

06:07

## Влияние фотовозбуждения на электрические характеристики тонкопленочных электролюминесцентных структур на основе ZnS:Mn

© Н.Т. Гурин, А.В. Шляпин, О.Ю. Сабитов, Д.В. Рябов

Ульяновский государственный университет,  
432700 Ульяновск, Россия  
e-mail: soy@sv.uven.ru

(Поступило в Редакцию 29 июля 2002 г.)

Обнаружены существенные отличия кинетики тока и заряда, протекающих через тонкопленочный электролюминесцентный излучатель, и вида вольт-амперных характеристик излучателей при импульсной засветке в синей, красной и инфракрасной областях спектра с энергиями фотонов  $\sim 2.6$ ,  $\sim 1.9$  и  $\sim 1.3$  eV и плотностью потока фотонов  $(4 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{15}) \text{ mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Полученные результаты свидетельствуют о перезарядке в процессе работы излучателей глубоких центров, обусловленных, по-видимому, вакансиями цинка  $V_{\text{Zn}}^{2-}$  и серы  $V_{\text{S}}^+$ ,  $V_{\text{S}}^{2+}$ , расположенных выше валентной зоны соответственно на  $\sim 1.1$ ,  $\leq 1.9$  и  $\leq 1.3$  eV. Дана оценка концентрации центров  $V_{\text{Zn}}^{2-}$ ,  $V_{\text{S}}^+ \sim 3-4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $V_{\text{S}}^{2+} \sim 1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Показано, что образующиеся в прианодной и прикатодной областях слоя люминофора положительные и отрицательные объемные заряды определяют электрические характеристики излучателей.

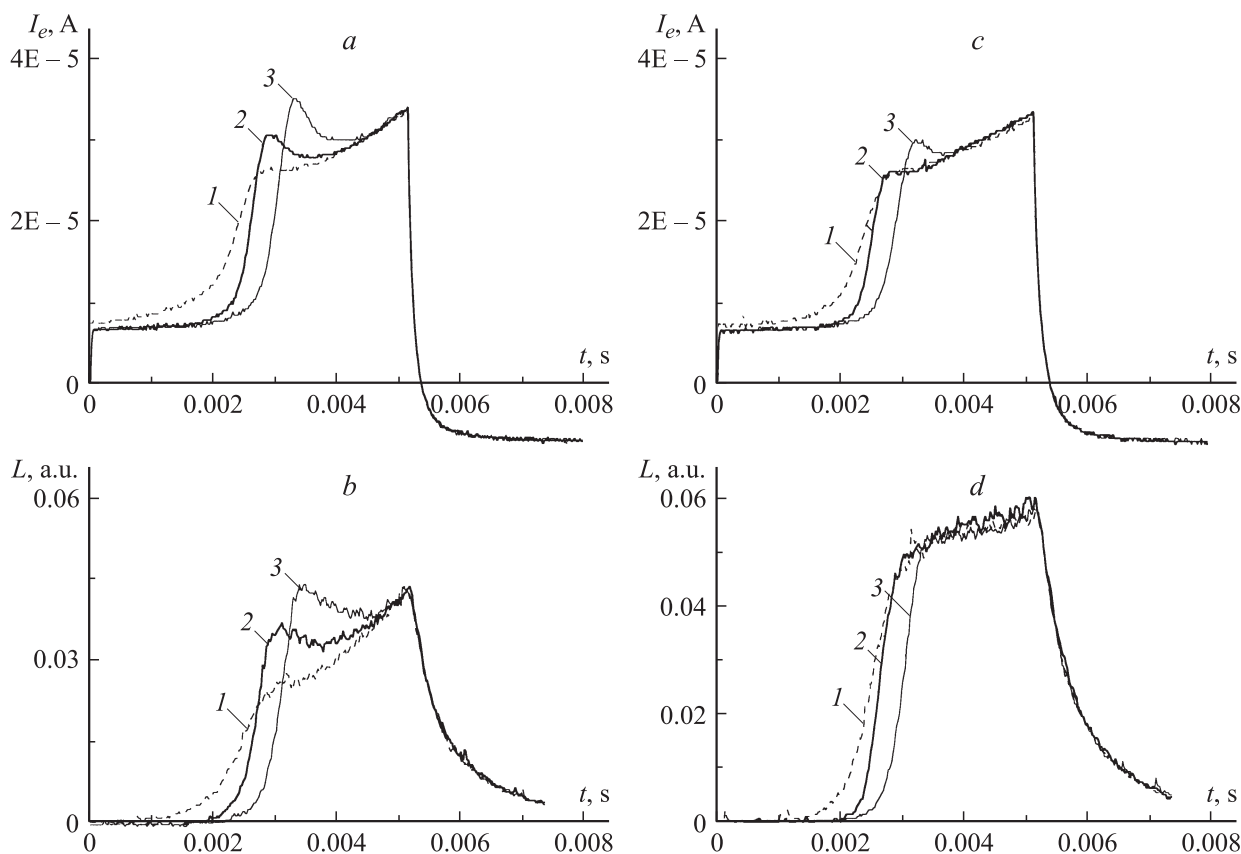
Известные результаты исследования фотоэлектрических свойств, а также наблюдение полосы электролюминесценции в синей области спектра указывают на важную роль в развитии электролюминесценции тонкопленочных электролюминесцентных излучателей (ТП ЭЛИ) на основе ZnS:Mn глубоких центров, обусловленных вакансиями цинка  $V_{\text{Zn}}$  с энергией 2.7–1.8 eV ниже дна зоны проводимости ZnS:Mn [1–4]. В то же время ряд характеристик ТП ЭЛИ невозможно объяснить без участия в процессе электролюминесценции ТП ЭЛИ также и глубоких центров, обусловленных вакансиями серы  $V_{\text{S}}$  [4–8].

Целью работы является изучение влияния фотовозбуждения в различных областях спектра на электрические характеристики ТП ЭЛИ в активном режиме его работы для уточнения роли глубоких центров в развитии процесса электролюминесценции и оценки энергетического положения указанных центров в запрещенной зоне ZnS:Mn.

Для решения данной задачи были выполнены экспериментальные исследования ТП ЭЛИ со структурой МДПДМ, где М — нижний прозрачный электрод на основе  $\text{SnO}_2$  толщиной  $0.2 \mu\text{m}$ , нанесенный на стеклянную подложку, и верхний непрозрачный тонкопленочный электрод на основе Al толщиной  $0.15 \mu\text{m}$  диаметром  $1.5 \text{ mm}$ ; П — электролюминесцентный слой ZnS:Mn (0.5% mass.) толщиной  $0.48 \mu\text{m}$ ; Д — диэлектрический слой  $\text{ZrO}_2 \times \text{Y}_2\text{O}_3$  (13% mass.) толщиной  $0.17 \mu\text{m}$ . Слой люминофора наносили вакуумтермическим испарением в квазизамкнутом объеме при температуре подложки  $250^\circ\text{C}$  с последующим отжигом при температуре  $250^\circ\text{C}$  в течение часа, непрозрачный электрод — вакуумтермическим испарением, диэлектрические слои получали электронно-лучевым испарением.

