

07

## Термическая ионизация электронной ловушки в люминофоре $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S\langle Cu, Cl \rangle$ , облегченная электромодуляцией ее эффективного сечения захвата

© Е.М. Зобов, М.Е. Зобов, М.А. Ризаханов

Институт физики им. Х.И. Амирханова  
Дагестанского научного центра РАН, Махачкала  
E-mail: zem\_07@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 января 2012 г.

В структуре металл–диэлектрик–люминофор–металл с порошкообразным люминофором  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S\langle Cu, Cl \rangle$  установлен принципиально новый механизм стимуляции люминесценции электрическим полем (эффект Гуддена–Поля). Стимуляция люминесценции, наблюдаемая при последовательном возбуждении структуры светом и электрическим полем, является следствием термической ионизации, облегченной электромодуляцией эффективного сечения захвата электронной ловушки с уровнем  $E_c - 0.18$  eV.

Микрокристаллический промышленный порошок  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S\langle Cu, Cl \rangle$  (средний размер зерен  $1 \approx \mu m$ ) относится к группе полупроводников и люминофоров, в которых наблюдаются электронные ловушки с оригинальными кинетическими свойствами [1–4]. Данные электронные ловушки имеют моноэнергетический уровень и расширенный спектр значений сечения захвата электронов ( $S_t$ ). Диапазон распределения сечений  $S_t$ , определяемый как отношение их верхней границы к нижней, составляет в зависимости от типа люминофора и природы ловушки 1–5 порядков.

С целью углубления знаний об электронных ловушках с расширенным спектром значений сечения захвата электронов ( $S_t$ ) в данной работе проведены исследования влияния электрического поля на люминесценцию (эффект Гуддена–Поля [5]) структур металл–диэлектрик–люминофор–металл (МДЛМ) с люминофором из порошка  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S\langle Cu, Cl \rangle$ . При изготовлении структуры МДЛМ

слой люминофора толщиной 0.3 mm зажимался между двумя стеклянными пластинами, на которые методом химического осаждения наносились прозрачные электроды из оксида индия. Между нижним электродом и исследуемым порошком размещался слой диэлектрика из полиэтилена. Толщина диэлектрика составляла 0.03 mm. Фотовозбуждение люминофора и регистрация его излучения производились со стороны верхней стеклянной пластинки.

Наряду с электролюминесценцией (ЭЛ) проведены исследования термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Полученные результаты позволили установить факторы, влияющие на процессы захвата носителей заряда на ловушки в люминофоре, помещенном во внешнее электрическое поле.

1. Проведение МДЛМ структур в постоянном электрическом поле зависит от состояния электронной подсистемы люминофора  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S(Cu, Cl)$ . Если состояние равновесное, то структура МДЛМ не чувствительна к внешнему электрическому полю. Помещение структуры МДЛМ в электрическое поле  $\varepsilon > 10^5$  V/m после их низкотемпературного ( $T < 200$  K) предварительного фотовозбуждения, способного перевести  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S(Cu, Cl)$  в неравновесное состояние, сопровождается вспышкой ЭЛ. Кривые релаксации вспышки ЭЛ при противоположных полярностях поля приведены на рис. 1 (вставка). Зависимость интенсивности вспышки ЭЛ от напряженности электрического поля, в полулогарифмических координатах  $[\lg I, \varepsilon]$ , линейна и не зависит от полярности поля (рис. 1, кривые 1, 2).

