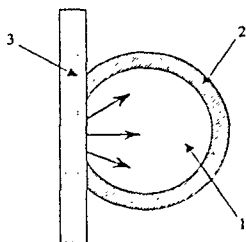


Рис. 2. Строение частиц ЭЛПП на основе  $ZnS:Cu, Mn$ .

1 -  $ZnS:Mn$ ; 2 -  $Cu_xS$ ; 3 -  $SnO_2$

(стрелками показано направление дрейфа ионов меди).

- в исходный момент зерна  $ZnS:Mn$  покрыты сплошным слоем  $Cu_xS$ ;
- при включении напряжения происходит разрыв сплошности этого слоя со стороны анода и образование высокоомного слоя;
- диффузионные процессы имеют локальный характер;
- диффузия меди происходит из фазы  $Cu_xS$  внутрь зерна на границе нарушения сплошности.

Толщина сформировавшегося участка ЭЛПП оценивается величиной от 1 мкм до 10 мкм. Учитывая, что средний размер зерен ЭЛПП колеблется в пределах 1-5 мкм, получаем, что формовка происходит в 2-10 слоях изделия. Тот факт, что формовка происходит у анода, говорит о специфичности области контакта  $SnO_2 - Cu_xS - ZnS$ . Поэтому можно достаточно уверенно говорить об изме-

нениях, происходящих непосредственно в зерне, контактирующим со  $SnO_2$ . Как только в результате диффузии меди с поверхности вглубь зерна люминофора происходит разрыв сплошности второй фазы, то практически всё поле оказывается сосредоточенным в узкой области размером  $(0,04-0,4) \cdot 10^{-6}$  м. Поскольку напряжение, соответствующее началу формовки  $U=20-50$ В, в этой области возникает поле с напряженностью  $E=5 \cdot 10^5 - 10^6$  В/см. При таких значениях напряженности электрического поля происходит ионизация меди электронами, ускоренными полем, и кроме термодиффузии появляется электродиффузия, движущая ионы меди вдоль силовых линий. В случае захвата ионом электрона происходит его повторная ионизация. При переходе ко второй фазе, являющейся инжектором электронов,  $Cu^+$  переходит в нейтральное состояние. По мере накопления меди в приграничной области происходит перераспределение потенциала и напряженности электрического поля. Кроме того, продолжается увеличение размеров высокоомной области, рост её сопротивления и падение тока. Поскольку тепловой эффект в области барьера пропорционален квадрату тока, а сопротивление (в силу сферической формы зерна) растёт менее чем линейно с ростом высокоомной области, то температура её резко падает, коэффициент диффузии уменьшается экспоненциально все процессы резко замедляются.

г

В рамках развития представлений о физико-химических процессах в гетеропереходе ЭЛПП была разработана математическая модель процесса диффузии меди в соединениях  $A_2B_6$ . В основе математической модели диффузии использованы основные положения разработанной Я.И. Френкелем теории диффузии в твердых телах.

Рассмотрим кристалл  $ZnS$ , как набор последовательных потенциальных ям и разделяющих их барьеров при отсутствии внешнего воздействия (рис.3.(а)). Схематическая диаграмма энергетических барьеров кристалла симметрична и вероятности переходов атомов (ионов) в положительном и отрицательном направлениях оси  $x$  одинаковы.

