



# Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9  
İyun  
June 2005  
Июнь

səhifə  
page 754-757  
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ЛОВУШЕК, ЛОКАЛИЗОВАННЫХ В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА ПОРОШКООБРАЗНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЦИНКА

ЗОБОВ Е.М., ЗОБОВ М.Е., КАМАЛУДИНОВА Х.А., РИЗАХАНОВ М.А.

*Институт физики Дагестанского научного центра РАН,  
367003, Махачкала, ул. М. Ярагского, 94;  
e-mail: [cvt-if-ran@mail.ru](mailto:cvt-if-ran@mail.ru); тел. (8722)626664*

В порошкообразных люминофорах  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S<Cu, Cl>$  с зеленым свечением и  $ZnS<Ag, Cl>$  с голубым свечением методом термостимулированной люминесценции исследовано явление пространственной модуляции сечения захвата ( $S_t$ ) электронных ловушек с уровнем  $E_C-0.18$  эВ коллективным электрическим полем макронеоднородности. Максимальная величина эффекта (ширина спектра значений ( $S_t$ )) составляет пять порядков. Размер зерен порошков порядка одного мкм.

Предложена модель, согласно которой ловушки с расширенным спектром значений  $S_t$ , локализованы в области коллективного поля макроскопической неоднородности – отрицательно заряженной поверхности зерен порошка. Расширение спектра значений  $S_t$  – результат модуляции кинетических параметров электронных ловушек в зависимости от пространственной позиции, занимаемой атомом ловушки относительно поверхности зерен порошка. Справедливость развитаемой модели, подтверждена исследованием люминесцентных свойств порошков во внешних электрических полях.

### ВВЕДЕНИЕ

Теоретические [1-3] и экспериментальные исследования [4-7] показывают, что в полупроводниках и люминофорах наблюдаются быстрые (отношение скорости захвата электронов на ловушку к скорости их рекомбинации  $R \gg 1$ ) и медленные ( $R \ll 1$ ) электронные ловушки. Анализ экспериментальных данных приводит к выводу: медленные электронные ловушки (МЭЛ) имеют малые сечения захвата электронов ( $S_t$ ) и фотонов ( $S_v$ ). Вследствие последнего обстоятельства, они не фотоактивны и исследование их фотоэлектрическими методами затруднено.

Ранее авторами работ [4] предложена модель, согласно которой ловушки с аномальными кинетическими свойствами – точечные дефекты локализованные в области коллективных электрических полей крупномасштабных нарушений кристаллов. Если сечения  $S_t$  быстрых и нормальных медленных ловушек являются собственными (не возмущенными другими дефектами), то сечения  $S_t$  ловушек, локализованных в структуре макронеоднородности кристалла, приобретают эффективный характер и могут определяться как  $S_t = S_{t0} \exp(-\varphi / kT)$ . Здесь  $S_{t0}$  – собственное сечение ловушки,  $\varphi$  – высота рекомбинационного барьера, определяемая потенциалом коллективного электрического поля. Данная модель приводит к ряду следствий. В частности, сечение  $S_t$  отдельно взятой

ловушки может варьироваться в широких пределах без изменения ее энергетического спектра. Необходимым условием для этого является распределение атомов ловушки по всему объему макронеоднородности, в пределах которого потенциал коллективного электрического поля претерпевает изменение. Экспериментальное подтверждение данной модели найдено в работах [8-10], в которых исследовались люминесцентные свойства кристаллов  $\gamma-La_2S_3$ ,  $CaGa_2S_4$ :Eu и порошков на основе ZnS.

**Цель настоящей работы** – изучение влияния внешнего электрического поля на кинетические параметры электронных ловушек локализованных в приповерхностной области пространственного заряда МДЛ структур на основе порошков  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S<Cu, Cl>$  и  $ZnS<Ag, Cl>$ .

**В работе в качестве основных объектов** исследования были выбраны порошкообразные люминофоры  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S<Cu, Cl>$  с зеленым свечением и  $ZnS<Ag, Cl>$  с голубым свечением. Контрольные измерения были выполнены на порошках  $ZnO<Zn, Si>$ . Размер зерен порошков порядка одного мкм. Эти люминофоры выпускаются российской промышленностью и имеют марку К-83, К-96 и К-86, соответственно.

