

Распределение электрических полей в монокристаллах ZnS:Mn при электролюминесценции

© М.Ф. Буланый[¶], А.В. Коваленко, Б.А. Полежаев, Т.А. Прокофьев

Днепропетровский национальный университет,
49050 Днепропетровск, Украина

(Поступила 6 августа 2008 г. Принята к печати 8 октября 2008 г.)

Исследованы вольт-яркостные характеристики монокристаллов ZnS:Mn и их зависимость от частоты и напряженности электрического поля. Предложена модель механизма возбуждения электролюминесценции в данных кристаллах на основе возбуждения центров свечения электролюминесценции электронами, ускоренными в электрических полях барьеров типа Шоттки. Такие барьеры образованы дислокациями в местах прерывания ими дефектов упаковки. Получено хорошее согласие между экспериментальными и расчетными данными.

PACS: 61.82.-d, 71.55.Gs, 78.20.Jq, 78.60.Ei

1. Введение

Разнообразие дефектов кристаллической решетки, существование блочной структуры, а также наличие разного локального окружения ионов Mn^{2+} [1–3] предопределяет сложный механизм возбуждения люминесценции кристаллов ZnS:Mn. В данных кристаллах зависимости яркости свечения электролюминесценции (ЭЛ) от частоты и величины прикладываемого напряжения имеют характерные особенности в отличие от порошководиэлектрических и пленочных структур. В работе рассмотрены места локализации электрического поля в объеме кристаллов, перераспределение величины поля при изменении условий возбуждения, а также влияние этого перераспределения на вольт-яркостные (ВЯХ) и частотные характеристики ЭЛ для самоактивированного и „марганцевого“ излучений (МИ) кристаллитов ZnS:Mn.

2. Образцы и методика эксперимента

Исследования проведены на монокристаллах ZnS:Mn, выращенных из расплава под давлением аргона. Активатором служила соль α -MnS, вводимая в исходную шихту в концентрациях $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$ гMnS/гZnS (далее г/г). Полученные кристаллы имели кубическую структуру (T_d -симметрии) с большим числом дефектов упаковки. Помимо этого, характерной особенностью данных кристаллов было наличие отдельных областей, разориентированных друг относительно друга на $2-3^\circ$, что говорит о существовании в данных кристаллах блочной структуры. Исходные кристаллы ZnS:Mn обладали яркой фотолюминесценцией (ФЛ) при возбуждении светом как в полосе собственного поглощения, так и в полосе примесного поглощения сульфида цинка. Спектр излучения кристаллов содержал как самоактивированные (голубую — $\lambda_{max} = 465$ нм и зеленую — $\lambda_{max} = 530$ нм), так и оранжевую полосу МИ с $\lambda_{max} = 585$ нм. При

возбуждении ФЛ в полосах поглощения ионов Mn^{2+} ($\lambda_{exc} = 390, 435, 470, 496$ и 535 нм) в кристаллах ZnS наблюдалась только полоса МИ [4].

В отличие от яркой ФЛ исходные кристаллы обладали очень слабой ЭЛ в сильных электрических полях ($E \approx 10^6$ В/см), что связано с их большим удельным сопротивлением ($\rho \approx 10^{15} - 10^{16}$ Ом·см). Для уменьшения сопротивления кристаллы были подвергнуты отжигу в расплаве или насыщенных парах цинка при температуре $T = 1073 - 1173$ К в течение нескольких часов. В результате отжига появлялась яркая ЭЛ в полях $E \approx 10^3 - 10^4$ В/см при возбуждении ее как постоянным, так и переменным напряжением.

