

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СТРУКТУР С СОБСТВЕННОЙ ПАМЯТЬЮ НА ОСНОВЕ ZnS:Mn

Н. А. Власенко, Ю. Г. Семенов, А. Е. Беляев, А. И. Белецкий,  
Л. И. Велигура, Я. Ф. Кононец, Н. В. Шевченко

Институт полупроводников Академии наук Украины, 252650, Киев, Украина  
(Получена 8 февраля 1993 г. Принята к печати 7 июня 1993 г.)

В магнитном поле при температурах 1.8–4.2 К обнаружено сужение петли гистерезиса в вольт-яркостной и вольт-амперной характеристиках тонкопленочных МДПДМ структур с собственной памятью на основе ZnS:Mn. Эффект объяснен в рамках зарядовой модели памяти и ударного механизма электролюминесценции с учетом спиновой поляризации ионов  $Mn^{2+}$  и свободных электронов в предположении, что центрами, ответственными за память, являются глубокие магниточувствительные изоэлектронные ловушки  $[Mn^{2+}]_0^{Zn}$  в решетке ZnS.

### 1. Введение

Тонкопленочные электролюминесцентные структуры (ТПЭЛС) типа МДПДМ на основе полумагнитного полупроводника  $Zn_{1-x}Mn_xS$  при  $x > 0.005$  обладают собственной памятью и гистерезисом вольт-яркостной и вольт-амперной характеристик [1], обусловленных отрицательным дифференциальным сопротивлением ТПЭЛС в рабочей области напряжений. Причиной возникновения таких свойств является положительная обратная связь между формированием в результате ионизации некоторых глубоких центров поляризационного заряда на границах диэлектрик—полупроводник, усиливающего результирующее поле в полупроводниковом слое при изменении знака приложенного напряжения, и полевой генерации свободных электронов. Природа этих глубоких центров еще не установлена, но есть основания предполагать, что они связаны с Mn, так как память наблюдается только в случае легирования ZnS марганцем, причем ширина петли гистерезиса возрастает при увеличении  $x$  до  $x \approx 0.04$ . Если такое предположение верно, то можно ожидать при низких температурах заметного влияния магнитного поля ( $H$ ) на гистерезис упомянутых выше характеристик из-за спиновой поляризации ионов  $Mn^{2+}$  в поле  $H$  и свободных электронов в результате обменного рассеяния на ионах [2]. Такое влияние действительно недавно было обнаружено нами [3]. В данной работе сообщаются результаты более детального исследования влияния  $H$  на гистерезис характеристик ТПЭЛС с собственной памятью, дается объяснение обнаруженных магнитных эффектов и делается вывод о природе центров, ответственных за гистерезисные свойства.

### 2. Эксперимент

Исследованные образцы представляли собой МДПДМ структуры (см. вставку к рис. 1), где электроды — пленки  $In_2O_3$  и Al, диэлектрические слои —

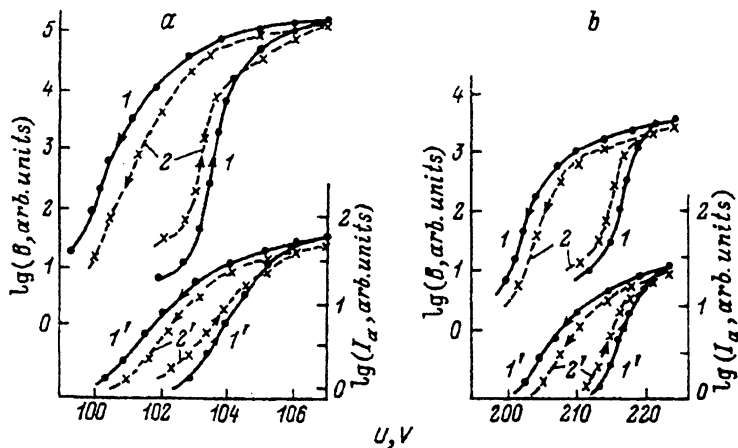


Рис. 1. Вольт-яркостная (1, 2) и вольт-амперная (1', 2') зависимости при  $H=0$  (1, 1') и  $H \neq 0$  (2, 2') для ТПЭЛС с различным содержанием Mn, полученных эпитаксией атомными слоями (а) и электронно-лучевым испарением (b). Концентрация Mn, см<sup>-3</sup>: а —  $5 \cdot 10^{20}$ , б —  $10^{21}$ . Т, К: а — 2.0, б — 4.2. Н, Т: а — 3.0, б — 4.5. Частота, кГц: а — 10, б — 5.