Экспериментально исследованы зависимости тока через ТП ЭЛИ  $I_e$  от времени  $t$  при возбуждении

ТП ЭЛИ знакопеременным напряжением треугольной формы  $V(t)$ , подаваемым от генератора Г6-34 с дополнительным усилителем-формирователем и внешним генератором запуска Г5-89. Максимальная амплитуда импульсов составляла  $V_m = 160 \text{ V}$  при коэффициенте нелинейности напряжения не более 2%. Использовались непрерывный режим возбуждения с частотой  $f = 20$ , 50 Hz и импульсный, когда напряжение возбуждения представляло собой пачку импульсов из двух периодов напряжения треугольной формы, следующих с частотой  $f = 4$ , 20, 50 Hz с подачей положительной и отрицательной полуволн напряжения в первом полупериоде на верхний электрод (варианты (+Al) и (-Al), соответственно). Период следования пачек импульсов  $T_s$  составлял 0.2, 2 и 100 s. Ток  $I_e$  измерялся с помощью включаемого последовательно с ТП ЭЛИ резистора сопротивлением  $0.1-10 \text{ k}\Omega$ , падение напряжения на котором не превышало 0.5% от  $V_m$ . Мгновенные значения яркости свечения ТП ЭЛИ измерялись с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-84-3. Зависимости  $V(t)$ ,  $I_e(t)$  фиксировались с помощью двухканального запоминающего осциллографа С9-16, связанного через интерфейс с персональным компьютером, которые обеспечивали для каждого канала измерение и запоминание 2048 точек выбранного периода дискретизации и 256 уровней квантования амплитуды. Математическая и графическая обработка производилась с помощью прикладных программных пакетов Maple V Release4 Version 4.00b и GRAPHER Version 1.06. 2-D Graphing System. Зависимости среднего поля в слое люминофора  $F_p(t)$ , а также тока  $I_p(t)$  и заряда  $Q_p(t)$ , протекающих через слой люминофора в режиме свечения ТП ЭЛИ, определялись по методике, изложенной в [6,7], при значениях емкости диэлектрических слоев  $C_i = 730 \text{ pF}$ , слоя люминофора  $C_p = 275 \text{ pF}$ , определенных с помощью измерителя иммитанса Е7-14 и извест-



**Рис. 1.** Зависимости  $I_e(t)$  (a, c)  $L(t)$  (b, d) при  $f = 50$  Hz. 1 — непрерывный режим возбуждения; 2 — импульсный режим возбуждения с однократным запуском и  $T_s = 2$  s; 3 — длительность импульса засветки в синей области 500 ms во время паузы между импульсами напряжения возбуждения с  $T_s = 2$  s; a, b — вариант (-Al); c, d — вариант (+Al).

ных геометрических размеров ТП ЭЛИ. Фотовозбуждение ТП ЭЛИ осуществлялось со стороны подложки в импульсном и непрерывном режимах: в синей области спектра — светодиодом E1L51-3B с длиной волны максимума спектра излучения  $\lambda_m = 475$  nm, полушириной спектра излучения  $\Delta\lambda_{0.5} \approx 35$  nm, силой света  $\sim 1$  cd, мощностью излучения  $P \approx 5$  mW, плотностью потока фотонов  $\Phi \approx 1.6 \cdot 10^{15} \text{ mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ; в красной области спектра — полупроводниковым лазером с  $\lambda_m = 656$  nm,  $\Delta\lambda_{0.5} = 15$  nm,  $P \approx 1$  mW,  $\Phi \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ; в инфракрасной (ИК) области — двумя излучающими диодами АЛ1107А с  $\lambda_m = 950$  nm,  $\Delta\lambda_{0.5} = 25$  nm, суммарной мощностью  $P \approx 12$  mW, суммарной плотностью потока  $\Phi \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Импульсный режим фотовозбуждения осуществлялся в двух вариантах: 1) при подаче светового импульса во время действия пачки импульсов из двух периодов напряжения возбуждения треугольной формы; 2) в паузе между этими пачками импульсов сразу после окончания последнего импульса с длительностью светового импульса, равного длительности паузы.

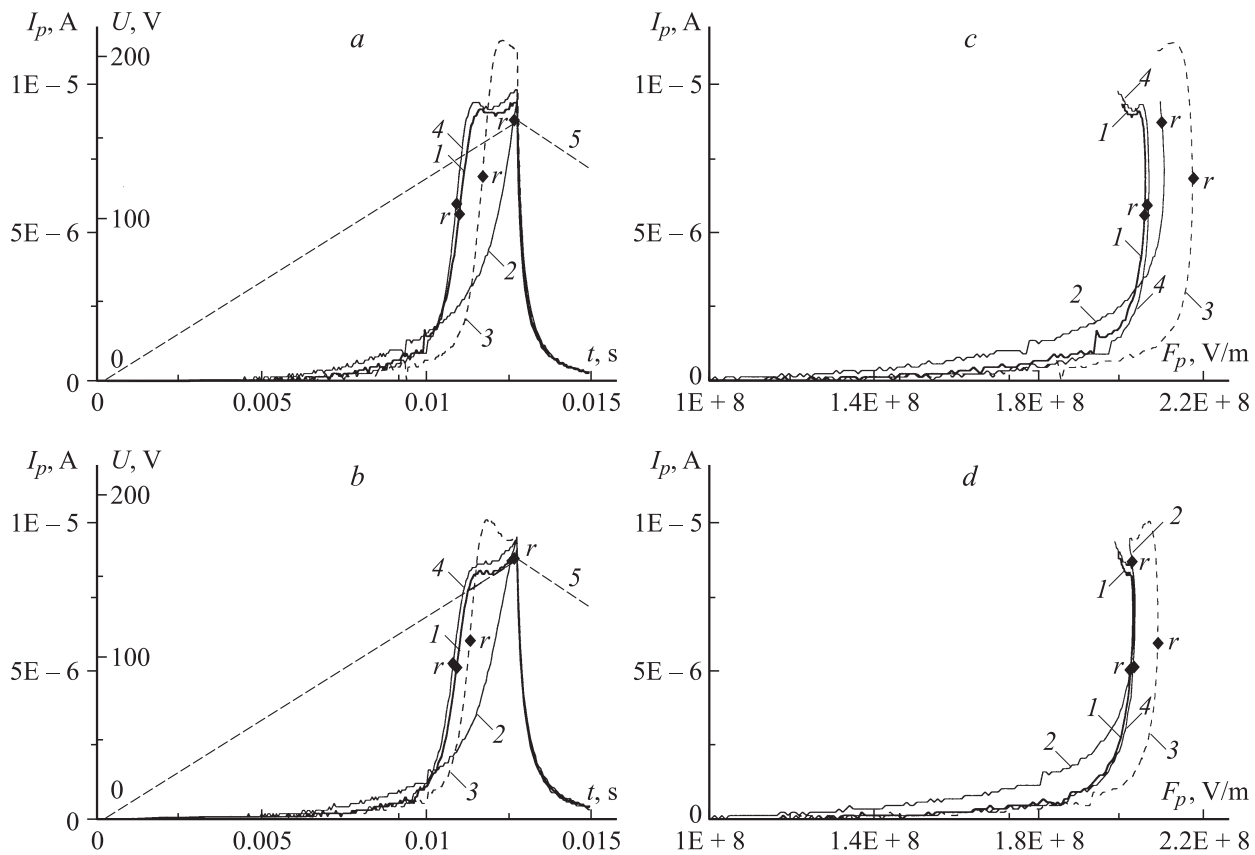
Основные результаты исследований сводятся к следующему.

Действие засветки в паузе между пачками импульсов напряжения на изменение формы импульсов тока  $I_e(t)$

и яркости  $L(t)$  подобно влиянию паузы без засветки (рис. 1), что объясняется изменением зарядового состояния глубоких центров в слое люминофора как во время просто паузы [6,7], так и при засветке.

