

04,08

Фотодиэлектрические процессы в поликристаллических слоях ZnS : Cu

© В.Т. Аванесян¹, А.В. Ракина¹, В.Г. Пак², М.М. Сычев²

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avanesyan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2017 г.)

Представлены результаты исследования частотных зависимостей диэлектрических параметров электролюминесцентных поликристаллических структур на основе сульфида цинка, легированного медью, в темноте и при световом возбуждении в видимом диапазоне длин волн. Установлен положительный фотодиэлектрический эффект (ФДЭ), наиболее выраженный в области низких частот измерения. Экспериментальные результаты интерпретируются в рамках формирования пространственного заряда в объеме полупроводника. Анализ полученных данных указывает на возможность их корреляции с яркостными характеристиками электролюминесцентного слоя.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ по прикладным исследованиям 35/12-ГЗП.

DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45379.159

1. Введение

Основным материалом для получения электролюминофоров переменного тока указанного типа является сульфид цинка ZnS, позволяющий при легировании его медью получать электролюминесцентные источники света (ЭЛИС) со свечением голубого и зеленого цветов [1]. Порошковые цинк-сульфидные люминофоры обладают высокой яркостью и стабильностью свечения, не содержат токсичных соединений кадмия и селена. Однако проблема дальнейшего улучшения эксплуатационных характеристик и уменьшения скорости старения указанных источников света остается по-прежнему актуальной [2,3].

Дефектные и примесные состояния в высокоомном ZnS приводят к возникновению энергетического спектра со сложным характером распределения энергетических уровней локальных состояний в запрещенной зоне, обуславливающего зарядовое состояние электролюминесцентного источника света. Анализ имеющихся данных показывает, что электрофизические свойства электролюминофоров ZnS : Cu, в значительной степени определяющие их яркость свечения, изучены недостаточно детально.

Исследования, проведенные ранее, показали, что спектральный диапазон фоточувствительности структуры ZnS : Cu лежит в интервале от инфракрасного до ультрафиолетового спектра излучения, что дает возможность дополнить ее изучение исследованием фотодиэлектрических свойств, позволяющим получить сведения о поведении носителей заряда с ограниченной возможностью перемещения в фотопроводящем высокоомном материале. Настоящая работа посвящена экспериментальному

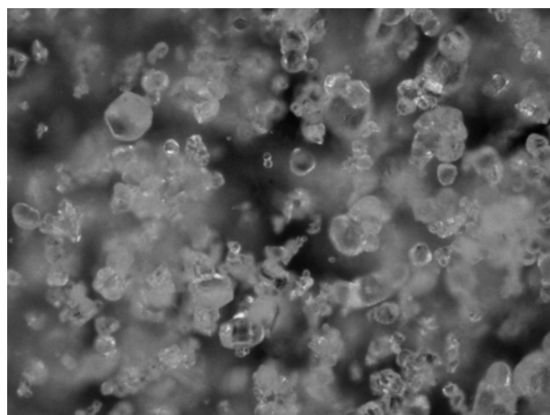
изучению влияния светового возбуждения на диэлектрические свойства электролюминесцентных слоев ZnS : Cu с полимерным связующим.

2. Эксперимент

Исследуемый образец представлял собой конденсаторную сэндвич-структуру. На стеклянную пластину, покрытую прозрачным проводящим слоем ИТО (нижний электрод), последовательно наносились фоторезистивный слой ZnS : Cu и слой аквадага (верхний электрод). Люминесцентный слой состоял из порошкообразного, легированного медью (содержание 0.1 . . . 0.3%), сульфида цинка (промышленный электролюминофор переменного тока Э-455) с полимерным связующим — бутадиеннитрильным каучуком СКН-40, являющимся продуктом сополимеризации бутадиена с нитрилом акриловой кислоты в водной эмульсии. Помимо функций по скреплению частиц электролюминофора, защите их от пробоя и влияния окружающей среды связующее (биндер) способствует формированию внутреннего электрического поля, оказывающего действие на зерна поликристаллического полупроводника, напряженность которого определяется формулой [4]:

$$E_{in} = 3E_{avg}\epsilon_{bin}/[\epsilon_{el} + 2\epsilon_{bin} - \chi(\epsilon_{el} - \epsilon_{bin})], \quad (1)$$