Из исходных порошков изготавливались структуры типа металл-диэлектрик-люминофор (МДЛ). Исследуемый слой порошка толщиной 0.3 мм зажимался между двумя стеклянными пластинами, на которые методом химического осаждения наносились прозрачные электроды из оксида индия. Между нижним электродом и слоем порошка размещался слой диэлектрика из полиэтилена. Толщина диэлектрика составляла 0.03 мм. Фотовозбуждение люминофора и регистрация его излучения производились со стороны стеклянной пластинки.

Использование в эксперименте данных структур позволяло исследовать не только спектры фото- и термолюминесценции, но и влияние электрического поля на кинетические параметры электронных ловушек. Напряженность постоянного электрического поля, прикладываемого к структуре варьировалась в пределах  $2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^6$  В/м, изменялась и температура, при которой поле прикладывалось к структуре.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Пространственная модуляция кинетических параметров МЭЛ коллективным электрическим полем макронеоднородности кристалла проявляется в том, что интегральные спектры ТСЛ порошков  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S<Cu, Cl>$  и  $ZnS<Ag, Cl>$  представляют собой широкие полосы (рис. 1, кривые a, a'). Анализ спектров ТСЛ методом "термической очистки" [11] показывает, что они структурно сложны и состоят из серии перекрывающихся элементарных полос (рис. 1, кривые b-g, b'-f'). Оценка энергии ионизации  $E_t$  электронных ловушек по наклону прямых  $I = const \cdot \exp(-E_t/kT)$  [2,12], а сечения захвата электронов по формуле

$$S_t = (\beta E_t / kT_m^2 \cdot N_C \cdot V) \cdot \exp(E_t / kT_m) \quad [7],$$

приводят к выводу о том, что несмотря на сложный характер спектров ТСЛ в порошках на основе ZnS, за них ответственна одна электронная ловушка с дискретным уровнем  $E_C-0.18$  эВ.

Моноэнергетический характер спектра электронной ловушки демонстрирует факт совпадения наклонов всех прямых  $\lg I = f(T^{-1})$  в обоих люминофорах. В приведенных формулах:  $I$  – интенсивность ТСЛ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $N_C$  – эффективная плотность состояний в зоне проводимости,  $V$  – тепловая скорость электронов,  $\beta$  – скорость нагрева образца при снятии спектра ТСЛ,  $T_m$  – температура максимума полосы ТСЛ. Специфическая же особенность ловушки  $E_C-0.18$  эВ, в силу которой спектры ТСЛ структурно сложны, состоит в том, что величина ее сечения  $S_t$  варьируется в широких пределах (рис. 2). В порошке  $ZnS<Ag, Cl>$  сечения  $S_t$  изменяется в интервале  $1.45 \cdot 10^{-24} - 4.5 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>, а в  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S<Cu, Cl>$  – в интервале  $1.2 \cdot 10^{-24} - 1.27 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>. Интервал сечений  $S_t$  ловушки  $E_C-0.18$  эВ в  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S<Cu, Cl>$  включает более высокие значения и по этой причине низкотемпературный край интегральной полосы ТСЛ в этом порошке смещен примерно на двадцать градусов в область меньших температур (сравни кривые a, a' на рис. 1). Достоверность проведенной

нами оценки параметров  $E_t$ ,  $S_t$  подтверждает факт соответствия экспериментальных полос (на рис. 1 они выделены точками) и полос ТСЛ рассчитанных на основе теории термостимулированных процессов [8-10] (рис. 1 низко температурная часть кривых a, a', кривые b – g, b'-f'). В расчетах зависимости  $I(T)$  использованы экспериментальные значения  $E_t$  и  $S_t$ .