Si<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> и другие толщиной 250÷300 нм. Полупроводник — электролюминесцентная пленка ZnS : Mn толщиной 500÷700 нм с содержанием Mn  $x = 0.02 \div 0.04$ . Диэлектрические и полупроводниковый слои получены электронно-лучевым испарением или эпитаксией атомными слоями. Электролюминесценцию (ЭЛ) возбуждали синусоидальным напряжением с частотой 5÷10 кГц. Зависимость яркости (B) и активного тока (I<sub>a</sub>), протекающего через ТПЭЛС, от приложенного напряжения (U) измеряли при температурах  $T = 2 \div 4.2$  К в магнитном поле до 4.5 Тл и без него. Эксперимент выполнялся как в продольной, так и в поперечной ориентации Н относительно электрического поля. Активный ток измеряли компенсационным методом [4]. Результаты исследований приведены на рис. 1.

Можно выделить следующие особенности, общие для всех исследованных ТПЭЛС. В магнитном поле на нарастающей ветви в области петли гистерезиса характеристик вольт-яркостной (ВЯХ) и вольт-фарадной (ВАХ) яркость и активный ток увеличиваются при заданном напряжении и крутой участок на обеих характеристиках смещается параллельно в сторону меньших U. В переключенном состоянии B и I<sub>a</sub> несколько меньше, чем при  $H=0$ . Спадающие ветви ВЯХ и ВАХ смещаются в противоположном направлении. Таким образом, ширина петли гистерезиса в магнитном поле уменьшается. Смещения нарастающей ветви меньше, чем спадающей, и составляют при максимальном Н около 1% от приложенного напряжения. На обеих ветвях изменение яркости в магнитном поле при фиксированном U более сильно, чем изменение тока. Величина этих магнитных эффектов не зависит от ориентации Н, но зависит от напряженности магнитного поля и температуры, увеличиваясь при повышении  $H/T$ . При  $H/T > 2k_B$  ( $k_B$  — постоянная Больцмана) эффекты «насыщаются». Эффекты также зависят от концентрации Mn, но характер этой зависимости непростой и требует специальных исследований.

### 3. Обсуждение результатов

Предлагается следующее объяснение обнаруженного влияния магнитного поля на гистерезис характеристик ТПЭЛС с собственной памятью, которое основывается на ударном механизме возбуждения ЭЛ и зарядовой модели памяти [1, 5].

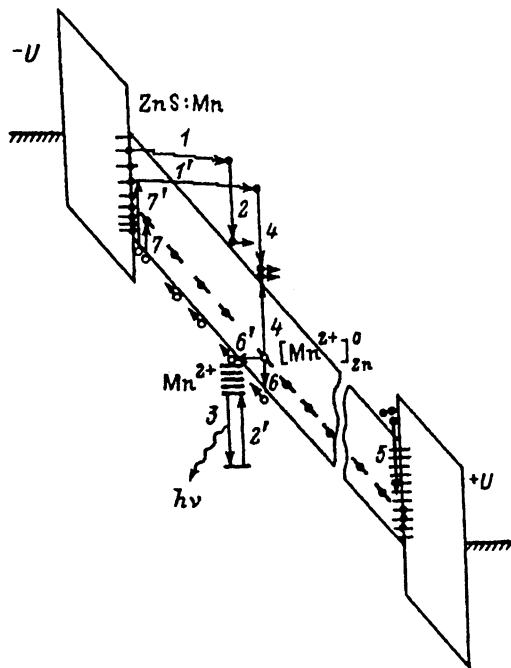


Рис. 2. Модель основных процессов в ТПЭЛС с собственной памятью. (Обозначения и пояснения процессов см. в тексте).

