

ОБ УЧАСТИИ РЕКОМБИНАЦИОННОГО БАРЬЕРА В ЗАПАСАНИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРАМИ ZnS-Cu

А. И. Проскура

В кристаллофосфоре ZnS-Cu изучено запасание оптического возбуждения в области энергетических барьеров. В качестве метода исследования применен эффект Гуддена—Поля (ЭГП). Изучены характеристики памяти ЭГП, а также влияние температуры и обработки люминесцентной ячейки электрическим полем на запасание возбуждения. Результаты исследования сопоставлены с модельными представлениями остаточной проводимости. Показано, что в поликристаллическом люминофоре длительное хранение светосуммы при комнатной температуре частично определяется существованием коллективных барьеров высотой φ , в области которых усредненное время жизни центров свечения при рекомбинационном механизме люминесценции возрастает, согласно $\sim \exp(\varphi/kT)$.

Введение

Длительное хранение возбуждения в кристаллофосфорах традиционно связывается с захватом неравновесных электронов и дырок статистически распределенными дефектами [1-3]. Недавние исследования позволяют дополнить указанный подход учетом пространственного разделения носителей и существованием между ними коллективных энергетических барьеров.

В результате исследования фосфоресценции, высвечиваемой электрическим полем (эффект Гуддена—Поля, ЭГП), была выдвинута гипотеза о том, что длительная память эффекта обусловлена существованием рекомбинационных барьеров [4]. Аналогичный вывод о роли барьеров был получен при интерпретации остаточной проводимости [5] и *tap*-эффекта [6] в CdS, а также термолюминесценции в ZnS [7]. Применимость барьерной модели к кристаллофосфорам изучена недостаточно, так как модель развивалась в основном благодаря интенсивному исследованию релаксационных процессов в полупроводниках [8].

В настоящей работе изучается влияние барьеров на запасание возбуждения в поликристаллическом сульфиде цинка. Поскольку вспышка ЭГП является чувствительным индикатором степени возбуждения кристаллофосфора [9], то мы воспользовались ЭГП как методом исследования и изучали влияние барьеров на память ЭГП, под которой подразумевается зависимость светосуммы вспышки от длительности темновой паузы $t \sim 10^2 - 10^6$ с между моментами прекращения облучения люминофора УФ-радиацией и образования вспышки. Изучался светосостав ZnS-Cu марки ФК-106. Методика измерений изложена в [9], а экспериментальные основы ЭГП — в [10].

Модельные представления

Как известно, в кристаллах ZnS *n*-типа у поверхности существует истощающий изгиб энергетических зон и образуется слой Шоттки, из которого практически все электроны уходят на поверхность, где имеются

акцепторные уровни плотностью N_s . Благодаря приложению электрического напряжения $V_{тр.}$ заселенность поверхностных уровней увеличивается и плотность заряда достигает 10^{11} — 10^{12} электрон/см² [11]. Поскольку акцепторные уровни на поверхности кристаллов соединений $A^{II}B^{VI}$ довольно глубоки, например, у CdS глубина их приближается к 1 эВ [12], то избыточный заряд удерживается в них весьма долго, чем обеспечивается длительное поддержание неравновесного изгиба зон.

В случае равновесия поверхностный отрицательный заряд равен положительному заряду нескомпенсированных доноров. Образование доноров глубиной ~ 0.2 — 0.4 эВ обусловливается, в частности, присутствием галогенов, применяемых в качестве соактивирующей примеси. Условие равновесия в простейшем случае полупроводника с донорным уровнем записывается обычно в виде

$$\left(\frac{\varepsilon n_0 \varphi_0}{2\pi e^2}\right)^{1/2} = \frac{N_s}{\frac{E_s - \mu_0 - \varphi_0}{e} \frac{kT}{kT}}, \quad (1)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость, n_0 — концентрация полностью ионизированных доноров, φ_0 — равновесная высота барьера, e — заряд электрона, E — глубина залегания акцепторного уровня на поверхности, μ_0 — положение уровня Ферми в нейтральной области. По данным [13], в ZnS $\varphi_0 = 1.2$ эВ.

Возбуждение ZnS радиацией с $\lambda \sim 365$ нм приводит к появлению в области пространственного заряда (ОПЗ) неравновесных электронов и дырок. Электроны скатываются в объем, а дырки, дрейфуя к поверхности и захватываясь на акцепторные уровни ионов Cu^+ , создают центры ЭГП. Рекомбинация на центрах ЭГП задерживается, так как ей препятствует энергетический барьер высотой $\varphi(t)$. Он увеличивает время рекомбинации τ , согласно

$$\tau = \tau_0 \exp(\varphi/kT), \quad (2)$$

где τ_0 — время рекомбинации в отсутствие пространственного разделения носителей, k — постоянная Больцмана, T — температура. При приложении напряжения $V_{всп.}$ с величиной, обеспечивающей достаточное для компенсации барьера значение напряженности $\sim (10^4$ — 10^5 В/см), время рекомбинации уменьшается на много порядков величины и у анода возникает вспышка.