3. Результаты и их обсуждение

Анализ результатов исследований ЭЛ кристаллов ZnS:Mn показал, что при концентрациях $C_{Mn} < 5 \cdot 10^{-3}$ г/г в спектрах излучения содержатся полосы как самоактивированного, так и МИ. При $C_{Mn} > 5 \cdot 10^{-3}$ г/г наблюдается только полоса МИ. Характер изменения ВЯХ всех полос как самоактивированного, так и МИ практически одинаков [1], что согласуется с представлениями о резонансном взаимодействии между центрами самоактивированного и МИ [2]. В кристаллах, отожженных в Zn, с малым числом дефектов в сильных электрических полях ($E \approx 10^6$ В/см) наблюдался излом ВЯХ (рис. 1) полосы МИ, выражающийся в более быстром росте яркости с увеличением напряжения по сравнению с самоактивированными полосами излучения. Этот факт указывает на изменение механизма возбуждения от резонансного к ударному [3], так как отжиг кристаллов в Zn приводит к изменению характеристик центров самоактивированной люминесценции, а ВЯХ полосы МИ зависят от этих центров. Рассмотрим явления, происходящие в кристалле в электрических полях, при которых еще не реализуется ударное возбуждение ионов Mn^{2+} , а действует только резонансный механизм возбуждения. При этом ВЯХ всех полос ЭЛ определяются параметрами центров самоактивированного излучения [1].

[¶] E-mail: tichon@mail.dsu.dp.ua

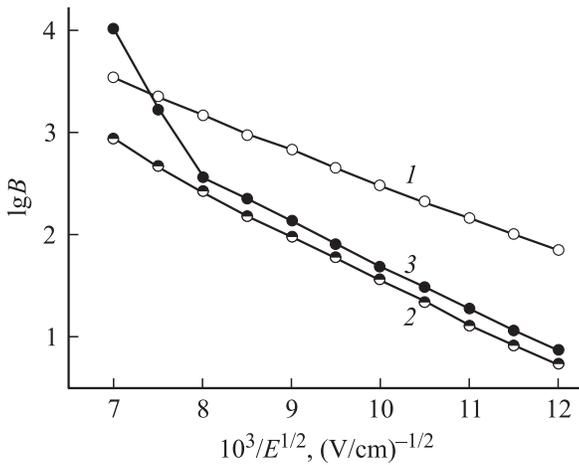


Рис. 1. ВЯХ полос ЭЛ в кристаллах ZnS:Mn с $C_{Mn} = 5 \cdot 10^{-4}$ Г/Г, $\lambda_{max} = 465$ нм после обжига в Zn (1); $C_{Mn} = 5 \cdot 10^{-2}$ Г/Г, $\lambda_{max} = 578$ нм до (2) и после обжига в Zn (3). Частота возбуждающего напряжения $f = 2000$ Гц.

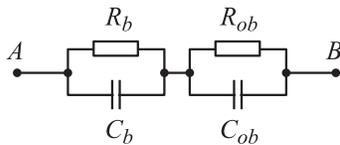


Рис. 2. Эквивалентная схема кристалла, состоящего из барьера типа Шоттки с параметрами C_b , R_b и окружающего объема с параметрами C_{ob} , R_{ob} .

Ранее было показано, что наблюдаемая ЭЛ относится к предпробойному виду [3]. Электрические поля, необходимые для возбуждения ЭЛ, концентрируются в барьерах типа Шоттки, которые образованы дислокациями в местах прерывания ими дефектов упаковки на границах разориентированных друг относительно друга областей блоков [3]. Исходя из такого представления строения кристаллов, их объем можно представить в виде эквивалентной схемы, состоящей из цепочки элементов, связанных с наличием барьеров и областей кристалла, выполняющих функции балластного сопротивления. На рис. 2 изображена эквивалентная схема части кристалла, содержащая барьер и прилегающую к нему объемную часть кристалла. C_b и C_{ob} — геометрические емкости барьера и объемной части; R_b и R_{ob} — сопротивления барьера и объемной части кристалла.

Оценим величины емкости и сопротивления элементов, входящих в данную эквивалентную схему.