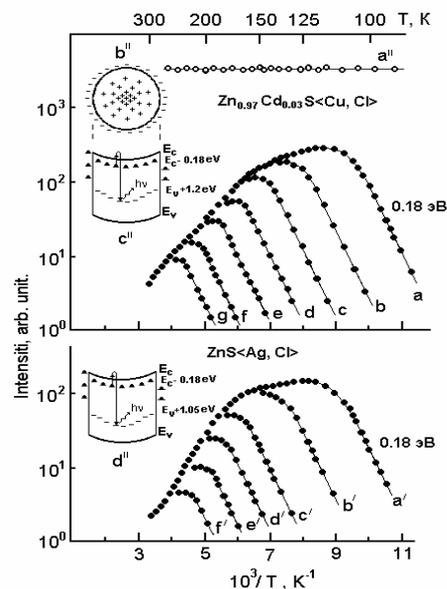


Рис. 1. Кривые a и a' – интегральные спектры ТСЛ порошков  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S<Cu, Cl>$  и  $ZnS<Ag, Cl>$  соответственно. a' – температурная зависимость интенсивности зеленой ( $\lambda_m \cong 525$  нм) фотолюминесценции  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S<Cu, Cl>$ . На вставке: b''- схема зерна порошка. Крестики и черточки - знаки зарядов атомов ловушки  $E_C-0.18$  эВ и адсорбированных на поверхности зерен частиц в равновесном состоянии; c'', d''-схемы энергетического спектра зерен порошков на основе ZnS в состоянии после возбуждения зонно-зонным светом. Стрелками показаны электронные переходы, ответственные за ТСЛ.

Как показали исследования ТСЛ монокристаллов и порошков на основе ZnS и ZnO, вариация в широком интервале значений  $S_t$  для ловушек с дискретным энергетическим уровнем наблюдается только в последних. Это обстоятельство осложняло попытки интерпретации данного явления на основе представлений, допускающих связь с индивидуальными особенностями соответствующих локальных центров. Поэтому была предложена модель [10], допускающая взаимодействие МЭЛ со специфическими крупномасштабными нарушениями кристаллической структуры – поверхностью зерен порошка. Известные модельные представления [13] допускают образование на поверхности зерен порошков люминофоров энергетических барьеров, которые возникают в результате адсорбции кислорода. Благодаря взаимодействию ловушек с коллективными электрическими полями поверхностного объемного заряда их сечение  $S_t$  приобретает «эффективный» характер (см.рис.1,в,г).

Поле отрицательного поверхностного заряда неоднородно в объеме зерен. Поэтому степень моду-

ляии  $S_t$  зависит от позиции, которую занимают атомы ловушки по отношению к поверхности. Расширение спектра значений  $S_t$  при постоянной глубине уровня  $E_t$  – результат распределения ловушек по всему объему пространственного заряда зерен.

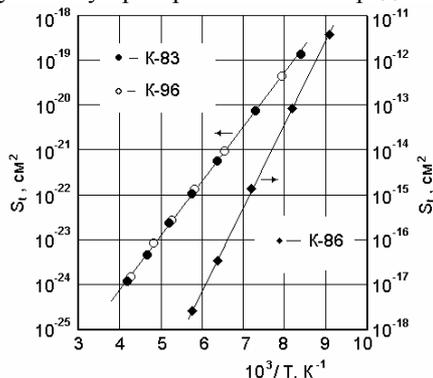


Рис. 2. Зависимости сечений  $S_t$  ловушек от температуры максимума элементарных полос ТСЛ в порошкообразных люминофорах на основе ZnS и ZnO.

Для обоснования справедливости, развиваемых нами модельных представлений о ловушке с дискретным энергетическим уровнем и сечением захвата  $S_t$  промодулированным коллективным электрическим полем приповерхностного объемного заряда нами выполнены исследования процессов термической ионизации электронных ловушек в порошках  $Zn_{0.97}Cd_{0.03}S<Cu, Cl>$  и  $ZnS<Ag, Cl>$  в условиях действия внешнего электрического поля. Установлены следующие экспериментальные факты:

1. При наложении постоянного внешнего электрического поля на МДЛ структуру, которая предварительно была охлаждена до низких температур и возбуждена светом, наблюдается вспышка излучения (рис. 3). Спектральный состав излучения вспышки не отличается от спектра фотолюминесценции люминофоров К-83 и К-96. При исследовании полевых и температурных зависимостей интенсивности вспышки было установлено, что при увеличении напряженности поля в пределах  $2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$  В/м она растет. Наибольшей интенсивности вспышка излучения достигает в области температур, при которых наблюдается максимум полосы ТСЛ.

2. При наложении внешнего электрического поля на МДЛМ структуру наблюдается уменьшение интенсивности ТСЛ. Величина уменьшения интенсивности ТСЛ коррелирует с ростом интенсивности вспышки (рис.4), наблюдаемой в момент включения поля, что свидетельствует о делокализации электронов с ловушки  $E_C - 0.18$  эВ.