Результаты и обсуждение

Условие электрической нейтральности требует, чтобы после убывания центров ЭГП вследствие вспышки величина положительного заряда не изменялась. Это условие может быть выполнено благодаря покрытию дефицита за счет ионизации некоторого числа доноров при расширении ОПЗ. Возможно, что расширение наблюдалось как уменьшение емкости образца после девозбуждения его полем [9]. Величина уменьшения была, как и светосумма вспышки, пропорциональна величине напряжения. Существенно, что уменьшение емкости всегда сопутствует девозбуждению люминофоров ZnS и ZnCdS полями со средней напряженностью $\leq 1.5 \cdot 10^4$ В/см [14, 15]. Авторами работ [14, 15] уменьшение емкости связывалось с уменьшением концентрации свободных носителей. Если принять эту точку зрения, то релаксацию неравновесной емкости ΔC по закону $\Delta C = C_0 t^{-m}$, где C_0 — постоянная и $m = 0.25$, следует рассматривать как указание на то, что по этому закону убывает число свободных фотоэлектронов N . Допустимо, что такой же вид имеет релаксация общего числа возбужденных центров ЭГП $P = P_0 t^{-m}$ с постоянной P_0 .

Поскольку величина светосуммы вспышки S эквивалентна интенсивности излучательной рекомбинации в момент, когда со всех центров ЭГП по направлению поля снимается экранировка и ОПЗ заполняется свободными электронами, то $S \sim \gamma N' P$, где γ — вероятность рекомбинации,

N' — число свободных электронов. Так как $N' = N_0 + P + N(E) > P$ [здесь N_0 и $N(E)$ — числа равновесных и соответственно избыточных электронов, возможно, возникающих в условиях сильного электрического поля E], то память ЭГП в основном определяется законом релаксации числа возбужденных центров свечения и имеет вид

$$S = S_0 t^{-m} \quad (3)$$

с постоянной S_0 . Зависимость (3) с $m=0.25$ неоднократно фиксировалась в экспериментах.

Так как высота барьера зависит от числа носителей, перешедших из объема в ОПЗ, то $\varphi(t)$ связана с $N(t)$ зависимостью

$$\varphi(t) \sim [N_0 - N(t)]^2 = [N_0 - P_0' t^{-m}]^2, \quad (4)$$

где $N_0 = n_0 L$ — полное число электронов на 1 см^2 поверхности, создавших равновесный барьер φ_0 , n_0 — равновесная концентрация электронов в объеме, L — толщина ОПЗ, $P_0' t^{-m}$ — отнесенное к единице поверхности полное число центров ЭГП, остающихся возбужденными к моменту вспышки. Из (2) и (4) видно, что темп рекомбинации замедляется с течением времени, а время рекомбинации возрастает. Благодаря наличию барьера кривая релаксации ЭГП резко неэкспоненциальна. Изменение времени рекомбинации при $t \gg 1 \text{ с}$ и $2N_0 > P_0' t^{-m}$ описывается выражением

$$\tau \approx \text{const } t^m, \quad (5)$$

полученным из (2) и (4). Видно, что замедление релаксации возбуждения согласуется с удлинением времени рекомбинации, обусловленным увеличением высоты барьера во времени, согласно $\varphi = \varphi_0 - kt^{-2m}$, где k — постоянная.

Предельное время рекомбинации рассчитывалось для остаточной проводимости в CdS [16] по формуле

$$\tau = \frac{l}{v N_s S_r \exp(-\varphi/kT)}, \quad (6)$$

где $N_s = 10^{12} \text{ см}^{-2}$ — плотность заполненных акцепторных уровней на поверхности, $\varphi_0 = 0.6 \text{ эВ}$, $S_r = 10^{-20} \text{ см}^2$ — сечение захвата электрона на центр рекомбинации, $v = 10^7 \text{ см/с}$ — тепловая скорость электрона, $l = 10^{-4}$ — часть равновесной толщины слоя Шоттки, соответствующая числу носителей $N(t)$, в [16] было получено $\tau = 10^7 \text{ с}$. Поскольку в ZnS изгиб энергетических зон не превышает половины ширины запрещенной зоны, то расчет, проделанный для нахождения τ при остаточной проводимости в CdS, может быть повторен и для ЭГП в ZnS. Так как перечисленные параметры сопоставимы в CdS и ZnS, то оценка значения τ в случае ЭГП даст величину, не меньшую τ при остаточной проводимости. Изложенный подход справедлив как для поверхностного барьера, так и для барьеров у неоднородностей легирования, кластеров дефектов, дислокаций и т. д., находящихся в пределах проникновения в кристалл УФ радиации $\sim 10^{-4} \text{ см}$ и несколько глубже.