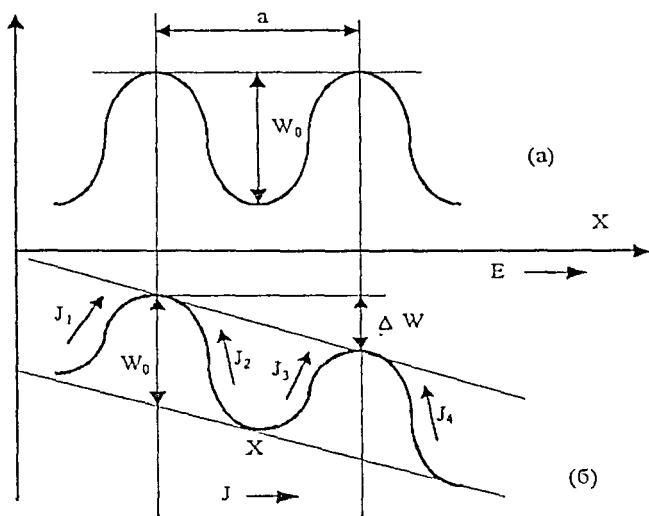


Рис. 3. Схематическая диаграмма энергетических барьеров в кристалле в ZnS.

а- при отсутствии электрического поля; б- при наличии внешнего электрического поля.

При внешнем воздействии (постоянным электрическим полем напряженностью  $E$  вдоль положительного направления оси  $x$ ) потенциальная энергия периодической решетки кристалла увеличивается на  $U=qEx$ , это приводит к тому, что высота потенциальных барьеров изменяется на величину  $qEa/2$ . Это облегчает перемещение положительно заряженных частиц вправо и затрудняет их движение влево (рис. 3.(б)).

Поток  $J$  в точке  $x$  равен значению потоков в точках  $(x-a/2)$  и  $(x+a/2)$ , которые равны соответственно  $(J_1 - J_2)$  и  $(J_3 - J_4)$ .

Составляющая потока  $J_1$  пропорциональна:

1) плотности примеси на единицу площади в плоскости потенциальной ямы с координатой  $(x-a)$ ;

2) вероятности перескока любой из этих примесей в яму с координатой  $x$ ,  
 $\exp\left(\frac{-1}{kT}\left(W - \frac{qaE}{2}\right)\right)$ ;

3) частоте скачков  $v$ .

$$J_1 = a \cdot n \cdot (x - a) \cdot v \cdot \exp\left(\frac{-1}{kT}\left(W - \frac{qaE}{2}\right)\right). \quad (1)$$

где  $an(x-a)$ - плотность частиц на единицу площади, расположенной в яме с координатой  $(x-a)$ ;  $W$ - высота барьера;  $E$ - напряженность электрического поля. Объединяя соотношения для вычисления результирующего потока  $J$  в точке  $x$  в предположении, что  $n(x+a) = n(x) \pm a \frac{\partial n}{\partial x}$ , и введя обозначение

$D = v \cdot a^2 \cdot \exp\left(\frac{-W}{kT}\right)$ , получим:

$$J(x) = \frac{D}{a} \left( -a \cdot \frac{\partial n}{\partial x} \cdot \operatorname{ch}\left(\frac{qaE}{2kT}\right) + \frac{2n}{a} \cdot \operatorname{sh}\left(\frac{qaE}{2kT}\right) \right). \quad (2)$$

На основании данной формулы получается обобщенное уравнение Фика, описывающее изменение со временем концентрации междуузельных ионов в яме с координатой  $x$  вдоль направления вектора напряженности электрического поля:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div}E;$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{D}{a} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left( -a \frac{\partial n}{\partial x} \cdot \operatorname{ch}\left(\frac{qaE}{2kT}\right) + \frac{2n}{a} \cdot \operatorname{sh}\left(\frac{qaE}{2kT}\right) \right). \quad (3)$$

К полученному дифференциальному уравнению добавим формулы, отражающие зависимость напряженности электрического поля, которое создается

диффундирующими заряженными частицами, с их концентрацией, а также связь напряженности электрического поля с потенциалом.

При моделировании учитывались, влияние дефектной ситуации в кристалле на диффузию атомов примеси, особенности диффузии заряженных частиц в электрических полях, и зависимость коэффициента диффузии от концентрации диффундирующей примеси.