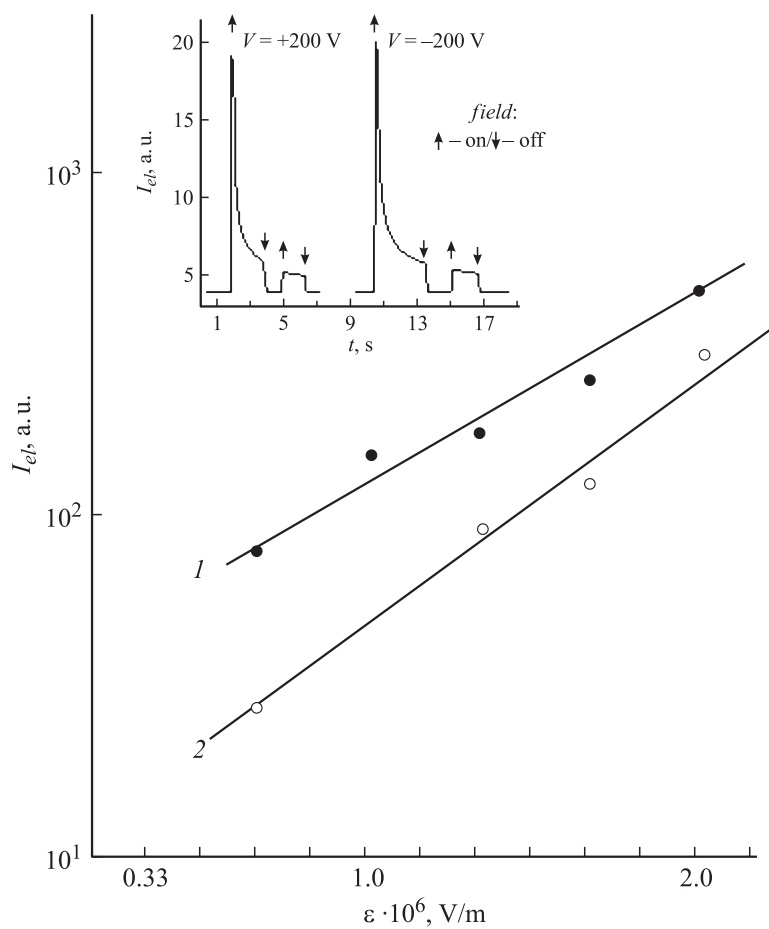
2. Интегральный спектр ТСЛ структуры МДЛМ (рис. 2) в отсутствие электрического поля представляет собой широкую полосу излучения. Анализ этого спектра методом „термической“ очистки [6] обнаруживает набор из трех элементарных полос (кривые 1–3). Оценка энергии ионизации ( $E_i$ ) по наклону прямых [7]

$$\lg I = \lg I_0 - \frac{E_i}{kT} \quad (1)$$

(на начальном низкотемпературном участке роста интенсивности ТСЛ) и сечения захвата электронов по формуле [8,9]

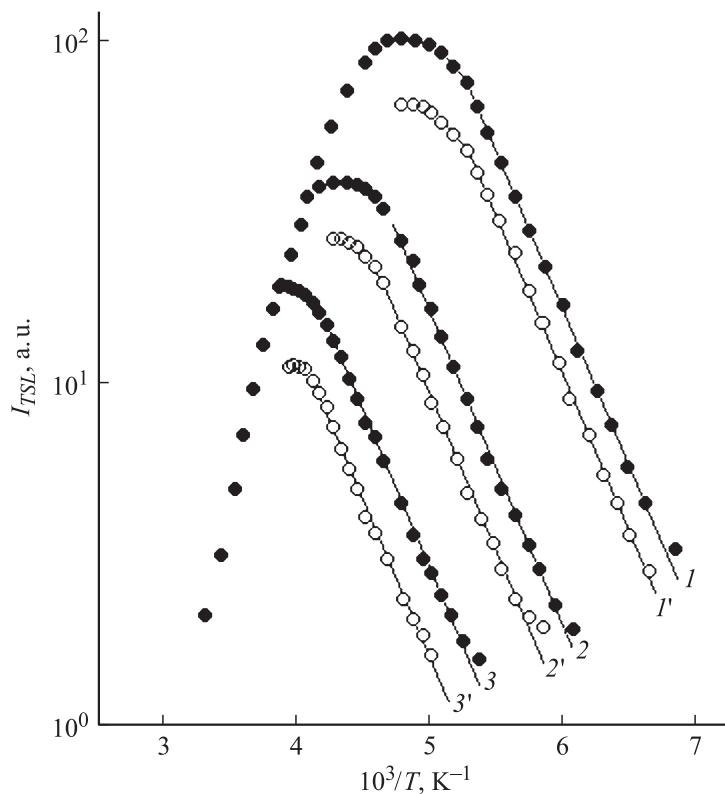
$$S_i = \frac{\beta}{vN_c\Delta T} 10^{(10^3/T_0)\lg\alpha} \quad (2)$$

приводят к выводу, что за спектры ТСЛ в структуре МДЛМ, как и в порошкообразном люминофоре  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S(Cu, Cl)$  [4], ответственна од-



**Рис. 1.** Зависимость интенсивности вспышки ЭЛ структуры МДЛМ от величины постоянного электрического поля и его полярности (кривая 1 —  $+V$ ; 2 —  $-V$ ). На вставке — кинетика вспышки ЭЛ. Стрелками показаны моменты включения и выключения электрического поля.