Вклад коллективного барьера в запасание возбуждения при понижении температуры значительно уменьшается. Это иллюстрируется рис. 1, показано, что при температуре 77 К светосумма вспышки при $V_{\text{тр.}} = 250 \text{ В}$, 50 Гц не зависела от $V_{\text{тр.}} \leq V_{\text{всп.}}$, тогда как при температуре 46 К она возрастала при увеличении $V_{\text{тр.}}$, причем светосумма ее при $V_{\text{тр.}} = V_{\text{всп.}}$ была на порядок величины больше, нежели соответствующее значение при 77 К. Эти результаты объяснимы тем, что при повышенных температурах, когда доноры полностью ионизированы, приложении напряжения $V_{\text{тр.}}$ способствует увеличению высоты барьера и числа центров ЭГП. При низких температурах положение иное. Оно определяется тем, что технология ZnS-люминофоров требует компенсации активирующей примеси в материале, который к тому же склонен к самокомпенса-

ции. Поэтому уменьшение концентрации основных носителей при понижении температуры, когда остается возможной лишь частичная ионизация доноров, приводит к сужению области пространственного заряда, так как в этих условиях $L \sim T^{1/2}$, и понижению высоты барьера, согласно (1) и $\varphi_0 = \mu_s - \mu_0$, где μ_s и μ_0 — положение уровня Ферми соответственно на поверхности и в нейтральной области. В такой ситуации длительное запасание возбуждения практически полностью связано с захватом неравновесных электронов в ловушки.

По-видимому, ошутимое участие барьера в запасании начиналось с $T > 270$ К. Это предположение согласуется со следующими наблюдениями. При $T > 270$ К в керамических образцах на основе люминофора

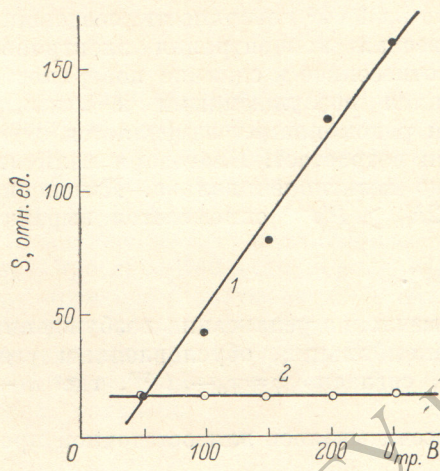


Рис. 1. Зависимость светосуммы S вспышки ЭГП от напряжения тренировки $U_{тр}$.

1 — 296, 2 — 77 К. Вспышка образовывалась при напряжении $V_{всп.} = 250$ В.

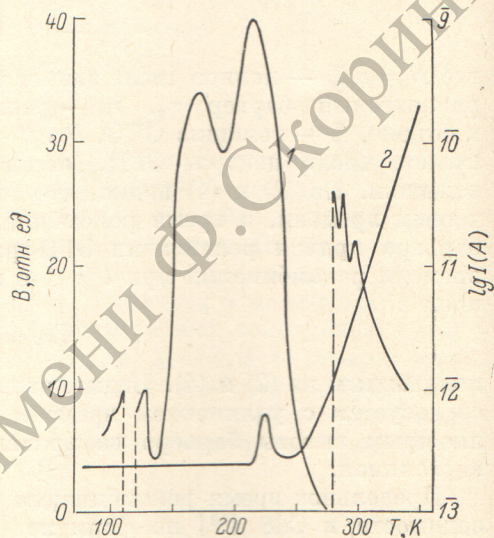


Рис. 2. Термолюминесценция кристаллофосфора ZnS-Cu марки ФК-106 (1) и температурная зависимость темнового тока в керамическом образце на основе этого люминофора (2).

Скорость нагрева 0.02 К/с. Кривая 2 измерена при средней напряженности $1.6 \cdot 10^3$ В/см на омическом участке вольт-амперной характеристики.

ФК—106 начинал резко с энергией активации ~ 0.25 эВ возрастать темновой ток (рис. 2), что может указывать на увеличение концентрации свободных электронов. Светосумма вспышки ЭГП 2-го рода, отражая увеличение высоты коллективного барьера, также, по данным работы [17], начинала возрастать с $T > 270$ К. Электронные ловушки, как следует из вида кривой термолюминесценции, при этих температурах в основном опустошены. Отметим, что высвечивание вспышки ЭГП при 77 К не приводило в отличие от высвечивания при комнатных температурах к заметному ослаблению термолюминесценции или фосфоресценции.