На основании полученных уравнений была разработана программы для ЭВМ, позволяющая находить изменения со временем  $t$  профиля концентрации  $n(x)$  второй фазы  $Cu_xS$  в области барьера, напряженности электрического поля  $E(x)$  и потенциала  $\varphi(x)$ . Посредством математического моделирования была проведена серия вычислительных экспериментов распределения второй фазы, напряженности электрического поля и потенциала в пленке  $ZnS:Cu, Mn$  толщиной 2 мкм при значении напряженности электрического поля  $E=10^{13}$  м<sup>-1</sup>. Полученные результаты показывают, что рост напряжения электрического поля приводит к нелинейному уменьшению толщины высокоомной области и сверхлинейному росту напряженности электрического поля на катодной стороне кристалла. Следовательно, линейное увеличение напряжения на кристалле приведет к сверхлинейному росту яркости электролюминесценции, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, предложенный механизм протекания физико-химических процессов и образования гетероперехода позволяет представить следующую последовательность явлений.

После подачи напряжения на ЭЛПП начинается его разогрев, причем во всем слое выделяется Джоулево тепло, кроме того, в прианодной области выделяется дополнительная энергия, вследствие чего температура в прианодной области будет выше, чем в остальных слоях. Экспоненциально растет коэффициент диффузии. При определенной температуре, как только энергия атома превысит энергетический барьер на границе  $Cu_xS - ZnS$ , начинается диффузия меди в глубь зерна и, как только в области контакта существенно уменьшается содержание  $Cu$ , нарушается сплошность второй фазы в оголившейся области резко возрастает напряженность электрического поля.

Сразу же после разрыва сплошности второй фазы в результате разогрева слоев и высокого значения напряженности начинается ударная ионизация атомов меди и их электродиффузия к катоду, которым, в данной ситуации, является неразрушенная часть покрытия  $Cu_2S$ , на которой ион  $Cu^+$  захватывает инжектированный из второй фазы электрон и становится нейтральным. У границы  $Cu_2S - ZnS$  появляется область с избыточной концентрацией меди. Поскольку в  $ZnS$  медь является акцептором, данная область становится более высокоомной по сравнению с остальным объемом зерна. По мере увеличения поверхности зерна, свободного от  $Cu_2S$ , его сопротивление растет, температура, и коэффициент диффузии меди уменьшается и все диффузионные процессы замедляются и первичный этап формовки ЭЛПП завершается. Результаты данных исследований были опубликованы в работах [2-5].

Одним из важных моментов предложенной электродиффузионной модели образования гетероперехода в процессе формовки ЭЛПП является то, что гетеропереход в электролюминофоре рассматривается как динамическая система. Изменение одного фактора (распределения меди в зерне ЭЛПП) изменяет ширину гетероперехода и яркость ЭЛПП.

В четвертой главе рассмотрена роль электродиффузионных процессов в процессе деградации электролюминесцентных структур постоянного тока. Для подтверждения основного механизма деградации электролюминесцентных структур постоянного тока: электродиффузии заряженных дефектов кристаллической решетки в сильном неоднородном электрическом поле, была исследована роль механизма прохождения тока через ЭЛПП, проведено исследование экспериментальных и теоретических электрофизических характеристик электролюминофора в течение процесса старения ЭЛИ. Из предложенной модели электродиффузионных процессов в ЭЛПП следует, что коэффициент, определяющий крутизну ВАХ, будет зависеть от концентрации меди в шихте. Таким образом, электродиффузионная модель процессов в ЭЛПП позволяет намечать пути синтеза ЭЛПП с заданными свойствами. Для оценки изменений, происходящих в ЭЛПП в процессе деградации яркости, а также для проверки предложенной модели электродиффузии заряженных дефектов кристаллической решетки в сильном неоднородном электрическом поле, было изучено изменение



вольт - яркостных характеристик люминофора в процессе старения. Проведено сравнение экспериментальных и расчетных данных, показано, что расчетные данные имеют хорошее совпадение с результатами эксперимента (рис.4.).