Наблюдается асимметрия зависимостей  $I_e(t)$ ,  $L(t)$ ,  $I_p(t)$  и  $I_p(F_p)$  для вариантов (-Al) и (+Al) (рис. 1, 2), что объясняется аналогично [6,7] неравномерным распределением дефектов структуры и ионов примеси  $\text{Mn}^{2+}$  по толщине слоя люминофора, причем концентрация ионов  $\text{Mn}^{2+}$  возрастает к верхнему (Al) электроду [6,7].

По сравнению с вариантом без засветки при импульсной засветке в паузе между импульсами напряжения возбуждения: а) в синей области существенно возрастает ток в начальной области зависимости  $I_p(t)$  до точки  $r$ , соответствующей границе раздела „быстрого“ и „медленного“ участков нарастания зависимостей  $I_e(t)$ , при переходе через которую скорость нарастания этих зависимостей уменьшается [6,7] с одновременным уменьшением „медленного“ участка (рис. 2, a, b) и увеличением среднего поля в слое люминофора  $F_p(t)$  для варианта (-Al) (рис. 2, c, d; 3, b, d); б) в красной области уменьшается ток на начальном „быстром“ участке нарастания зависимостей  $I_p(t)$ , возрастает амплитуда импульса тока  $I_p(t)$  на „медленном“ участке (рис. 2, a, b) и поля  $F_p(t)$  на обоих участках (рис. 2, c, d; 3, b, d), причем более



**Рис. 2.** Зависимости  $I_p(t)$  (*a, b*) и  $I_p(F_p)$  (*c, d*) при импульсной засветке ТП ЭЛИ в паузе между импульсами напряжения: *a, c* — вариант ( $-Al$ ); *b, d* — вариант ( $+Al$ ). 1 — без засветки, 2 — при засветке в синей области, 3 — при засветке в красной области, 4 — при засветке в ИК области, 5 — зависимость  $V(t)$  (использовано обозначение  $V(t) = U$ );  $f = 20$  Hz,  $T_s = 100$  s.

сильно для варианта ( $-Al$ ); в) в ИК области происходит слабое уменьшение тока  $I_p(t)$  в начальной области „быстрого“ участка нарастания для варианта ( $-Al$ ) с последующим увеличением скорости нарастания тока, небольшим увеличением амплитуды импульса тока  $I_p(t)$  (рис. 2, *a, b*) и слабым увеличением поля  $F_p(t)$  для вариантов ( $\pm Al$ ) (рис. 2, *c, d*; 3, *b, d*).

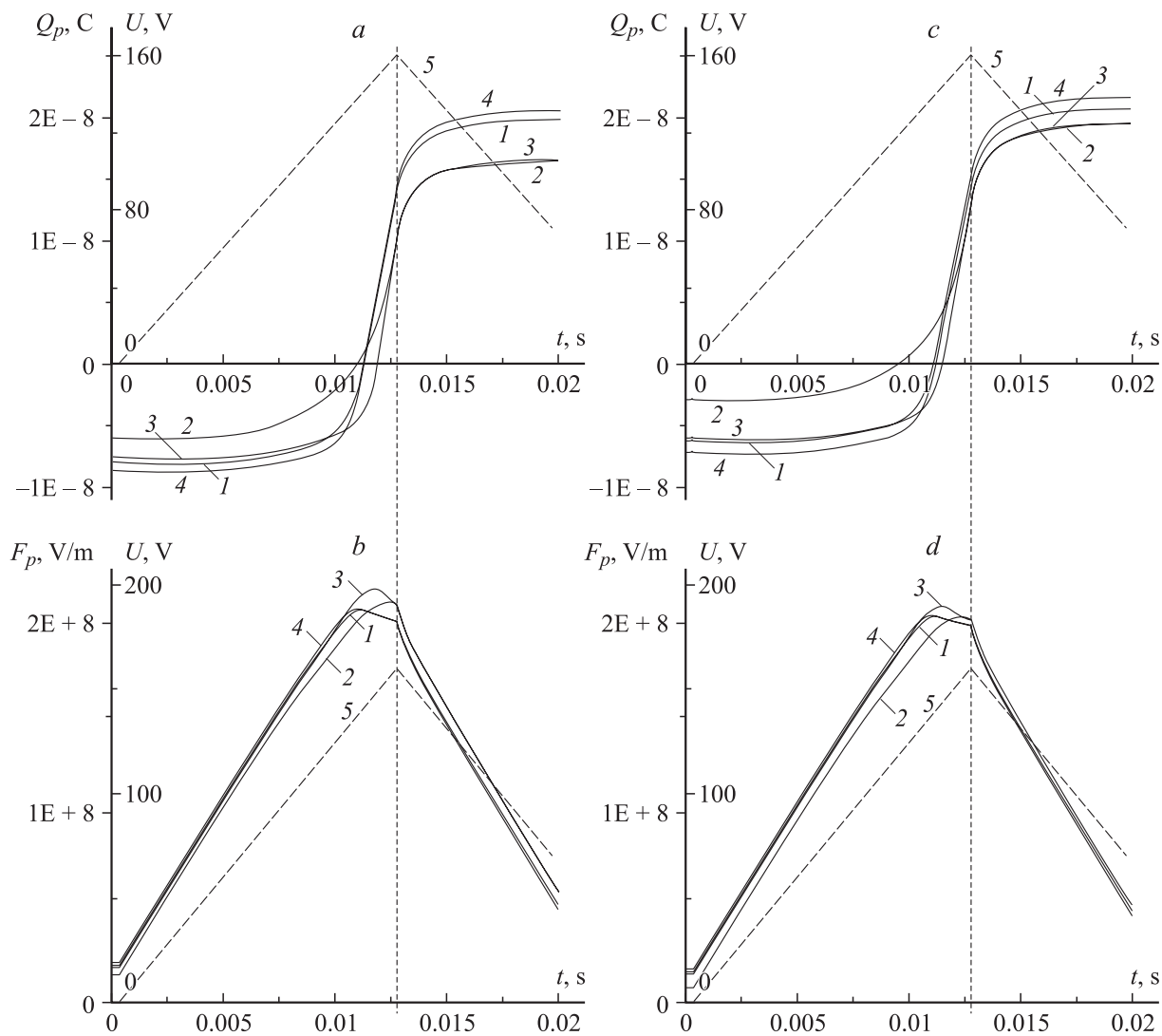
Указанные изменения тока  $I_p(t)$  при засветке в синей и красной областях спектра существенно уменьшаются во втором полупериоде напряжения возбуждения, еще больше в третьем полупериоде и практически находятся в пределах погрешности измерений в четвертом полупериоде; при ИК засветке приращения амплитудных значений тока  $I_e(t)$ , а следовательно, и  $I_p(t)$  сохраняются во втором—четвертом полупериодах напряжения возбуждения (рис. 4).

При импульсной засветке во время действия импульсов напряжения изменения зависимостей  $I_p(t)$  относительно случая без засветки ТП ЭЛИ существенно меньше и фиксируются практически только на участке нарастания зависимости  $I_p(t)$  с изменениями амплитудных значений  $I_p(t)$  в пределах погрешности измерений (рис. 5); при этом засветка в синей области также приводит к возрастанию тока  $I_p(t)$  в начальной области „быстрого“ участка, засветка в красной области приводит к слабому возрастанию тока  $I_p(t)$  относительно

случая без засветки для варианта ( $+Al$ ) и отсутствию изменения  $I_p(t)$  для варианта ( $-Al$ ) в пределах погрешности измерений; при ИК засветке скорость роста тока  $I_p(t)$  на участке нарастания тока выше, чем для случая без засветки, аналогично засветке в паузе между импульсами напряжения возбуждения (рис. 2, *a, b*), причем для варианта ( $-Al$ ) этот эффект выражен сильнее.