на ловушка с моноэнергетическим уровнем  $E_c = 0.18$  eV, но различным сечением захвата электрона  $S_{t1} = 8.6 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup>,  $S_{t2} = 2.1 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup>,  $S_{t3} = 5.6 \cdot 10^{-25}$  cm<sup>2</sup>. Значения  $S_{t1}$ ,  $S_{t2}$ ,  $S_{t3}$  попадают в интервал спектра



**Рис. 2.** Интегральный спектр ТСЛ МДЛМ и элементарные полосы (кривые 1–3, 1'–3'), выделенные методом „термической очистки“. Фотовозбуждение структуры зонно-зонным светом производилось при  $T = 150$  К. Точки на кривых — экспериментальные значения интенсивности ТСЛ структуры МДЛМ в отсутствие на ней электрического поля, кружки — при наличии электрического поля.

значений  $S_t = 10^{-25} - 10^{-19} \text{ cm}^2$ , который наблюдается для этой ловушки при фотовозбуждении люминофора  $\text{Zn}_{0.97}\text{Cd}_{0.03}\text{S}(\text{CuCl})$  в температурной области  $T < 100$  К (см. [4]). В формуле (2)  $\beta$  — скорость нагрева образца при записи спектра ТСЛ,  $v$  — тепловая скорость электронов,  $N_c$  — эффективная плотность состояний в  $c$ -зоне,  $\Delta T$  —

полуширина полосы ТСД,  $\alpha$  — угол наклона прямой (1) к оси обратной температуры  $10^3/T$ ,  $T_0$  — температура точки пересечения прямой (1) с линией, параллельной оси  $10^3/T$  и проходящей через максимум полосы ТСЛ. Вероятность термического выброса электронов с ловушек [10]

$$W = W_0 \exp(-E_t/kT),$$

где  $W_0 = N_C v S_t$  — частотный фактор, определяются характеристическими параметрами ( $E_b, S_t$ ) ловушки. При постоянстве  $E_t$  вероятность  $W$  будет определяться величиной  $S_t$ , и чем меньше эта величина, тем при более высоких температурах будет происходить выброс электрона с ловушки. Вариация значений  $S_t$ , приведенных выше, и приводит к появлению трех элементарных полос ТСЛ.

3. При наличии на структуре МДЛМ электрического поля наблюдается уменьшение интенсивности ТСЛ (рис. 2, кривые  $I'-3'$ ). Между интенсивностью вспышки ЭЛ (пункт 1) и величиной уменьшения интенсивности ТСЛ (электрогашение ТСЛ) наблюдается прямо пропорциональная зависимость, свидетельствующая об общей природе процессов, протекающих в структурах МДМЛ. Вспышка ЭЛ и ТСЛ — следствие облегченной электрическим полем термической ионизации, характерной для структуры МДМЛ электронной ловушки  $E_c = 0.18 \text{ eV}$ .

4. Как доказательство отсутствия влияния электрического поля на глубину ловушки  $E_c = 0.18 \text{ eV}$ , наклоны всех прямых (1) на начальном (низкотемпературном) участке роста ТСЛ, измеренные как в отсутствие поля (рис. 2, кривые  $I-3$ ), так и во внешнем поле (рис. 2, кривые  $I'-3'$ ), равны между собой. В то же время оценка сечения захвата электрона на ловушку спектров ТСЛ, измеренных в электрическом поле, приводят к величинам  $S_{t1} = 1.1 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$ ,  $S_{t2} = 3.2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ ,  $S_{t3} = 9 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$ , т.е. наблюдается рост этого характеристического параметра электронной ловушки.