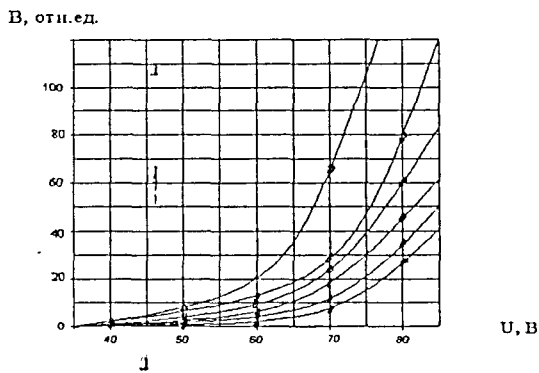


Рис. 4. Вольт – яркостные характеристики ЭЛПП при формовке и старении полученные экспериментально (°) и расчетные (–).

Влияние механизма прохождения тока на электрические свойства люминофоров велико. С одной стороны, механизм прохождения тока определяет размножение носителей в барьере и, следовательно, яркость и, во многом, стабильность ЭЛПП. С другой стороны, механизм токопрохождения определяется природой барьера. Поэтому изучение механизма прохождения тока через ЭЛПП, природа начального тока  $I_0$  и его изменение во время старения ЭЛПП позволяет судить как о природе барьеров, так и об их изменениях во время работы ЭЛПП. Эта информация весьма важна для расшифровки процессов старения, протекающих в ЭЛПП.

На основе анализа литературных данных по механизмам токопрохождения в электролюминофорах и структурах на их основе, в работе выведены соотношения, связывающие основные компоненты потока электронов в создание общего начального тока сквозь гетеропереход  $Cu,S - ZnS:Cu,Mn$ , рассматриваемый в качестве энергетического барьера, в котором происходит ускорение носителей заряда. Решение полученных выражений осуществлялось на ЭВМ по

методу Квази-Ньютона. Полученные в работе результаты свидетельствуют, что основным процессом, определяющим зависимость яркости от напряжения, является процесс генерации свободных электронов, и что механизмом этого процесса является туннелирование электронов из валентной зоны фазы  $Cu_2S$  в зону проводимости  $ZnS:Cu$ , облегченное участием фононов. Полученные данные [6] свидетельствуют о весьма сложном механизме прохождения тока через ЭЛПП, тесной связи не только с типом барьера, но и с процессом деградации.

Одной из причин деградации и старения порошковых  $ZnS:Cu$ - электролюминофоров является постепенное обогащение фазы  $Cu_2S$  медью, легирующей из сульфида цинка под действием электрического поля. Для выяснения роли второй фазы  $Cu_2S$  в деградации электролюминофоров было проведено электронномикроскопическое исследование исходного и состаренного электролюминофора состава  $ZnS:Cu$  (рис.5). Изучение в электронном микроскопе приготовленных образцов показывает, что в результате частичного растворения зерен электролюминофора на их месте остаются мелкие частички. Темные частички соответствуют сульфиду меди, а белый фон вокруг или рядом с ними сульфиду цинка.



а)



б)

Рис.5. Электронномикроскопические снимки ЭЛПП.

а - частица  $Cu_2S$  в исходном (не состаренном) электролюминофоре.

б - частица  $CuS$  в состаренном электролюминофоре.

Полученные данные [7] являются прямым экспериментальным подтверждением выделения фазы  $CuS$  из фазы  $Cu_2S$  в процессе эксплуатации электролюминофора, причем участвует материал основы  $ZnS$ . В процессе работы двух-

валентные ионы меди образуют самостоятельную фазу  $CuS$  и пространственно разделяют фазы  $ZnS-Cu_2S$  в направлении инжекции носителей. Это создает дополнительный барьер инжектируемым электронам и равносильно затуплению острия  $Cu_2S$ , или расширению потенциального барьера на границе  $ZnS-Cu_2S$ , что объясняет спад яркости свечения.