При напряжении, большем порогового, электроны туннелируют с поверхностных состояний на катодной границе диэлектрик—полупроводник в зону проводимости (рис. 2, переходы 1, 1'), ускоряются сильным полем ( $E > 10^6$  В/см), при неупругом соударении возбуждают ионы  $Mn^{2+}$  (переход 2) и ионизируют глубокие центры, ответственные за память (переход 4). После пролета через полупроводниковый слой электроны захватываются на поверхностные состояния на анодной границе диэлектрик—полупроводник (переход 5), образуя там отрицательный поляризационный заряд. Дырки с ионизированных центров переходят в результате одного из высокополевых процессов 6, 6' в валентную зону, дрейфуют к катодной границе, где и захватываются на вышеупомянутые глубокие центры (7) и на поверхностные состояния (7'), образуя положительный поляризационный заряд ( $Q_p$ ). Электрическое поле сформированного таким путем поляризационного заряда суммируется с внешним полем при перемене знака  $U$  и усиливает процессы 2 и 4. Это приводит не только к росту яркости ЭЛ, но и к дальнейшему увеличению  $Q_p$ , а следовательно, и результирующего поля в полупроводниковом слое в моменты изменения полярности приложенного напряжения. Такая положительная обратная связь процессов и обуславливает переключение ТПЭЛС в состояние с повышенными  $B$  и  $I_a$ . Обратное переключение происходит при понижении  $U$  на величину, эквивалентную дополнительному поляризационному полю в полупроводниковом слое.

Основными процессами, ограничивающими величину  $Q_p$  и, следовательно, влияющих на ширину петли гистерезиса ВЯХ и ВАХ, являются: во-первых, рекомбинация свободных электронов на ионизированных центрах; во-вторых, делокализация при  $U \approx 0$  под действием остаточного поляризационного поля и температуры носителей, захваченных на границах диэлектрик—полупроводник. Ускорение обоих этих процессов приводит к уменьшению  $I_a$  и  $B$  в

переключенном состоянии при заданном  $U$  и сужению петли гистерезиса за счет сдвига спадающей ветви вправо.

Из обнаруженных магнитных эффектов в области гистерезиса характеристик ТПЭЛС и характера их зависимости от  $H$  и  $T$  можно сделать вывод, что формирование поляризаационного заряда, генерация свободных электронов и их рекомбинация являются спин-зависимыми процессами, а центры, ответственные за собственную память, — магниточувствительными.

Ранее было показано [6], что в ТПЭЛС, не обладающих собственной памятью, магнитное поле при низких температурах увеличивает вероятность туннелирования электронов с поверхностных состояний на границах диэлектрик—полупроводник в зону проводимости  $ZnS : Mn$ , что обуславливает существенное повышение активного тока и яркости ЭЛ при заданном  $U$  вблизи порогового напряжения. Увеличение вероятности туннелирования обусловлено уменьшением высоты барьера в результате расщепления в поле  $H$  квазиуровня Ферми на границах диэлектрик—полупроводник для электронов с ориентацией спина вдоль магнитного поля и противоположной ему. Этот эффект может иметь место и в ТПЭЛС с собственной памятью и быть одной из причин, во-первых, увеличения в магнитном поле  $I_a$  и  $B$  на нарастающей ветви характеристик вблизи порога ЭЛ и, во-вторых, сужения петли гистерезиса из-за увеличения вероятности делокализации части  $Q_p$  в моменты, когда  $U \approx 0$ . Однако в рамках такого механизма не находит объяснения параллельное смещение крутого участка на нарастающих ветвях ВЯХ и ВАХ. Кроме того, остаточное поляризаационное поле при  $U = 0$  по меньшей мере в 2 раза слабее: чем результирующее поле в полупроводниковом слое в моменты возбуждения. Поэтому вероятность чисто туннельной делокализации носителей с поверхностных состояний в таком поле при гелиевых температурах мала, и этот процесс не может вызвать уменьшения  $Q_p$ , достаточного для количественного объяснения наблюдавшегося смещения спадающей ветви петли гистерезиса даже с учетом уменьшения высоты барьера для туннелирования в магнитном поле. Поэтому ниже рассматривается возможность объяснения обнаруженных эффектов с учетом зависимости от магнитного поля параметров центров, ответственных за память.