Соотношение удельных сопротивлений областей барьера (C_b) и объемной части кристалла (C_{ob}) будет определяться из известного выражения:

$$\frac{\rho_b}{\rho_{ob}} = \exp\left(\frac{\omega_b}{kT}\right), \quad (1)$$

где ϕ_b — высота потенциального барьера. Известно, что ϕ_b в ZnS может иметь величину в пределах

$\phi_b = 0.12 - 0.18$ эВ. В дальнейших вычислениях примем, что $\phi_b \approx 0.12$ эВ. Тогда отношения $\rho_b/\rho_{ob} = 100$, а отношение $R_b/R_{ob} \approx 10$. Полученная величина справедлива только для области слабых электрических полей, в которых выполняется закон Ома. Эксперименты показали, что в электрических полях, при которых наблюдается свечение кристаллов, их сопротивление начинает уменьшаться с ростом электрического поля, следуя закону Френкеля [4]:

$$R = R_0 \exp(-\alpha\sqrt{E}), \quad (2)$$

где α — коэффициент Френкеля (в исследуемых кристаллах $\alpha = 0.062 \pm 0.002$ (В/см^{1/2})); E — среднее макроскопическое поле в образце, R_0 — некоторое начальное значение сопротивления.

Таким образом отношение R_b/R_{ob} будет изменяться при изменении разности потенциалов между точками А и В (рис. 2), а следовательно, и от значений разности потенциалов в барьере U_b и в объемной части кристалла U_{ob} .

Сопоставляя значения емкостей C_b и C_{ob} , исходим из различных значений толщин этих слоев. Оценку сделаем в предположении, что толщина барьера (d_b) может быть равна 10% от толщины объемного слоя d_{ob} , т.е. $d_b \approx 0.1d_{ob}$. Значения емкостей определены как геометрические для плоского конденсатора, тогда $C_b/C_{ob} = d_b/d_{ob} \approx 10$.

При приложении внешнего напряжения (U) к части кристалла, которая содержит в себе один барьер и прилегающий к нему слой объема, возникает разность потенциалов (U_1), обратно пропорциональная числу слоев между внешними электродами (n), при данной толщине кристалла — $U_1 = U/n$. В этом случае падение потенциала на элементах эквивалентной схемы (рис. 2) можно определить из следующих соотношений:

$$U_1 = U_b + U_{ob}, \quad (3)$$

$$U_b/U_{ob} = R_b/R_{ob}. \quad (4)$$

Необходимо отметить, что эти соотношения справедливы при приложении к образцу постоянного напряжения. Если к кристаллу приложено переменное напряжение определенной частоты, то в этих выражениях необходимо заменить активные сопротивления на полные комплексные сопротивления. В нашем случае, поскольку яркость излучения в основном определяется абсолютными значениями U_b и U_{ob} , а не сдвигом фаз между ними, при нахождении соотношений можно ограничиться абсолютными значениями комплексных сопротивлений. В этом случае $U_b/U_{ob} = R'_b/R'_{ob}$, где

$$R'_b = |z_b| = \frac{R_b}{\sqrt{1 + (\omega C_b R_b)^2}}, \quad (5)$$

$$R'_{ob} = |z_{ob}| = \frac{R_{ob}}{\sqrt{1 + (\omega C_{ob} R_{ob})^2}}. \quad (6)$$

Тогда при подаче на образец переменного напряжения

$$U_b = U_1 R'_b / (R'_b + R'_{ob}), \quad (7)$$

а с учетом зависимости величины сопротивления по закону Френкеля

$$U_b = \frac{U_1}{1 + \frac{R_{ob} \exp(-\alpha\sqrt{E_{ob}})}{R_b \exp(-\alpha\sqrt{E_b})} \frac{\sqrt{1 + [\omega C_b R_b \exp(-\alpha\sqrt{E_b})]^2}}{\sqrt{1 + [\omega C_{ob} R_{ob} \exp(-\alpha\sqrt{E_{ob}})]^2}}}, \quad (8)$$

где E_b и E_{ob} — напряженности электрических полей в барьере и вне его.