где E_{avg} — среднее значение напряженности электрического поля в электролюминесцентном слое, ϵ_{bin} — относительная диэлектрическая проницаемость связующего диэлектрика, ϵ_{el} — относительная диэлектрическая проницаемость зерен электролюминофора и χ — доля объема, занятого электролюминофором. Из приведенного



— 20 μm

Рис. 1. Изображение поверхности образца при сканировании на глубину $1.3 \mu\text{m}$ с шагом $0.65 \mu\text{m}$.

выражения следует, что функция $E_{\text{in}}(\epsilon_{\text{bin}})$ представляет собой нелинейную возрастающую зависимость.

Полученные слои имели толщину $80 \mu\text{m}$ и площадь 200mm^2 , содержание связующего при этом не превышало 60%; величина E_{in} с учетом (1) соответствовала значению порядка $2 \cdot 10^4 \text{V/cm}$. Средний размер кристаллитов определялся с помощью оптического микроскопа Nikon Eclipse LV150 и составлял $17\text{--}27 \mu\text{m}$ (рис. 1). С применением прецизионного измерителя иммитанса E7-20 определялись значения емкости C и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ исследуемых образцов в частотном диапазоне $f = 5 \cdot 10^2 \dots 10^6 \text{Hz}$ при амплитуде измерительного напряжения 1V . Освещение проводилось белым светом при использовании теплозащитного сине-зеленого светофильтра СЗС-25, при этом освещенность поверхности образца составляла $5 \cdot 10^3 \text{lx}$. Все измерения производились при температуре $T = 293 \text{K}$.

3. Результаты и обсуждения

Сульфид цинка является достаточно высокоомным и фоточувствительным полупроводником, то есть удовлетворяет требованиям, предъявляемым к полупроводникам при изучении в них фотодиэлектрических свойств. При исследовании влияния освещения на частотные зависимости емкости исследуемых конденсаторных структур на основе $\text{ZnS}:\text{Cu}$ обнаружен фотодиэлектрический эффект [5,6], который заключается в увеличении емкости под действием светового возбуждения (рис. 2). Кривая 1 снята в отсутствие освещения и характеризуется сильно выраженной дисперсией емкости, а именно, уменьшением ее значения с ростом частоты. Наибольшая глубина дисперсии соответствует области частот $5 \cdot 10^3 \dots 9 \cdot 10^4 \text{Hz}$. Кривая 2 получена после фотовозбуждения образца в исследуемом диапазоне длин волн. Максимальное увеличение емкости под действием

освещения для различных образцов составляло 15–30% от начального значения темновой емкости C_0 . В начальной области исследуемого интервала частот наблюдается заметное разделение кривых фото- и темновой емкости, с ростом значения f различие уменьшается и практически нивелируется в высокочастотной области, независимо от уровня освещенности.

В результате проведенных ранее исследований сложились две основные точки зрения на природу ФДЭ. Наблюдаемый эффект можно отнести к реальному изменению диэлектрической проницаемости, обусловленному дополнительной поляризуемостью фотовозбужденных носителей, слабо связанных с определенными центрами захвата. Вместе с тем изменение емкости при фотовозбуждении, по мнению ряда авторов, может быть обусловлено также наличием фотопроводимости в объеме фотодиэлектрика в локальной области вблизи прозрачного электрода. В этом случае происходит эффективное уменьшение расстояния между обкладками конденсатора и, следовательно, увеличение емкости и кажущейся диэлектрической проницаемости.