При непрерывном возбуждении ТП ЭЛИ в исследуемом диапазоне частот напряжения возбуждения влияние непрерывной засветки во всех исследованных областях спектра на ток  $I_p(t)$  не обнаруживается (возможные изменения  $I_p(t)$  находятся в пределах погрешности измерений).

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. При используемой технологии получения в слое  $ZnS:Mn$  образуются различные дефекты структуры, в том числе наиболее вероятные с точки зрения термодинамики [9] дефекты типа вакансий цинка и серы. Концентрация вакансий серы тем более должна быть высокой из-за введения примеси марганца и повышаться от нижнего к верхнему электроду в соответствии с ростом концентрации марганца. Для сохранения электронейтральности в слое люминофора должно содержаться достаточное количество вакансий цинка, концентрация которых, наоборот, наиболее высока у

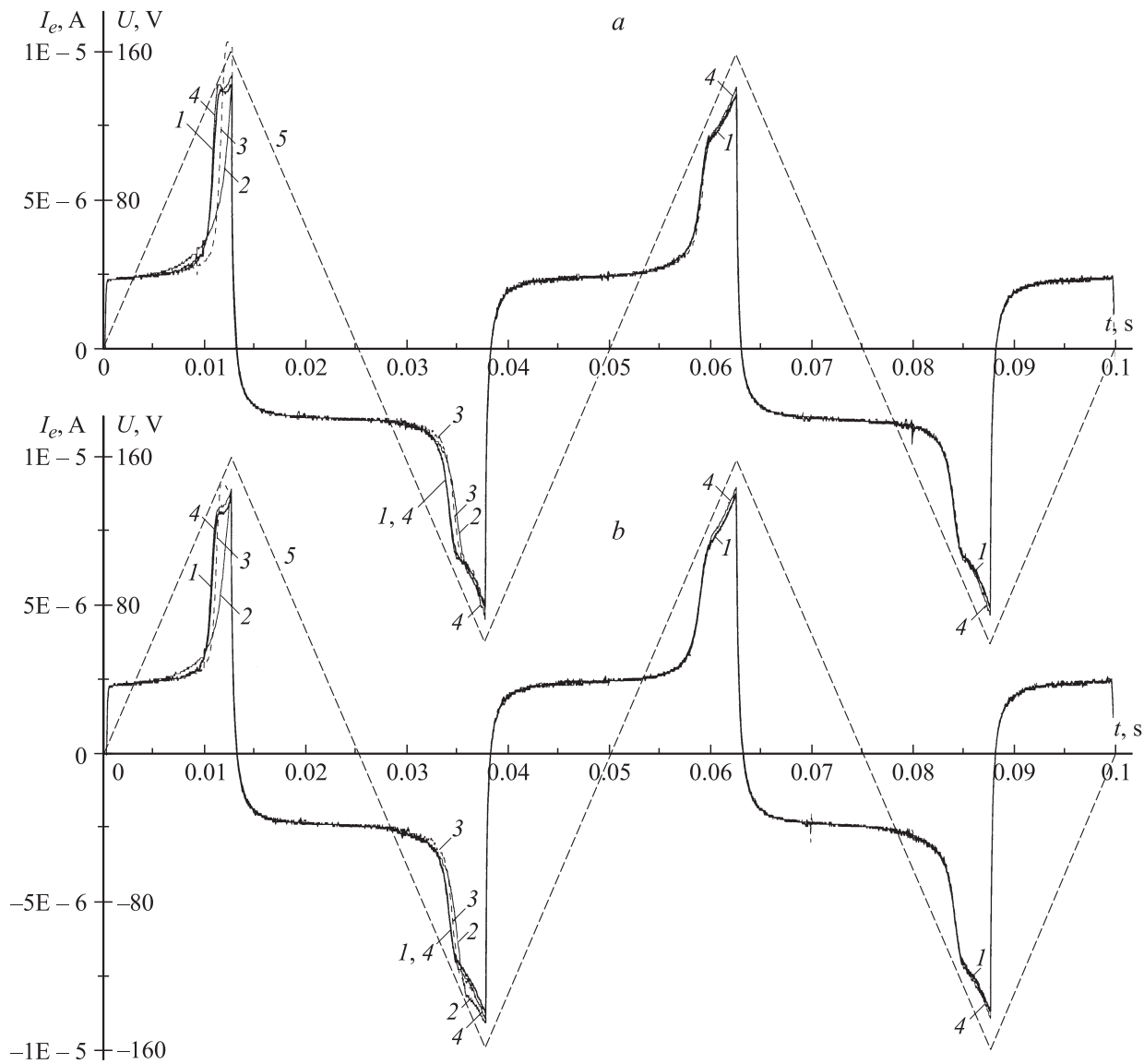


**Рис. 3.** Зависимости  $Q_p(t)$  (a, c) и  $F_p(t)$  (b, d) при импульсной засветке ТП ЭЛИ в паузе между импульсами напряжения: a, b — вариант (-Al); c, d — вариант (+Al). Характер засветки тот же, что и на рис. 2.

нижней границы раздела диэлектрик—люминофор, в том числе из-за более высокого давления паров серы в начале нанесения слоя люминофора, а также, вероятно, дефектов типа однократно заряженный или нейтральный цинк в междуузлии  $Zn_i^+$ ,  $Zn_i^0$ . Из-за большой концентрации (0.5% mass.) марганец, по-видимому, не только замещает цинк в узлах кристаллической решетки в виде ионов  $Mn^{2+}$ , но и может образовывать дефекты типа марганец в междуузлии  $Mn_i$ . При этом энергетическое положение глубоких центров, обусловленных этими дефектами, составляет: однократно заряженной вакансии цинка  $V_{Zn}^-$  — 0.5–0.6 eV выше потолка валентной зоны [10,11], однократно заряженной вакансии серы  $V_S^+$  — 0.6–2.0 eV ниже дна зоны проводимости [10,12], двукратно заряженной вакансии цинка  $V_{Zn}^{2-}$  — 1–1.1 eV выше потолка валентной зоны [1–4,11], двукратно заряженной вакансии серы  $V_S^{2+}$  — 1.05–1.3 eV выше потолка валентной зоны [9,13], нейтральной вакансии серы  $V_S^0$  — 0.2–1.05 eV ниже дна зоны проводимости [10,12], цинк в

междуузлии:  $Zn_i^+$  — 0.2 eV ниже дна зоны проводимости,  $Zn_i^0$  — 0.1–0.12 eV ниже дна зоны проводимости [12,13]. Центры, обусловленные дефектами  $Mn_i$ , находятся, по-видимому, вблизи валентной зоны [11]. Кроме того, в неравновесных условиях могут проявляться центры, обусловленные другими дефектами структуры, в том числе различные комплексные центры [8–15].

С учетом того, что уровень Ферми в ZnS в равновесном состоянии находится чуть выше середины запрещенной зоны, обуславливая слабую электронную проводимость, более вероятным в равновесном состоянии следует признать в качестве основных глубокие центры, обусловленные однократно заряженными вакансиями серы  $V_S^+$ , дающей, по-видимому, глубокий центр вблизи середины запрещенной зоны с энергией больше энергии центра  $V_S^{2+}$ , и двукратно заряженными вакансиями цинка  $V_{Zn}^{2-}$ , дающим более глубокий центр по сравнению с  $V_{Zn}^-$ . При этом ввиду поликристаллической структуры слоя люминофора уровни, соответствующие

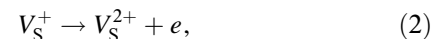


**Рис. 4.** Зависимость  $I_e(t)$  для двух периодов импульса напряжения  $V(t)$  при импульсной засветке ТП ЭЛИ в паузе между пачками импульсов напряжения: *a* — вариант ( $-Al$ ), *b* — вариант ( $+Al$ ). Характер засветки тот же, что и на рис. 2.