Величина U_{ob} легко находится из выражения (3). Из соотношений (3), (8) следует, что значения E_b и E_{ob} зависят как от величины приложенного напряжения U_1 , так и от частоты ω , и в общем виде анализировать эти соотношения сложно. Необходимо рассматривать два частных случая: область постоянных напряжений при очень низких частотах ($\omega \approx 0$) и при высоких частотах ($\omega RC > 1$). В первом случае U_b равно

$$U_b = \frac{U_1}{1 + \frac{R_{ob} \exp(-\alpha\sqrt{E_{ob}})}{R_b \exp(-\alpha\sqrt{E_b})}}. \quad (9)$$

Для значений напряженностей E_b и E_{ob} можно найти средние значения, определяемые из выражений: $E_b = U_b/d_b$ и $E_{ob} = U_{ob}/d_{ob}$. В результате, используя коэффициенты $\beta_b = \alpha/d_b^{1/2}$ и $\beta_{ob} = \alpha/d_{ob}^{1/2}$, получаем трансцендентные уравнения вида:

$$\frac{U_b}{U_1} = \frac{1}{1 + \frac{R_{ob}}{R_b} \exp(\beta_b \sqrt{U_b} - \beta_{ob} \sqrt{U_1 - U_b})}, \quad (10)$$

$$\frac{U_{ob}}{U_1} = \frac{1}{1 + \frac{R_b}{R_{ob}} \exp(\beta_{ob} \sqrt{U_{ob}} - \beta_b \sqrt{U_1 - U_{ob}})}, \quad (11)$$

решения которых могут быть найдены графическим путем как пересечение графиков их левой и правой частей при определенном значении напряжения U_1 . Пример решения уравнения (11) представлен на рис. 3. Используя решения уравнений (10) и (11) для ряда значений U_1 , можно найти зависимости величин U_b и U_{ob} ,

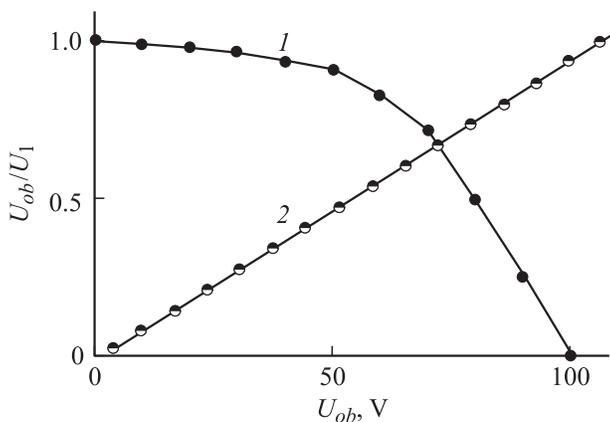


Рис. 3. Графическое решение уравнения (15), построенное на основе пересечения графиков левой и правой части, зависящих от частоты. 1 — график функции вида $F(U_1) = \frac{1}{1+Ae^x}$, 2 — график функции вида $F(U_1) = U_{ob}/U_1$.

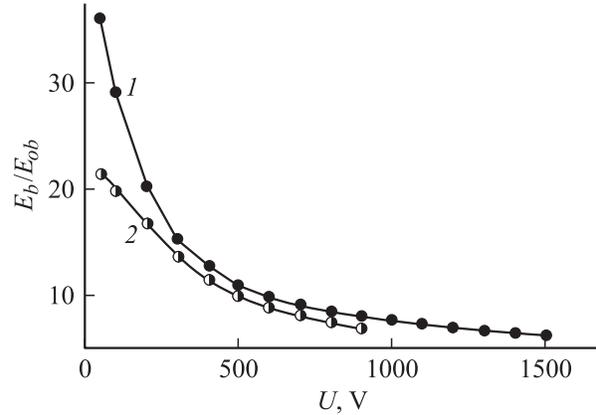


Рис. 4. Распределение электрических полей между слоями кристаллов ZnS: Mn при изменении внешнего напряжения для случая $R_b/R_{ob} \approx 5$, $\omega = 0$ (1), $\omega \neq 0$ (2).