Частотную дисперсию диэлектрических параметров можно также связать с поляризацией пространственного заряда, сформированного с участием примесных центров активатора и дефектов кристаллической решетки в зернах ZnS . К вероятным механизмам, лежащим в основе образования пространственного заряда, могут относиться процессы поляризации равновесных носителей заряда под действием электрического поля, поляризация фотогенерированных носителей и их инжекция из электродов. Как правило, пространственный заряд образуется в областях, окружающих границы кристаллитов, вблизи электродов и, кроме того, в объеме материала и на его поверхности. Появление фотоносителей в световом режиме приводит к увеличению пространственного заряда. На низких частотах формирование заряда успевает за изменением направления электрического поля, и емкость имеет большие значения. Накопление зарядов на границе раздела различных зерен при включении электрического поля обуславливает эффект поляриза-

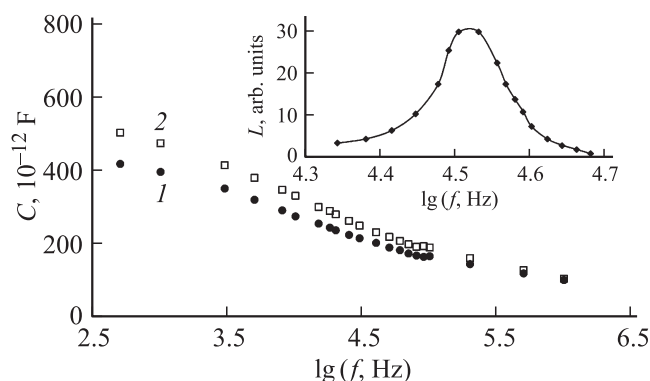


Рис. 2. Частотная зависимость емкости (1 — темновой, 2 — световой режимы измерения) и яркости (вставка) образца $\text{ZnS}:\text{Cu}$.

ции Максвелла–Вагнера, влияние которой уменьшается с ростом частоты электрического поля. При этом сказывается инерционность формирования пространственного заряда в структуре полимерной пленки, приводящая к снижению фотодиэлектрического отклика на высоких частотах измерения. Определенный вклад в процесс диэлектрической релаксации в исследуемом диапазоне частот могут вносить и группы CN, входящие в молекулярную структуру связующего диэлектрика.

Выяснение вопроса о природе ФДЭ в исследуемой структуре может быть дополнено результатами измерений дисперсионных зависимостей диэлектрических потерь в условиях светового возбуждения. Значение фактора потерь, пропорционального произведению $C \operatorname{tg} \delta$, при освещении образца увеличивается (рис. 3), что, вероятно, связано с возникновением дополнительного числа неравновесных носителей заряда, то есть фотопроводимости. Ход частотной зависимости указанного параметра сохраняется во всем диапазоне частот и на частоте примерно 10^4 Hz обнаруживает максимум, наблюдаемый в темновом и световом режимах измерения. В высокочастотной области происходит снижение диэлектрических потерь и ослабление фотодиэлектрического эффекта.

Важной характеристикой электролюминофоров является зависимость средней яркости электролюминесценции L от частоты возбуждающего поля, так как с ее ростом за единицу времени происходит большее число актов ионизации центров свечения и актов рекомбинации электронов на них, что приводит к возрастанию средней яркости свечения. Как показывает анализ полученных данных, наибольшая яркость свечения исследуемых электролюминесцентных слоев соответствует диапазону частот прикладываемого к слою напряжения, отвечающему области наиболее сильной дисперсии емкости, а также увеличению ее значения при световом возбуждении (рис. 2, вставка). В этом случае, спад яркости при достаточно высоких частотах может быть связан с конечным временем образования пространственного заряда.

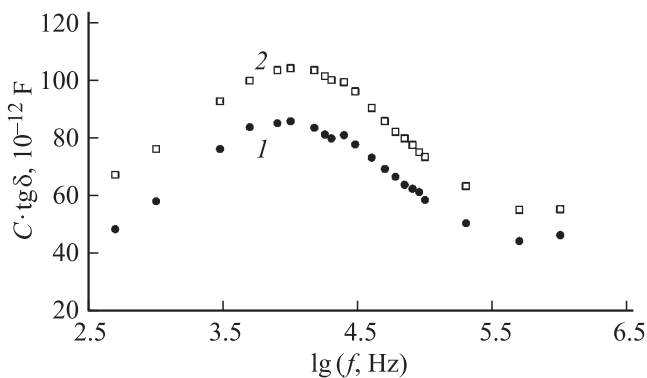


Рис. 3. Частотная зависимость фактора потерь $C \operatorname{tg} \delta$ образца ZnS:Cu в темновом (1) и световом (2) режимах измерения.