3. Уменьшение интенсивности ТСЛ структур МДЛ при наложении внешнего электрического поля не сопровождается уменьшением энергии термической ионизации электронных ловушек. О чем свидетельствует факт совпадения наклонов всех прямых  $\lg I = f(T^{-1})$  на спектрах ТСЛ (рис. 5).

Перечисленные факты хорошо согласуются с экспериментальными результатами [14], которые легли в основу теории эффекта Гуддена – Поля (ЭГП).

Проявление ЭГП связывают с освобождением электронов из ловушек под действием электрического поля с последующей их излучательной рекомбинацией на центрах свечения. Основным механизмом полевой делокализации электронов в твердых телах при ЭГП является стимулированное фононами туннелирование. Экспериментально установлено, что в люминофорах на основе ZnS стимулированное фононами туннелирование электронов с ловушек глубиной  $E_C - (0.2-0.9)$  эВ в зону проводимости происходит при напряженностях поля порядка  $2.5 \cdot 10^7 - 2.5 \cdot 10^8$  В/м.

Наши же экспериментальные результаты получены при напряженностях поля  $2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$  В/м. Поэтому утверждать о туннельном механизме делокализации электронов с ловушки в присутствии электрического поля в нашем случае нельзя.

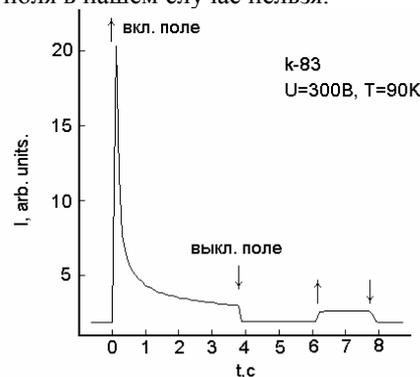


Рис. 3. Кинетика вспышки излучения при наложении на МДЛ структуру постоянного внешнего электрического поля. Стрелками показаны моменты включения и выключения электрического поля.

Известно [15], что величину поверхностного потенциала можно изменить, создавая у поверхности полупроводника поперечное электрическое поле. Меняя напряженность постоянного внешнего электрического поля можно управлять величиной поверхностного потенциала -  $\phi$ . В развиваемой нами модели, сечение  $S_t$  ловушки, локализованной в структуре макронеоднородности кристалла, приобретает эффективный характер и определяется как. Следовательно, уменьшение величины потенциала  $\phi$  должно привести к росту эффективного сечения  $S_t$  ловушки [ $S_t = S_{t0} \exp(-\phi/kT)$ ] и увеличению вероятности делокализации электрона в зону проводимости. Оценка величины сечения  $S_t$  ловушки  $E_C - 0.18$  эВ в порошке  $ZnS<Ag, Cl>$  обуславливающей спектры ТСЛ (рис. 5) при наложении на структуру внешнего электрического поля напряженностью  $10^6$  В/м показывает, что на самом деле наблюдается рост этого кинетического параметра (рис. 5, вставка). Если в отсутствие внешнего электрического поля изменение потенциала  $\Delta\phi$  поля, модулирующего сечение  $S_t$  ловушки  $E_C - 0.18$  эВ в порошках на основе ZnS, составляло 0.24 эВ, то в присутствии поля напряженностью  $10^6$  В/м  $\Delta\phi = 0.22$  эВ.

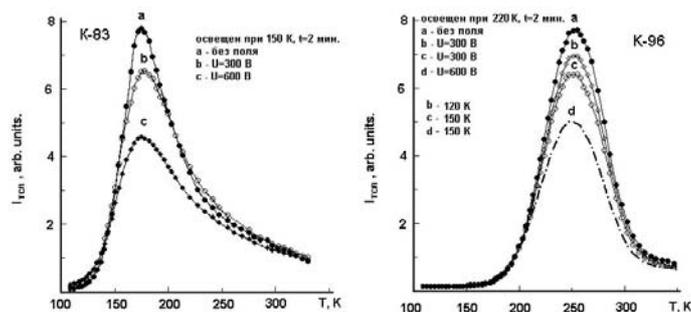


Рис. 4. Спектры ТСЛ МДЛ структур на основе порошков  $Zn_{0,97}Cd_{0,03}S<Cu, Cl>$  (K-83) и  $ZnS<Ag, Cl>$  (K-96).