В заключение работы сформулированы ее основные результаты.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Основные результаты настоящей работы можно сформулировать следующим образом:

1. Построена математическая модель, описывающая электродиффузионные закономерности формирования гетероперехода в электролюминесцентных структурах постоянного тока на основе  $Cu_2S-ZnS:Mn$ . Модель позволила дать объяснение наблюдающимся на практике зависимостям скорости спада яркости ЭЛИ постоянного тока от напряжения и температуры окружающей среды: показано, что результаты расчетов хорошо согласуются с данными экспериментов.

2. Показано, что в гетеропереходе  $Cu_2S-ZnS:Cu,Mn$  изменение состава фазы  $Cu_2S$  является лишь следствием электродиффузионных процессов, приводящих к перераспределению электрического поля, и не может быть причиной деградации электролюминесцентных изделий.

3. Проанализирован вклад различных компонент потока электронов в создание общего начального тока сквозь гетеропереход  $Cu_2S-ZnS:Cu,Mn$ , рассматриваемый в качестве энергетического барьера в котором происходит ускорение носителей заряда. На основе анализа температурных и вольт-амперных характеристик показано, что преобладающим механизмом преодоления электронами потенциального барьера является туннелирование, стимулированное фононами.

4. На основе количественных характеристик диффузии и ионной проводимости в сульфиде цинка показано, что количественные характеристики де-

градации согласуются с характеристиками переноса ионов меди, и что электроперенос ионов меди по междоузлиям эквивалентен деградационным изменениям концентраций нескомпенсированных доноров, дырочных и электронных ловушек.

5. В работе дан ряд предложений по совершенствованию конструкции ЭЛИ возбуждаемых постоянным электрическим полем. Определены некоторые пути разработки технологии направленного синтеза неорганических люминофоров.

### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Свистунов И.В., Каргин Н.И. Исследование процессов диффузии примесей в широкозонных полупроводниках. // Сборник научных трудов Ставропольского государственного технического университета. Серия «Физико-химическая». – 1999. – Вып.2. – с. 56.
2. Синельников Б. М., Каргин Н.И., Свистунов И.В. Разработка математической модели процессов диффузии атомов меди в широкозонных полупроводниках на основе  $A^2B^6$ . // IV Всероссийское совещание «Физика и технология широкозонных полупроводников»: Тезисы докл.: 21-23 сентября 1993 г. – Махачкала, 1993. – С. 32.
3. Каргин Н.И., Свистунов И.В. Разработка математической модели процесса электродиффузии атомов меди в процессе формовки.: Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции «Перспективные материалы и технологии для средств отображения информации». – Кисловодск, 1996. – С.67-69.
4. Каргин Н.И., Свистунов И.В. Исследование зависимости ширины потенциального барьера от концентрации легирующей примеси в ЭЛПП. Тезисы докладов XXVI научно-исследовательской работы профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов за 1998 г. – Ставрополь, 1999. – С.119.

5. Свистунов И.В., Каргин Н.И. Диффузия атомов меди в широкозонных полупроводниках на основе ZnS.: Тезисы докладов XXVI научно-исследовательской работы профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов за 1995 г., посвященной 25-летию создания ВУЗа. Том I. – Ставрополь, 1996. – С.119.
6. Каргин Н.И., Свистунов И.В., Качалов О.В. Исследование механизма токопрохождения в гетеропереходах  $Cu_xS-ZnS:Mn$ . // Сборник научных трудов Северо-Кавказского государственного технического университета. Серия «Физико-химическая». – 1999. – Вып.3. – с. 11.
7. Каргин Н.И., Данилов В.П., Свистунов И.В. Влияние изменения состава фазы  $Cu_xS$  на деградацию  $ZnS:Cu$ . // Сборник научных трудов Северо-Кавказского государственного технического университета. Серия «Физико-химическая». – 1999. – Вып.3. – с. 15.

э

1