В соответствии с предположением, высказанным ранее одним из соавторов [5], полагаем, что этими магниточувствительными центрами являются изоэлектронные ловушки (ИЭЛ)  $[Mn^{2+}]_{Zn}^0$ , возникающие в решетке  $ZnS$  при замещении цинка марганцем. Возможность существования локального уровня такой природы выше потолка валентной зоны теоретически рассмотрена в [7] для широкозонных соединений  $A^{II}B^{VI}$ , легированных  $Mn$ . В случае  $ZnS : Mn$  этот уровень отстоит от валентной зоны ( $v$ ), согласно некоторым экспериментальным данным [5], на  $\sim 0.2$  эВ. В равновесном состоянии на нем находятся два электрона с противоположными спинами. Вследствие обменного взаимодействия с  $3d$ -электронами иона  $Mn^{2+}$  спиновое вырождение уровня снимается. Таким образом, уровень ИЭЛ расщеплен независимо от величины  $x$  и  $H$ , причем расщепление, согласно проведенным оценкам, составляет около 20 мэВ (рис. 3, а). В магнитном поле происходит дополнительное расщепление этого уровня ( $\Delta_f^H$ ) из-за обменного взаимодействия между электронами центра и поляризованными по спину ионами  $Mn^{2+}$  в его окружении. Кроме того, при  $H \neq 0$  имеет место и спиновое расщепление зоны проводимости ( $\Delta_c$ ). В результате этой энергии ионизации ИЭЛ ( $\epsilon_i$ ) уменьшается на величину  $\Delta = (\Delta_f^H + \Delta_c)/2$  и, следовательно, напряженность электрического поля, при которой достигается заданная скорость их ударной ионизации, понижается в  $[\epsilon_i / (\epsilon_i - \Delta)]^{1/n}$  раз (где  $n = 1-2$ ). Это должно привести к параллельному сдвигу влево крутого участка нарастающих ветвей ВАХ и ВЯХ.

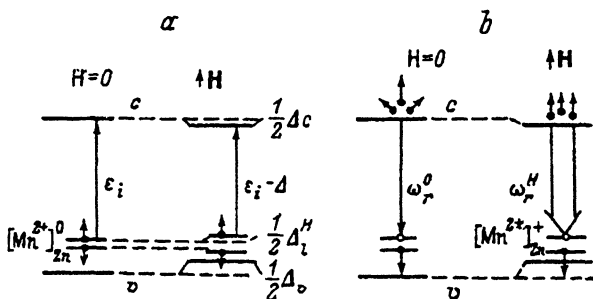


Рис. 3. Схематическое изображение спин-зависимых процессов, обуславливающих влияние магнитного поля на энергию ионизации ИЭЛ (а) и вероятность рекомбинации свободных электронов на ионизированной ИЭЛ (б).

Смещение вправо спадающих ветвей этих характеристик можно объяснить влиянием магнитного поля на вероятность рекомбинации ( $\omega_r$ ) свободных электронов на ионизированных ИЭЛ. При  $H=0$  и  $T \leq 4.2$  К заселенным оказывается только наиболее низкий уровень этого центра (рис. 3, б). На верхний уровень может захватиться лишь электрон со спином, параллельным спину  $3d^5$ -электронов иона  $Mn^{2+}$  данного центра. Поэтому из-за хаотической ориентации спинов свободных электронов прорекомбинировать на нем может только половина пролетающих через полупроводниковый слой электронов. В магнитном поле, как показано в [6], поляризуются по спину не только ионы  $Mn^{2+}$ , но и свободные электроны. Следовательно, при повышении  $H$  растет количество электронов, которые могут прорекомбинировать с дыркой на центре  $[Mn^{2+}]_{Zn}^+$ , т. е. увеличивается  $\omega_r$ .