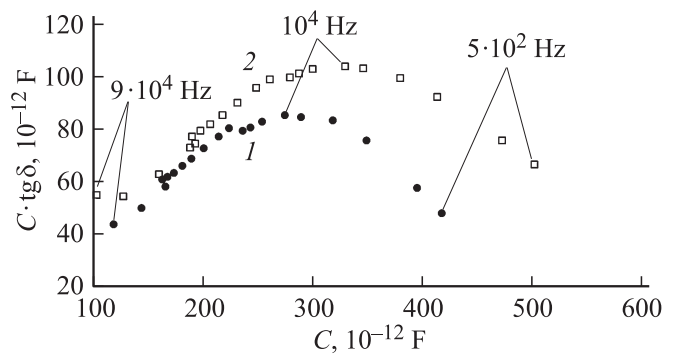


Рис. 4. Диаграмма $C \operatorname{tg} \delta - C$ для образца ZnS:Cu в темновом (1) и световом (2) режимах измерения.

Вклад в наблюдаемый фотодиэлектрический эффект может давать также изменение зарядового состояния локальных энергетических центров захвата в запрещенной зоне с более широким спектром времен жизни, чем в темноте. Это, в свою очередь, приводит к образованию дополнительного объемного заряда, который увеличивает емкость, диэлектрические потери и проводимость исследуемых конденсаторных структур. Релаксационный характер дисперсии, отвечающий распределению времен релаксации, подтверждается типом дуговых диаграмм, полученных в координатах $C \operatorname{tg} \delta - C$ (рис. 4), указывающим на распределение времен релаксации в гетерогенном фотодиэлектрике с характерным значением высот межкристаллитных барьеров. Наряду с уровнями активатора в запрещенной зоне полупроводника существуют уровни захвата, связанные с образованием различных дефектов кристаллической решетки и с введением в нее некоторых нежелательных примесей.

4. Заключение

Таким образом, в поликристаллических слоях ZnS:Cu обнаружен ФДЭ, связанный со значительным изменением диэлектрических параметров при световом возбуждении из области собственного поглощения. Наблюдаемую низкочастотную дисперсию диэлектрических коэффициентов в темновом и световом режимах измерения можно связать с поляризацией пространственного заряда, представляющего собой электрическую неоднородность, возникающую в материале и приводящую к диэлектрическим потерям. Формирование пространственного заряда обуславливается участием примеси и дефектов кристаллической решетки, а также межслойной поляризацией поликристаллической системы с распределением релаксаторов недебаевского типа.

Экспериментальные результаты указывают на возможность их корреляции с яркостными характеристиками исследуемого слоя и могут быть использованы при дальнейшем изучении физических процессов в ЭЛИС.

Список литературы

- [1] М.М. Сычев, К.А. Огурцов, В.Т. Лебедев, Ю.В. Кульвелис, G. Togo, А.Е. Соколов, В.А. Трунов, В.В. Бахметьев, А.А. Котомин, С.А. Душенок, А.С. Козлов. *ФТП* **46**, 714 (2012).
- [2] В.В. Бахметьев, М.М. Сычев, В.Г. Корсаков. *ЖПХ* **83**, 1170 (2010).
- [3] M. Sychov, K. Ogurtsov, A. Ponyaev, Y. Nakanishi, H. Komina, K. Nara, H. Mimura. *J. Lumin.* **156**, 69 (2014).
- [4] Н.Е. Шубин, Е.Н. Козырев, А.А. Платова, А.А. Брежнев, А.И. Малдзигати. *Вестн. Воронежского гос. техн. ун-та* **9**, 6-2, 74 (2013).
- [5] V.T. Avanesyan, G.A. Bordovskii, S.A. Potachov. Photodielectric effect. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics*. John Wiley & Sons, Inc. (2001).
- [6] V.T. Avanesyan, G.A. Bordovskii, S.A. Potachov. *J. Non-Cryst. Solids* **305**, 136 (2002).