Температура, при которой производилось возбуждение образца светом, время возбуждения, и величина прикладываемого напряжения, указаны на рисунке.

поля  $10^6$  В/м. На вставке - зависимость сечения  $S_t$  от температуры максимума полосы ТСЛ.

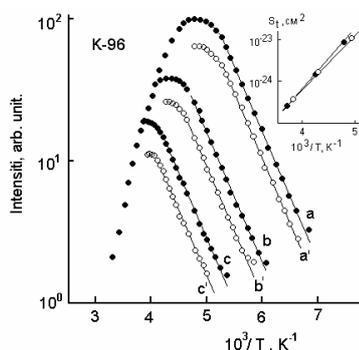


Рис. 5. Спектры ТСЛ МДЛ структур на основе порошка  $ZnS<Ag, Cl>$  (K-96) до приложения электрического поля - точки (кривые а-с) и после- кружки (кривые а'-с'). Температура, при которой образец возбуждался светом 207 К. Время возбуждения 2 мин. Напряженность

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Экспериментальные результаты, полученные на основании исследования спектров ТСЛ в условиях наложения на МДЛ структуру внешнего электрического поля, показывают: - внешнее электрическое поле напряженностью  $2 \cdot 10^5$ -  $2 \cdot 10^6$  В/м приводит к увеличению эффективного сечения захвата ловушек, что облегчает процесс их термической ионизации, при этом энергетические характеристики ловушек остаются неизменными; - развиваемые в работе модельные представления о электронной ловушке с дискретным уровнем  $E_t$  и сечением захвата  $S_t$  промодулированным коллективным электрическим полем макроскопической неоднородности люминофора - справедливы.

- [1]. С.М.Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз. (1962).
- [2]. В. В. Антонов – Романовский. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Физматгиз. (1966).
- [3]. Ч.Б. Лушик. Исследование центров захвата в щелочно-галогидных кристаллофосфорах. Тарту. (1955).
- [4]. М.А. Ризаханов, М.М. Хамидов. Фотоэлектрически активные и неактивные медленные центры прилипания электронов в кристаллах ZnSe.-ФТП. **27**, №5, 721-727 (1993).
- [5]. М.А. Ризаханов, Е.М. Зобов, М.М. Хамидов. Структурно сложные двухдырочные и двухэлектронные медленные ловушки с бикинетическими свойствами в кристаллах р-ZnTe, n-ZnS.- ФТП. **38**, №1, 49-55 (2004).
- [6]. А. Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. - М.: Мир.(1977).
- [7]. В.Н. Вертопрахов, Е.Г. Сальман. Термостимулированные процессы в неорганических материалах. Новосибирск: Наука (1979).
- [8]. Е.М. Зобов, М.А. Ризаханов. Эффект расширения в зону сечения захвата электрона ловушкой с дискретным энергетическим уровнем в кристаллах  $\gamma$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. ФТП.- т. **35**, - вып. 2.- С.171-176 (2001).
- [9]. А.Н. Георгобиани, Ю.М. Эмиров, А.Н. Грузинцев, Е.М. Зобов, Б.Г. Тагиев, О.Б. Тагиев, Б.М. Иззатов, П. Беналулу, К. Бартоу, Й. Ванг, Сююн Сю. Термолюминесценция тиагалатов CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> с примесью Eu.- Краткие сообщения по физике ФИАН.- №1,-С.3-9 (2001).
- [10]. Е.М.Зобов, М.Е. Зобов, Э.Х. Камалудинова, М.А. Ризаханов. Электронные ловушки с широким интервалом сечений захвата в порошкообразных люминофорах на основе ZnS. ЖПС.- т.**72**. – вып. 2. С. 202-206, (2005).
- [11]. Н. Gobrecht, D. Hofmann. Spectroscopy of traps by fractional glow technique.- J. Phys. Chem. Sol.- v. **27**, № 3, p.509-532 (1966).
- [12]. G.F.T. Garlic, A.F. Gibson. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. Proc. Phys. Soc.- **A60**, № 342, p. 574-590 (1948).
- [13]. И.К. Верещагин. Электрoлюминесценция кристаллов. М.: Наука.- (1974).
- [14]. А.Н. Георгобиани, П.А. Пипинис. Туннельные явления в люминесценции полупроводников. М.: Мир. – 220 С. (1994).
- [15]. В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. М.: Наука.- С. 320-350 (1990).