Проведена количественная оценка рассмотренных выше магнитных эффектов. Для оценки уменьшения энергии ионизации ИЭЛ в магнитном поле использовали, во-первых, соотношения для спинового расщепления зоны проводимости  $\Delta_c$  и валентной зоны  $\Delta_v$  в полумагнитных полупроводниках [8]

$$\Delta_{c(v)} = x_{eff} J_{c(h)} \langle S_H \rangle, \quad (1)$$

где  $J_{c(h)}$  — константа обменного взаимодействия ионов  $Mn^{2+}$  со свободными электронами (дырками);  $x_{eff}$  — эффективная концентрация ионов  $Mn^{2+}$  (одиночных), вносящих основной вклад в обменное взаимодействие;  $\langle S_H \rangle$  — термодинамически среднее значение проекции спинов магнитных ионов. Во-вторых, исходили из того, что ИЭЛ является довольно сильно локализованным центром (радиус  $\approx 5 \text{ \AA}$ , согласно оценке по глубине залегания уровня). Поэтому для расчета вклада обменного взаимодействия с окружающими ионами  $Mn^{2+}$  в расщепление уровня непригодно приближение непрерывного распределения магнитной примеси, приводящего к (1). В этом случае  $\Delta_c^H$  должно быть меньше спинового расщепления зоны, от которой отщеплен данный уровень, т. е.  $\Delta_c^H = K \Delta_v$ , где  $K < 1$ .

Для вычисления фактора  $K$  мы ввели параметр  $r_m$ , характеризующий минимальное расстояние, на котором, если исходить из геометрических соображений, около центра может располагаться ион  $Mn^{2+}$ , и рассмотрели вклад обменного взаимодействия лишь с ионами  $Mn^{2+}$ , удаленными от ИЭЛ на расстояние  $|r| \geq r_m$ . В результате такого расчета получили

$$K = 4\pi \int_{r_m}^{\infty} \Psi(r) r^2 dr. \quad (2)$$

Поскольку данные о виде волновой функции  $\Psi(r)$  ИЭЛ нет, использовали одноэкспоненциальную волновую функцию с радиусом состояния  $a$ . Тогда

$$K = 2 \exp(-2r_m/a) \cdot (r_m^2/a^2 + r_m/a + 1/2). \quad (3)$$

Численную оценку  $\Delta$  провели, используя следующие значения величин, входящих в (1) и (3):  $J_f = 0.3$ ,  $J_h = 1$  эВ [<sup>8</sup>];  $\langle S_H \rangle = 5/2$  (случай полной спиновой поляризации ионов  $Mn^{2+}$ );  $x_{eff} = b_i x$ , где  $b_i$  — стратегическая вероятность одиночных ионов  $Mn^{2+}$  в  $ZnS$ , равная  $\sim 0.6$  при  $x = 0.04$  [<sup>9</sup>];  $a = 5$ ;  $r_m = 6.3 \text{ \AA}$  (минимальное расстояние между одиночными ионами марганца). В результате такого расчета получили, что энергия ионизации ИЭЛ уменьшается в сильном магнитном поле на  $\sim 25$  мэВ. Для объяснения наблюдавшегося наибольшего смещения нарастающей ветви петли гистерезиса ВЯХ и ВАХ достаточно положить  $\Delta = 17-35$  мэВ при  $\epsilon_i = 3.5$  эВ. Таким образом, механизм, предполагаемый для объяснения данного магнитного эффекта, дает количественное согласие расчета с экспериментом.

Для количественного рассмотрения зависимости  $\omega_r$  от  $H$  была рассчитана спиновая часть квадрата матричного элемента данного перехода  $W_{M,\sigma}$ ,  $\sigma$  с усреднением по тепловому заполнению состояния с заданными проекциями  $M$  и  $\sigma$  для спина ионизированной ИЭЛ ( $\bar{S}_i^*$ ) и свободного электрона ( $\bar{S}_e$ ) соответственно. Таким образом,

$$\langle W \rangle = \sum_{M=-2}^2 \sum_{\sigma=-1/2}^{1/2} P_\sigma P_M W_{M,\sigma}, \quad (4)$$

где  $P_\sigma$  и  $P_M$  — вероятности заселенности спиновых мультиплетов свободных электронов и ионизированной ИЭЛ — соответственно. Вычисление  $\langle \sigma | M \rangle$  на собственных векторах обменного мультиплетта с моментом  $S^*$  дает

$$W_{M,\sigma} = (3 - 2\sigma M)/6. \quad (5)$$

После подстановки (5) в (4) и суммирования с использованием факторов бoльцмановского заселения для  $P_\sigma$  и  $P_M$  окончательно находим

$$\langle W \rangle = 1/2 + (1/6) [\text{th}(\beta\omega/2)] [sB_s(\beta\omega_1^* s)], \quad (6)$$

где  $B_s$  — функция Бриллюэна,  $\beta = \hbar/k_B T$ ,  $\omega = g\mu_B H$ ,  $\omega_1^* = g_1^* \mu_B H$ ,  $g_1^* = g - (g - g_a)/6$  —  $g$ -фактор ионизированной ИЭЛ, рассчитанный на мультиплетте  $S_i^* = 2$ ;  $g$  и  $g_a$  —  $g$ -факторы иона  $Mn^{2+}$  и отщепленного от валентной зоны уровня соответственно.