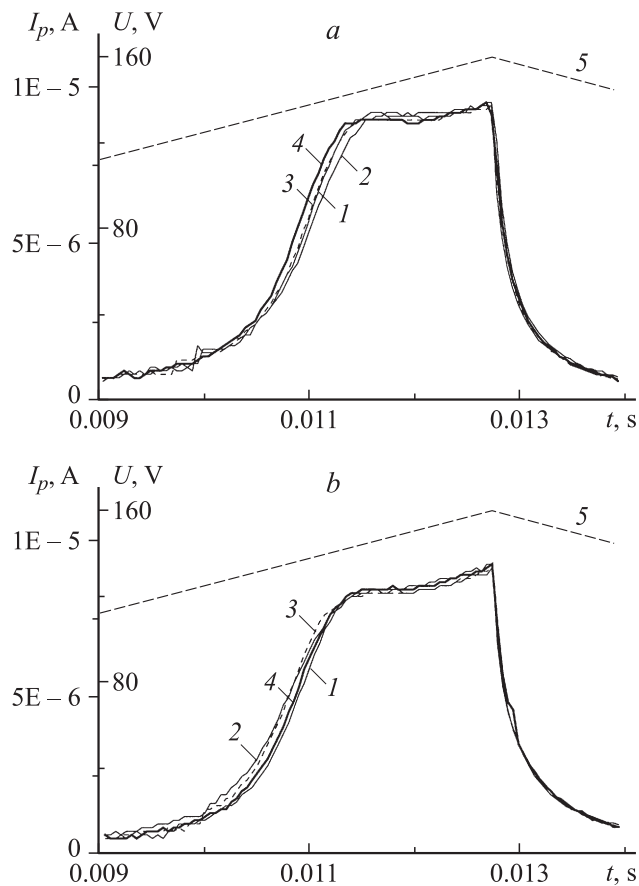
этим центрам, являются не дискретными, а имеют некоторое распределение плотности состояний по энергии в запрещенной зоне.

В активном режиме работы ТП ЭЛИ после превышения порогового напряжения происходит туннельная эмиссия электронов с поверхностных состояний прикатодной границы раздела диэлектрик–люминофор, баллистическое ускорение этих электронов с последующей ударной ионизацией мелких донорных уровней, обусловленных, в частности, дефектами типа  $Zn_i$ , центров свечения  $Mn^{2+}$  (энергия возбуждения внутрицентральной люминесценции  $\sim 2.4\text{--}2.5\text{ eV}$ ), а также глубоких центров, в том числе обусловленных вакансиями цинка и серы [2–4,6,7]. При этом первое включение ТП ЭЛИ в активный режим происходит при более высоком напряжении возбуждения [4,6]. В результате ударной ионизации основных глубоких центров, имеющих мак-

симальную концентрацию в слое люминофора, в прианодной области люминофора происходит образование положительного объемного заряда (ПОЗ), по-видимому, по следующей схеме:

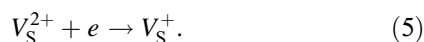


Следует отметить, что ионизация уровня  $V_{Zn}^-$  из-за близкого расположения его к валентной зоне, вероятно, происходит при напряжениях возбуждения ТП ЭЛИ, близких к максимально возможному, которым соответствует участок роста тока после первого *S*-образного участка на ВАХ и последующего спада тока  $I_p(t)$  (рис. 2, *c, d*).



**Рис. 5.** Зависимости  $I_p(t)$  при импульсной засветке ТП ЭЛИ во время действия импульсов напряжения возбуждения. *a* — вариант ( $-Al$ ), *b* — вариант ( $+Al$ ). Характер засветки — как на рис. 2.

В прикатодной области люминофора при этом происходит захват электронов на глубокие центры  $V_S^{2+}$  и  $V_S^+$ , имеющие большое сечение захвата и образование отрицательного объемного заряда (ООЗ) [8], в том числе и за счет туннелирования с поверхностных состояний,



В паузах между последовательным включением ТП ЭЛИ в активный режим происходит нейтрализация объемных зарядов за счет захвата свободных электронов и дырок глубокими центрами. Однако время релаксации этих зарядов достаточно велико (достигает единиц—десятков секунд [6]), в связи с чем при непрерывном возбуждении с частотой  $f \geq 1$  Hz объемные заряды нейтрализоваться не успевают. В следующем полупериоде напряжения возбуждения происходит смена полярности напряжения на электродах и ПОЗ в прикатодной области слоя люминофора облегчает условия туннельной эмиссии электронов, а ООЗ в прианодной области — достижение электрического поля, достаточного для ударной ионизации центров свечения  $Mn^{2+}$  и глубоких центров, образованных вакансиями цинка и серы,

при меньшем значении среднего поля в слое люминофора  $F_p(t)$ , в результате чего уменьшается пороговое напряжение и поле электролюминесценции ТП ЭЛИ по сравнению с первым включением ТП ЭЛИ (рис. 1, кривая 1) [4,6,7]. При введении паузы между импульсами напряжения возбуждения достаточной длительности, в частности при  $T_s = 100$  s, с длительностью паузы  $T_s - 2/f = 100$  s —  $100$  ms = 99.9 s происходит нейтрализация объемных зарядов по следующей схеме: в бывшей прианодной области нейтрализация ПОЗ за счет захвата свободных электронов, или туннелирования, термоэмиссии их из валентной зоны или с поверхностных состояний



в бывшей прикатодной области — нейтрализация ООЗ за счет туннелирования или термогенерации захваченных электронов в зону проводимости по реакции



и по реакции (2).