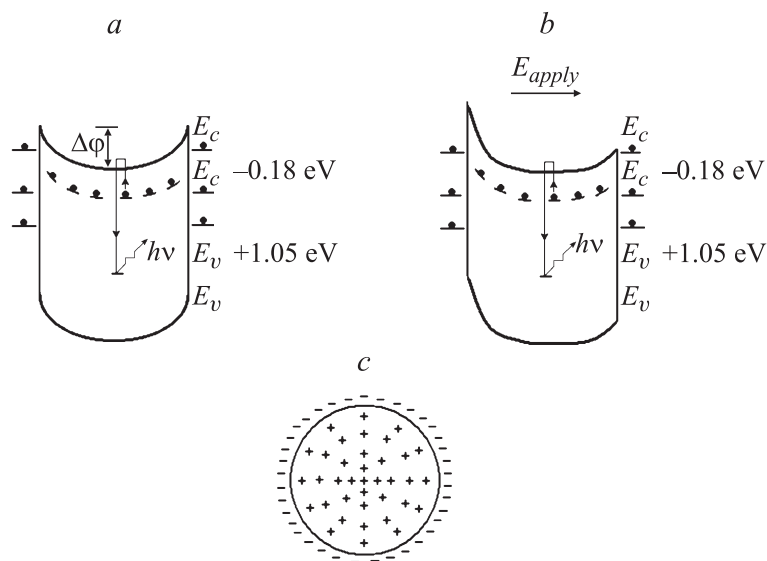
Перечисленные результаты исследования ТСЛ, интенсивности ЭЛ и электрогашения ТСЛ невозможно непротиворечиво интерпретировать в рамках классических представлений о механизмах электрогенерации носителей заряда в полупроводниках и структурах на их основе: инжекции носителей заряда, ударной ионизации ловушек, туннелировании электронов через барьеры, окружающие электронные центры донорной природы (эффект Пуля и Френкеля) [11–13].

Так, например, экспериментальный результат, демонстрирующий независимость энергии ионизации ловушки  $E_c - 0.18 \text{ eV}$  от внешнего поля (п. 4), исключает из круга ответственных за вспышку ЭЛ и электрогашение ТСЛ механизм туннелирования электронов, основанный на идее модуляции глубины электронных центров внешним полем. Далее, порог вспышки ЭЛ, наблюдаемый в структурах МДЛМ (п. 1), на два порядка ниже порога электрогенерации носителей заряда в условиях ударной ионизации. Кроме того, как теоретические, так и экспериментальные исследования ЭЛ, вызванной ударной ионизацией или туннелированием носителей заряда, приводят к более сложным зависимостям интенсивности ЭЛ от величины электрического поля [11–13], чем это наблюдается в структурах МДЛМ (рис. 1, кривые 1, 2). Наконец, экспериментальные данные, демонстрирующие связь вспышки ЭЛ с процессами ухода электронов из ловушки  $E_c - 0.18 \text{ eV}$  (п. 2), включают механизм инжекции носителей заряда.

Известно, что на поверхности зерен порошкообразных люминофоров образуются симметричные запирающие барьеры (рис. 3, *a*) в результате перехода электронов из объема на поверхностные уровни адсорбционного происхождения [5,11,12]. Роль центров компенсации поверхностных состояний зерен порошка  $\text{Zn}_{0.97}\text{Cd}_{0.03}\text{S}(\text{Cu}, \text{Cl})$  играют вакансии  $V_A^+$ , которым и принадлежит ловушечное состояние  $E_c - 0.18 \text{ eV}$  [4,9]. Пространственное распределение вакансий  $V_A^+$  в зернах люминофора таково, что их плотность нелинейно возрастает в направлении от поверхности зерен к их центру [4]. В электрическом плане зерна люминофора напоминают заряженные микроконденсаторы (рис. 3, *c*).

Сечение захвата электронной ловушки в пределах коллективного электрического поля поверхностного заряда, отталкивающего электроны, приобретает эффективный характер и может быть определено как  $S_t = S_0 \exp[-\varphi(r)/kT]$ . Здесь  $S_0$  — собственное сечение ловушки,  $\varphi(r)$  — высота поверхностного макробарьера. Распределение вакансий  $V_A^0$  по сечениям  $S_t$  является результатом их локализации в точках с различной высотой барьера  $\varphi(r)$  [1,2,4].

Во внешнем постоянном электрическом поле один из барьеров (левый на рис. 3, *b*) окажется смещенным в прямом, а другой в обратном (запорном) направлении. Рост высоты барьера  $\varphi(r)$  в левой части зерен приведет к уменьшению эффективного сечения  $S_t$  и вероятности выброса электронов из ловушки  $E_c - 0.18 \text{ eV}$ . Снижение высоты  $\varphi(r)$  в правом



**Рис. 3.** *a, b* — схемы энергетического спектра зерен порошка люминофора на основе  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S(Cu, Cl)$  в состоянии после возбуждения зонно-зонным светом до (*a*) и после (*b*) приложения к структуре постоянного электрического поля. Стрелками показаны электронные переходы, ответственные за ТСЛ. *c* — схема зерна порошка. Крестики и черточки — знаки зарядов атомов ловушки  $E_c - 0.18$  eV и адсорбированных на поверхности зерен частиц в равновесном состоянии.