Выше обсуждена релаксация общего числа экранированных центров, отнесенного к единице площади поверхности, нормально к которой направлено внешнее поле с напряженностью, достаточной для высвечивания всей запасанной в данном направлении светосуммы. Экспериментально релаксация в промежутке $(1.8 \cdot 10^2 \div 2.4 \cdot 10^3)$ с контролировалась по высвечиванию светосуммы напряжением $V_{всп.}$, равным напряжению $V_{тр.}$, которое прилагалось к поликристаллическому образцу с толщиной слоя ~ 0.2 мм. Интересно, что в этих опытах изменение на порядок величины значений $V_{тр.} = V_{всп.}$ при максимальном $V = 200$ В, 50 Гц не сопровождалось изменением значения $m = 0.25$. Из этого факта следует, что закон релаксации той части светосуммы, которая высвечивается при вспышке ЭГП, не зависит от высоты исходного барьера. По-видимому, он определяется уменьшающейся во времени скоростью изменения вы-

соты барьера $dp/dt \sim t^{-(2m+1)}$. Смысл параметра m неясен. В настоящее время известно, что величина его различна у различных светосоставов.

Интересно отметить, что аналогичное ЭГП высвечивание запасенной светосуммы может возникать также вследствие изменения напряженности поля у поверхности ZnS при хемосорбции радикалов [18].

Можно показать, что время рекомбинации на центре свечения зависит от расстояния этого центра от поверхности. Действительно, с приближением к поверхности высота барьера возрастает и соответственно возрастает τ . Поэтому у поверхности кристалла после прекращения облучения его УФ радиацией должен возрастать градиент концентрации возбужденных центров свечения. При 296 К это подтвердилось уменьшением значения m , согласно $m \sim V_{\text{всп.}}^{-1/2}$, при $V_{\text{всп.}} \leq V_{\text{тр.}} = 200$ В. Очевидно, значение m должно также зависеть от длины волны возбуждающего света.

Выводы

Таким образом, барьерная модель применима для описания долговременных релаксационных процессов в кристаллофосфорах. Она позволяет объяснить длительное запасание возбуждения в цинк-сульфидном люминофоре. Существование приповерхностного рекомбинационного барьера открывает дополнительные возможности управления запасанием возбуждения в мелкодисперсных кристаллофосфорах.

Литература

- [1] Д. Кюри. Люминесценция кристаллов. ИЛ, М., 1961.
- [2] М. В. Фок. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. «Наука», М., 1964.
- [3] В. В. Антонов-Романовский. Кинетика фосфоресценции кристаллофосфоров. «Наука», М., 1966.
- [4] А. Г. Гольдман, А. И. Проскура, С. Ф. Лысенко. Опт. и спектр., 19, 943, 1965.
- [5] М. К. Шейнкман, И. В. Маркевич, В. А. Хвостов. ФТП, 5, 1904, 1971.
- [6] Д. С. Лепсверидзе, И. В. Маркевич, Г. С. Пекарь, М. К. Шейнкман. УФЖ, 20, 863, 1975.
- [7] M. Lonky, F. Williams. J. Luminesc., 6, 432, 1973.
- [8] М. К. Шейнкман, А. Я. Шик. ФТП, 10, 209, 1976.
- [9] А. И. Проскура. УФЖ, 19, 786, 1974.
- [10] G. P. Reka, A. I. Proskura. J. Luminesc., 8, 164, 1973.
- [11] В. М. Фридкин. Физические основы электрофотографического процесса. «Энергия», М.—Л., 1966.
- [12] P. Mark. J. Phys. Chem. Sol., 26, 1767, 1965.
- [13] R. W. Swanck. Phys. Rev., 153, 844, 1967.
- [14] H. Kallmann, B. Kramer, A. Perlmutter. Phys. Rev., 89, 700, 1953.
- [15] H. Kallmann, B. Kramer, P. Mark. Phys. Rev., 109, 721, 1958.
- [16] И. В. Маркевич, М. К. Шейнкман. ФТП, 12, 3130, 1970.
- [17] А. Г. Гольдман, А. И. Проскура. УФЖ, 12, 1725, 1968.
- [18] Ф. Ф. Волькенштейн, А. Н. Горбань, В. А. Соколов. Радикало-рекомбинационная люминесценция полупроводников. «Наука», М., 1976.

Поступило в Редакцию 1 июня 1976 г.