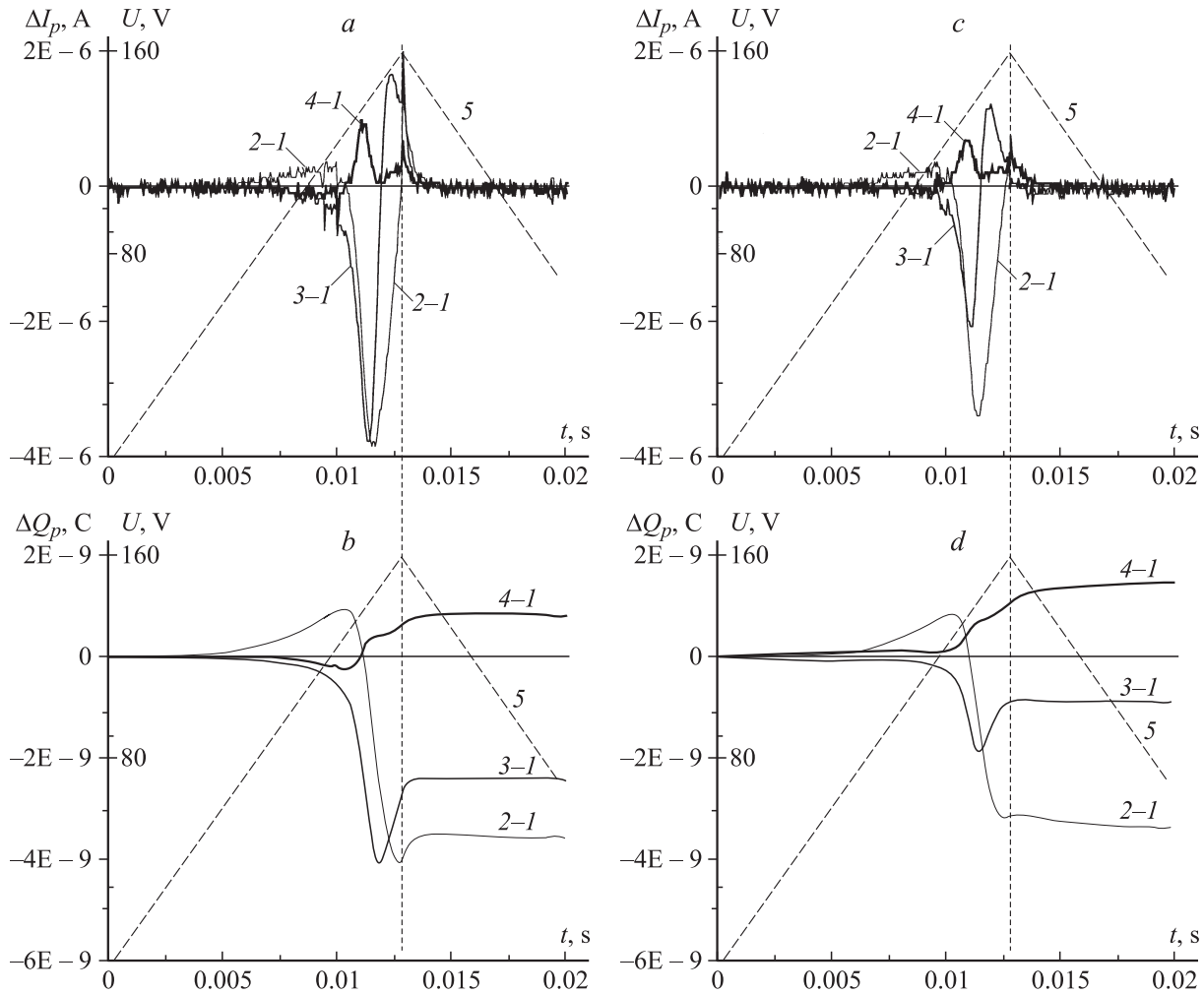
Следует отметить, что реакция (6) происходит, по-видимому, значительно быстрее реакций (7), (8) из-за близкого расположения уровня, соответствующего  $V_{Zn}^0$ , к потолку валентной зоны.

Засветка ТП ЭЛИ в паузе между импульсами напряжения возбуждения в синей области (энергия кванта  $h\nu \approx 2.6$  eV) приводит к торможению нейтрализации ПОЗ в бывшей прианодной области по реакциям (7), (8) из-за фотоионизации  $V_{Zn}^{2-}$  и  $V_S^+$  по реакциям (1), (2) и к образованию ПОЗ в бывшей прикатодной области за счет фотоионизации  $V_{Zn}^{2-}$ ,  $V_S^+$ ,  $V_S^0$  по реакциям (1), (2), (9). Это приводит к увеличению тока туннельной эмиссии, тока  $I_p(t)$  на начальном участке зависимости  $I_p(t)$  (рис. 2, *a, b*; 6, *a, c*) и практически к отсутствию участка „медленного“ роста тока  $I_p(t)$ , который обусловлен, по-видимому, как раз ионизацией центров  $V_{Zn}^{2-}$  и  $V_S^+$  из-за почти полного опустошения этих центров. На начальном участке роста тока  $I_p(t)$  разница в токе  $\Delta I_p(t)$  между значениями тока  $I_p(t)$  при засветке ТП ЭЛИ и без нее и соответствующая разница в перенесенном через слой люминофора заряде

$$\Delta Q_p(t) = \int_0^t \Delta I_p(t) dt$$

положительны (рис. 6). При дальнейшем росте напряжения  $V(t)$  значения  $\Delta I_p(t)$  и  $\Delta Q_p(t)$  становятся отрицательными, причем  $|\Delta I_p(t)|$  и  $|\Delta Q_p(t)|$  и поле  $F_p(t)$  (рис. 2, *c, d*; 3, *b, d*; 6, *a, b, c, d*) больше для варианта ( $-Al$ ), по-видимому, из-за большей суммарной концентрации вакансий цинка и серы в слое люминофора у нижней границы раздела диэлектрик—люминофор.





**Рис. 6.** Зависимости  $\Delta I_p(t)$  (a, c) и  $\Delta Q_p(t)$  (b, d). 2-1 — при засветке в синей области, 3-1 — при засветке в красной области, 4-1 — при засветке в ИК области; 5 — зависимость  $V(t)$ ;  $f = 20$  Hz,  $T_s = 100$  s. a, b — вариант (-Al), c, d — вариант (+Al).

Засветка в паузе между импульсами напряжения возбуждения в красной области ( $h\nu \approx 1.9$  eV) приводит к торможению нейтрализации ООЗ в бывшей прикатодной области по реакции (9), ускорению нейтрализации ПОЗ и образованию ООЗ в бывшей прианодной области из-за захвата возбужденных светом электронов из валентной зоны однократно заряженными вакансиями серы  $V_S^+$  по реакции (4). Это приводит к уменьшению тока туннельной эмиссии, тока  $I_p(t)$ , заряда  $Q_p(t)$  на начальном участке роста тока  $I_p(t)$  (рис. 2, c, d; 3, a, c) по сравнению со случаем без засветки ТП ЭЛИ и увеличению поля  $F_p(t)$  при последующем росте напряжения  $V(t)$  (рис. 2, c, d; 3, b, d), причем из-за большей концентрации вакансий серы в слое люминофора у верхней границы раздела люминофор—диэлектрик значения  $|\Delta I_p(t)|$  и  $|\Delta Q_p(t)|$  и рост поля  $F_p(t)$  больше для варианта (-Al). В то же время на участке резкого роста тока  $I_p(t)$  для этого варианта достигаются большие значения  $I_p(t)$  именно из-за большей величины поля  $F_p(t)$ , способствующей ударной ионизации в прианодной области оставшихся центров  $V_{Zn}^{2-}$ , и других центров, расположенных

более глубоко по энергии в запрещенной зоне от зоны проводимости ZnS.

Засветка в паузе между импульсами напряжения возбуждения в ИК области ( $h\nu \approx 1.3$  eV) приводит к дополнительной нейтрализации ПОЗ в бывшей прианодной области за счет возбуждения электронов из валентной зоны по реакции (8) и к ускорению нейтрализации ООЗ в бывшей прикатодной области по реакции (9). Дополнительная нейтрализация ПОЗ вызывает небольшое уменьшение тока туннельной эмиссии, тока  $I_p(t)$ , (рис. 2, a, b; 6, a, c) заряда  $Q_p(t)$  (рис. 3, a; 5, a, b) и увеличение поля  $F_p(t)$  (рис. 2, c; 3, b) относительно их значений без засветки ТП ЭЛИ на начальном участке роста тока  $I_p(t)$  из-за более высокой концентрации вакансий серы у верхней границы раздела люминофор—диэлектрик только в варианте (-Al). При увеличении напряжения  $V(t)$  и поля  $F_p(t)$  ток  $I_p(t)$  и заряд  $Q_p(t)$  возрастают относительно их значений без засветки ТП ЭЛИ (рис. 6) за счет ударной ионизации  $V_S^+$ , образованных за счет дополнительно нейтрализованных ИК засветкой по реакции (8) вакансий серы  $V_S^{2+}$  в объеме и прианодной