Тогда для изменения в магнитном поле вероятности рекомбинации электрона на ионизированной ИЭЛ имеем

$$\omega_r^H/\omega_r^0 = 1 + 1/3 [\text{th}(\beta\omega/2)] [(5/2) \text{cth}(5\beta\omega_1^*/2) - (1/2) \text{cth}(\beta\omega_1^*/2)]. \quad (7)$$

Видно, что  $\omega_r^H$  возрастает с ростом  $H$  и в пределе  $H \rightarrow \infty$  превышает  $\omega$  (0) в  $5/3$  раз.

Примерно во столько же раз (от 1.4 до 2 при разных  $H$ ) уменьшается активный ток (и, следовательно, число свободных электронов) на спадающей ветви петли гистерезиса экспериментальной ВАХ в насыщающем магнитном поле. Более сильное изменение при этом яркости ЭЛ (в 3—4 раза) обусловлено

тем, что  $B$  зависит от  $I_a$  не только непосредственно, но и из-за обратной связи между  $I_a$ ,  $Q_p$  и результирующим электрическим полем в полупроводниковом слое.

#### 4. Заключение

Таким образом, использование магнитного поля при исследовании электролюминесценции тонкопленочных МДПДМ структур с собственной памятью на основе  $ZnS:Mn$  позволяет установить природу центров, ответственных за память. Основной эффект, обусловленный магнитным полем (сужение петли гистерезиса ВАХ и ВЯХ), может быть удовлетворительно объяснен, если предположить уменьшение энергии ионизации ИЭЛ и увеличение вероятности рекомбинации свободных электронов на ионизированной ИЭЛ. Количественный расчет, основанный на таком предположении и выполненный с использованием известных параметров для ИЭЛ  $[Mn^{2+}]_{Zn}^0$ , хорошо согласуется с экспериментальными результатами, что является убедительным аргументом в пользу ИЭЛ  $[Mn^{2+}]_{Zn}^0$  как центров, ответственных за память.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить доктора Р. Торнквиста за любезно предоставленные для исследований лабораторные образцы ТПЭЛС, полученные эпитаксией атомными слоями.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] U. Takeda, Y. Kakihara, M. Yoshida et al. Proc. 6th Conf. Solid State Devised. Tokyo (1974). J. Japan. Soc. Appl. Phys., **44**, Suppl. 102 (1975).
- [2] А. Е. Беляев, Н. А. Власенко, Я. Ф. Кононец, Ю. В. Копытко, Ю. Г. Семенов, Н. В. Шевченко. Письма ЖЭТФ, **50**, 164 (1989).
- [3] А. Е. Belyaev, Ya. F. Kononetz, Yu. G. Semenov et al. Abstracts 5th Intern. Workshop on Electoluminescence, **59**, Helsinki (1989).
- [4] В. П. Васильченко. Ученые зап. Тартуского ун-та. № 553, 63 (1980).
- [5] Н. А. Власенко. Автореф. докт. дис. Киев (1975). Н. А. Власенко и др. В сб. «Оптоэлектроника и полупроводниковая техника», **75**, Киев (1985).
- [6] А. Е. Belyaev, Ya F. Kononetz, Yu. G. Semenov et al. J. Cryst. Growth., **101**, 985 (1990).
- [7] P. Vogl, J. M. Baranowski. Proc. 17th Intern. Conf. Physics of Semiconductors. San-Francisko (1984). New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo (1985).
- [8] В. Г. Абрамишвили, С. М. Рябченко, О. В. Терлецкий. ФТТ, **31**, 33 (1989).
- [9] D. S. McClure. J. Chem. Phys., **39**, 2850 (1963).

Редактор Л. В. Шаронова