секторе зерен приводит к увеличению эффективного сечения  $S_t$  и росту вероятности ухода электронов из ловушки. Стимуляцию ЭЛ и электрогашение ТСЛ в структурах СДЛМ легко объяснить в предположении об ответственности за эти эффекты ранее не исследованного явления термической ионизации, облегченной электромодуляцией эффективного сечения захвата носителей заряда ловушки. Оно по-новому объясняет эффект Гуддена–Поля. Вывод о разнознаковом влиянии электрического поля на кинетические характеристики ловушки  $E_c - 0.18$  eV в противоположных секторах зерен порошка непосредственно объясняет распределение сечения в более широком интервале значений (п. 4), чем это наблюдалось в отсутствие поля (п. 2).

Асимметричное влияние внешнего электрического поля на поведение ловушек в разных секторах зерен порошка  $Zn_{0,97}Cd_{0,03}S(Cu, Cl)$  демонстрируют также кривые кинетики ЭЛ после однократного фотозвозбуждения структуры МДЛМ. Вспышка ЭЛ при воздействии электрическим полем определенной полярности (рис. 1, вставка) носит одноразовый характер. Для наблюдения вспышки ЭЛ вновь необходимо изменить полярность электрического поля.

В заключение отметим, что ранее в ряде работе (например, [14]) изучалось влияние электрического поля на индивидуальные кинетические характеристики захвата носителей заряда электронных ловушек. Исследование центров с притягивающим, как и ловушка  $E_c - 0.18$  eV, потенциалом привели к выводу, по которому электрическое поле снижает скорости захвата носителей заряда на ловушку. В частности, это объясняется увеличением энергии носителей при росте поля.

На основании представленных в работе экспериментальных данных можно утверждать о возможности реализации в люминофорах нового механизма эффекта Гуддена–Поля, связанного с термической ионизацией электронной ловушки, облегченной электромодуляцией ее эффективного сечения захвата.

## Список литературы

- [1] *Ризаханов М.А.* Структура и параметры глубоких центров прилипания и рекомбинации в полупроводниках / Автореф. докт. дис. Вильнюс: Вильнюсский госуниверситет, 1982. 28 с.
- [2] *Ризаханов М.А., Габитов Ф.С.* и др. Об одной причине низких сечений захвата носителей заряда центров прилипания и невоспроизводимости термоактивационных спектров в полупроводниках / ВИНТИ. Деп. № 7781-84. М., 1984.
- [3] *Зобов Е.М., Ризаханов М.А.* // ФТП. 2001. Т. 35. С. 171.
- [4] *Зобов Е.М., Зобов М.Е., Камалудинова Х.Э., Ризаханов М.А.* // ЖПС. 2005. Т. 72. В. 2. С. 202.
- [5] *Георгобиани А.Н., Пипинис П.А.* Туннельные явления в люминесценции полупроводников. М.: Мир, 1994. 220 с.
- [6] *Gobrecht H., Hofmann D.* // Phys. Chem. Sol. 1966. V. 27. С. 509.
- [7] *Антонов-Романовский В.В.* // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1946. Т. 10. В. 5–6. С. 477 (*Garlic G.F.T., Gibson A.F.* // Proc. Phys. Soc. 1948. A60. N 342. С. 574).
- [8] *Ризаханов М.А.* // Изв. вузов. Физика. 1971. № 1. С. 153.
- [9] *Ризаханов М.А., Зобов Е.М., Хамидов М.М.* // ФТП. 2004. Т. 38. В. 1. С. 49.



- [10] *Адирович Э.И.* Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов. 2-е изд. М.: Гостехиздат, 1956.
- [11] *Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$*  / Пер. с англ. под ред. С.А. Медведева. М.: Мир, 1970.
- [12] *Верещагин И.К.* Электролюминесценция кристаллов. М.: Наука, 1974.
- [13] *Джоншиер А.К., Хилл Р.М.* Физика тонких пленок: Сб. Т. 8. М.: Мир, 1978 (Physics of thin films. V. 8. New York: Acad. Pres; 1975).
- [14] *Dussl G.A., Bule R.H.* // *Furn. Appl. Plujs.* 1966. V. 37. С. 2797.