области слоя люминофора. В варианте (+Al) из-за меньшей концентрации вакансий серы в слое люминофора у нижней границы раздела диэлектрик–люминофор по сравнению с верхней границей и по сравнению с концентрацией вакансий цинка дополнительная нейтрализация вакансий серы почти не влияет на начальный участок роста тока  $I_p(t)$  заряда  $Q_p(t)$  и поля  $F_p(t)$  (рис. 2, *d*; 3, *c, d*). При последующем росте  $V(t)$  ударная ионизация имеющихся в прианодной области дополнительно нейтрализованных вакансий серы  $V_S^+$  приводит к росту тока  $I_p(t)$ , заряда  $Q_p(t)$  (рис. 6), немного более высокому по сравнению с вариантом (–Al) из-за большей концентрации вакансий серы у верхней границы раздела люминофор–диэлектрик. При этом сохранение приращения амплитудных значений тока  $I_e(t)$ , а значит и  $I_p(t)$ , во втором–четвертом полупериодах напряжения  $V(t)$  (рис. 4) обусловлено, по-видимому, тем, что релаксация в равновесное состояние дополнительно нейтрализованных ИК засветкой центров  $V_S^{2+}$ , находящихся в зарядовом состоянии  $V_S^+$ , из-за наиболее глубокого расположения их по энергии в этом состоянии в запрещенной зоне ZnS происходит за максимальное по сравнению с другими центрами время, которое существенно превышает интервалы времени между последовательными включениями ТП ЭЛИ во время действия двух периодов напряжения возбуждения. В результате концентрация дополнительных центров  $V_S^+$  остается повышенной и практически неизменной в течение всего времени действия импульсов напряжения возбуждения.

Уменьшение указанных выше изменений тока  $I_p(t)$  в условиях засветки в синей или красной области при переходе по второму, третьему, четвертому полупериодам напряжения возбуждения (рис. 4) аналогично приведенному в [1] случаю ультрафиолетового облучения ТП ЭЛИ, подобно случаю без засветки ТП ЭЛИ [6] и обусловлено последовательной перезарядкой глубоких центров  $V_{Zn}^{2-}$ ,  $V_S^+$  в запрещенной зоне ZnS:Mn за счет ударной ионизации и захвата свободных носителей во включенном состоянии и в паузе между последовательными включениями ТП ЭЛИ в активный режим в условиях постоянства равновесной концентрации этих центров. В результате уже к третьему–четвертому полупериоду напряжения возбуждения зарядовое состояние этих центров практически соответствует состоянию, характерному для непрерывного режима возбуждения ТП ЭЛИ.

Существенно более слабые изменения тока  $I_p(t)$  при импульсной засветке во время действия импульсов напряжения возбуждения (рис. 5) обусловлены значительно более коротким временем воздействия облучения на ТП ЭЛИ (при  $f = 20$  Hz для первого полупериода напряжения не более 12.5 ms) по сравнению с длительностью паузы между этими импульсами (99.9 s) и пропорциональным уменьшением количества поглощенных фотонов. При этом засветка в синей области приводит к фотоионизации центров  $V_{Zn}^{2-}$  и  $V_S^+$  по реакциям (1), (2), что увеличивает ПОЗ в прикатодной области и ток  $I_p(t)$

на начальном участке (рис. 5) его роста. Это особенно проявляется в варианте (+Al), по-видимому, из-за более высокой суммарной концентрации вакансий цинка и серы у нижней границы раздела диэлектрик–люминофор. Засветка в красной области приводит к образованию нейтральной вакансии серы  $V_S^0$  по реакции (4) с энергетическим положением соответствующего центра, близким к дну зоны проводимости, ударная ионизация которого вызывает рост тока  $I_p(t)$ , особенно в варианте (+Al) (рис. 5, *b*), из-за более высокой концентрации вакансий серы, как указывалось, у верхней границы раздела люминофор–диэлектрик. ИК засветка вызывает, с одной стороны, генерацию дырок в валентной зоне при захвате возбужденного электрона из валентной зоны центром  $V_S^{2+}$  по реакции (8), с другой стороны, увеличивает концентрацию центров  $V_S^+$ , которые являются одними из основных источников увеличения тока  $I_p(t)$  за счет ударной ионизации. При этом из-за того, что подвижность электронов ZnS  $\sim$  в 28 раз выше подвижности дырок [15], вклад увеличения концентрации  $V_S^+$  в рост тока  $I_p(t)$  (рис. 5) является более существенным.

Практическое отсутствие влияния засветки на ток  $I_p(t)$  в случае непрерывного режима возбуждения ТП ЭЛИ при использованных интенсивностях облучения и частотах напряжения возбуждения объясняется тем, что, как указывалось, пауза между последовательными включениями ТП ЭЛИ в активный режим мала по сравнению со временем релаксации объемных зарядов, нейтрализации этих зарядов в прикатодной и прианодной областях не происходит, а количество поглощенных фотонов во время паузы и активного режима ТП ЭЛИ на три–четыре порядка меньше, чем в случае режима возбуждения ТП ЭЛИ с однократным запуском и длительностью паузы единицы–десятки секунд. В итоге влияние засветки на объемные заряды, сформированные по реакциям (1)–(4), мало, как и мала доля генерированных светом свободных носителей по сравнению с носителями, генерированными за счет туннельной эмиссии и ударной ионизации в активном режиме ТП ЭЛИ.

Полученные результаты позволяют оценить концентрацию глубоких центров в запрещенной зоне ZnS:Mn. Если считать, что во время паузы между импульсами напряжения возбуждения с  $T_s = 100$  s при засветке в синей области все центры, обусловленные  $V_{Zn}^{2-}$  и  $V_S^+$ , полностью опустошены, то максимальная разница в заряде  $|\Delta Q_p(t)|$ , перенесенном через слой люминофора в активном режиме при засветке ТП ЭЛИ и без засветки на участке быстрого роста (рис. 6, *b, d*, кривые 2–I), составляющая  $|\Delta Q_p(t)| \approx 4.9 \cdot 10^{-9}$  C (вариант –Al),  $|\Delta Q_p(t)| \approx 4 \cdot 10^{-9}$  C (вариант +Al), при площади ТП ЭЛИ  $S = 2$  mm<sup>2</sup>, толщине слоя ПОЗ, близкой к половине толщины слоя люминофора,  $\sim 0.2$  μm дает значения суммарной концентрации центров  $V_{Zn}^{2-}$  и  $V_S^+ \sim 7.7 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> у нижней границы раздела диэлектрик–люминофор и  $\sim 6.2 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> у верхней



границы. Эти значения по порядку величины соответствуют предполагаемой концентрации вакансий цинка и серы в ZnS [9,12]. При этом несколько большая суммарная концентрация центров  $V_{Zn}^{2-}$  и  $V_S^+$  у нижней границы раздела обусловлена повышенной дефектностью части слоя люминофора, полученного на начальном этапе роста пленки ZnS:Mn.

Следует отметить, что полный заряд, перенесенный через слой люминофора в активном режиме ТП ЭЛИ без засветки до амплитудного значения напряжения  $V(t)$  составляет (рис. 3, а, с)  $\sim 2.1 \cdot 10^{-8}$  С для вариантов ( $\pm Al$ ); тогда доля заряда, освобожденного из центров  $V_{Zn}^{2-}$  и  $V_S^+$ , в полном заряде составляет  $\sim 0.23$  для варианта ( $-Al$ ) и  $\sim 0.19$  для варианта ( $+Al$ ).

В связи с тем, что засветка в красной области приводит к образованию по реакции (4) ООЗ в прикатодной области, создающего поле, препятствующее туннельной эмиссии электронов с поверхностных состояний, определение концентрации вакансий серы  $V_S^+$  требует знания характеристик потенциального барьера на границе диэлектрик–люминофор. При этом из-за изменения локального поля в прианодной области при том же значении среднего поля в слое люминофора составляющая тока  $I_p(t)$ , обусловленная ударной ионизацией центров  $V_{Zn}^{2-}$ , также изменяется. Поэтому точное выделение в токе  $I_p(t)$  и заряде  $Q_p(t)$  долей тока и заряда соответственно, обусловленных ударной ионизацией или туннелированием электронов с центров  $V_S^0$ , в этом случае затруднительно.

Засветка в ИК области позволяет оценить концентрацию дополнительно образовавшихся вакансий серы  $V_S^+$ , а следовательно, равновесную концентрацию  $V_S^{2+}$ , составляющую при  $\Delta Q \approx 1 \cdot 10^{-9}$  С толщине ПОЗ  $\sim 0.2 \mu m \sim 1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Интересно отметить, что приращение тока  $\Delta I_p(t)$ , заряда  $\Delta Q_p(t)$  и соответственно концентрации центров  $V_S^+$  на участке резкого роста  $\Delta I_p(t)$  и  $\Delta Q_p(t)$  слабо зависят от вариантов ( $\pm Al$ ) (рис. 6), что может указывать на относительно равномерное по толщине слоя люминофора распределение дефектов структуры типа  $V_S^{2+}$ .

Таким образом, фотовозбуждение ТП ЭЛИ в синей, красной и ИК областях спектра в паузе между подачей импульсов напряжения возбуждения при достаточно больших длительности паузы и плотности потока фотонов подтверждает существование в запрещенной зоне ZnS:Mn глубоких центров с энергетическим положением  $\sim 1.1, \leq 1.3, \leq 1.9$  eV выше потолка валентной зоны, обусловленных, по-видимому, двукратно заряженными вакансиями цинка, серы и однократно заряженной вакансией серы соответственно. Суммарная концентрация центров, обусловленных  $V_{Zn}^{2-}$  и  $V_S^+$ , изменяется ориентировочно от  $7.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  у нижней границы раздела диэлектрик–люминофор до  $6.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , у верхней границы раздела люминофор–диэлектрик. Учитывая необходимость сохранения электронейтральности объема люминофора в равновесном состоянии, концен-

трация вакансий цинка  $V_{Zn}^{2-}$  и серы  $V_S^+$  может быть оценена величиной  $\sim 3-4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Концентрация вакансий серы  $V_S^{2+}$  составляет около  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Результаты исследования свидетельствуют в пользу того, что в процессе работы ТП ЭЛИ в прианодной области слоя люминофора происходит ударная ионизация ускоренными электронами наряду с центрами свечения  $Mn^{2+}$  глубоких центров, обусловленных  $V_{Zn}^{2-}$ ,  $V_S^+$ ,  $V_{Zn}^-$  с образованием ПОЗ, а в прикатодной области — захват свободных электронов глубокими центрами  $V_S^+$ ,  $V_S^{2+}$  с нейтрализацией ПОЗ, образовавшегося в предыдущем цикле работы ТП ЭЛИ, и формированием ООЗ. В паузе между последовательными включениями ТП ЭЛИ в активный режим происходит нейтрализация данных объемных зарядов, возрастающая с увеличением длительности паузы. Фотовозбуждение ТП ЭЛИ во время паузы фотонами соответствующей энергии в синей области препятствует нейтрализации ПОЗ в бывшей прианодной области, приводя к увеличению поля в прикатодной области, тока туннельной эмиссии с поверхностных состояний границы раздела диэлектрик–люминофор и к уменьшению составляющей тока, обусловленной ударной ионизацией глубоких центров  $V_{Zn}^{2-}$ ,  $V_S^+$  в новом цикле работы ТП ЭЛИ.

Фотовозбуждение в красной области приводит к торможению нейтрализации ООЗ в бывшей прикатодной области, к нейтрализации ПОЗ и образованию ООЗ в бывшей прианодной области за счет перевода возбужденных светом электронов из валентной зоны на уровень, соответствующий  $V_S^+$ , что приводит к уменьшению поля в прикатодной области, тока туннельной эмиссии, возрастанию требуемых значений среднего поля в слое люминофора для ионизации глубоких центров  $V_S^0$  и  $V_{Zn}^{2-}$  в прианодной области в новом цикле работы ТП ЭЛИ, после достижения которых амплитуда тока возрастает до значений больших, чем в отсутствии засветки.

Фотовозбуждение в ИК области приводит к образованию дополнительных вакансий серы  $V_S^+$  за счет захвата освобожденных из валентной зоны излучением электронов центрами  $V_S^{2+}$ , что вызывает в новом цикле работы ТП ЭЛИ уменьшение ПОЗ, поля в прикатодной области и тока туннельной эмиссии в варианте ( $-Al$ ), когда концентрация вакансий серы у верхней границы раздела люминофор–диэлектрик больше концентрации вакансий цинка и определяет величину ПОЗ; при увеличении приложенного поля происходит рост амплитуды тока за счет ионизации дополнительно образованных вакансий серы  $V_S^+$  в слое люминофора.

Засветка во время подачи импульсов напряжения возбуждения оказывает слабое влияние на значения тока, протекающего через ТП ЭЛИ из-за малого количества фотонов, поглощаемых слоем люминофора при используемых плотностях потока и частотах напряжения возбуждения. По той же причине засветка ТП ЭЛИ при непрерывном режиме возбуждения не приводит к обнаруживаемым изменениям в токе, протекающем через ТП ЭЛИ.

## Список литературы

- [1] *Howard W.E., Sahni O., Alt P.M.* // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53. N 1. P. 639–647.
- [2] *Yang K.-W., Owen S.J.T.* // IEEE Trans. On Electron, Devices. 1983. Vol. ED-30. N 5. P. 452–459.
- [3] *Douglas A.A., Wager J.F., Morton D.C.* et al. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. N 1. P. 296–299.
- [4] *Neyts K.A., Corlatan D., De Visschere P.* et al. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 75. N 10. P. 5339–5346.
- [5] *Bringuier E.* // Phil. Mag. 1997. Vol. 75. N 2. P. 209–228.
- [6] *Гурин Н.Т., Сабитов О.Ю., Шляпин А.В.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 48–58.
- [7] *Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 74–83.
- [8] *Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 15. С. 24–32.
- [9] Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$  / Под ред. А.Н. Георгобини, М.К. Шейнкмана. М.: Наука, ГИФМЛ, 1986. 320 с.
- [10] *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов / Под ред. О.М. Полторака. М.: Мир, 1969. 654 с.
- [11] *Vlasenko N.A., Chumachkova M.M., Denisova Z.L.* et al. // J. Cryst. Growth. 2000. Vol. 216. P. 249–255.
- [12] *Морозова И.К., Кузнецова В.А.* Сульфид цинка: получение и свойства. М.: Наука, 1987. 200 с.
- [13] *Грузинцев А.Н.* Докт. дис. Черноголовка, 1999. 373 с.
- [14] *Георгобини А.Н., Грузинцев А.Н., Сяо Сююнь, Лоу Зидонг.* // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. Вып. 12. С. 1429–1434.
- [15] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1098 с.