а следовательно, и E_b и E_{ob} от внешнего напряжения и значения электрического поля (E) в образце.

На рис. 4 представлена зависимость отношения E_b/E_{ob} при изменении внешнего напряжения, где видно, что рост внешнего напряжения вызывает выравнивание электрических полей в барьере и вне его. При подаче на кристалл переменного напряжения это выравнивание еще более усиливается. В области низких напряжений ход зависимости остается прежним. На высоких частотах, когда произведение $\omega RC > 1$, уравнения (10), (11) примут вид

$$U_b = \frac{U_1}{1 + \frac{R_{ob}}{R_b} \frac{\omega R_b C_b}{\omega R_{ob} C_{ob}}} = \frac{U_1}{1 + \frac{C_b}{C_{ob}}}, \quad (12)$$

$$U_{ob} = \frac{U_1}{1 + \frac{C_{ob}}{C_b}}. \quad (13)$$

Из (12), (13) следует, что распределение электрических полей в слоях кристалла определяется в основном отношением значений емкостей этих слоев. В полученных выражениях также заложены зависимости распределения внутренних электрических полей от внешнего напряжения при условии постоянства частоты ω . Для нахождения распределения электрических полей при изменении частоты возбуждающего напряжения и фиксированном значении U_1 нужно решить обратную задачу. В результате соотношения (10) и (11) преобразовываются к виду

$$\frac{U_b}{U_1} = \frac{1}{1 + \frac{R_{ob}}{R_b} \exp[\beta_b (\sqrt{U_b} - \sqrt{U_1 - U_b})] \times \frac{\sqrt{1 + [\varepsilon \varepsilon_0 \omega \rho_b \exp(-\beta_b \sqrt{U_b})]^2}}{\sqrt{1 + [\varepsilon \varepsilon_0 \omega \rho_{ob} \exp(-\beta_{ob} \sqrt{U_1 - U_{ob}})]^2}}}, \quad (14)$$

$$\frac{U_{ob}}{U_1} = 1 - \frac{U_b}{U_1}, \quad (15)$$

где $C_b R_b = \varepsilon \varepsilon_0 \rho_b$, $C_{ob} R_{ob} = \varepsilon \varepsilon_0 \rho_{ob}$, $\rho_b/\rho_{ob} = a$.

Задавая значения параметра $\varepsilon\varepsilon_0\rho_{ob}$ в уравнениях (14), (15), можно найти зависимость U_b и U_{ob} от частоты внешнего напряжения ω . Так была найдена зависимость E_b/E_{ob} от параметра $\varepsilon\varepsilon_0\omega\rho_{ob}$ (рис. 5), которая свидетельствует о том, что изменение частоты внешнего напряжения приводит к перераспределению электрических полей между барьером и объемной частью кристалла. При увеличении частоты (ω) величина отношения E_b/E_{ob} уменьшается. Из полученных результатов следует, что поле в барьере имеет некоторое максимальное значение при $\omega = 0$.

Анализируя зависимости изменений электрических полей в объеме кристалла ZnS:Mn, можно сопоставить эти изменения с изменениями яркости ЭЛ при разных условиях возбуждения. Результаты проведенных нами экспериментов показали, что зависимость яркости ЭЛ от величины питающего напряжения может быть представлена в виде

$$B = B_0 \exp(\alpha\sqrt{E} - b_1/\sqrt{E}). \quad (16)$$

Здесь $\alpha \approx 0.062 \text{ см}^2/\text{В}$ — коэффициент Френкеля, а

$$b_1 = \frac{E_i}{el} \left(\frac{11}{10} \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{e\Delta N_d d} \right)^{1/2}, \quad (17)$$

где E_i — энергия возбуждения (ионизации) „голубых“ центров свечения, являющихся центрами сенсibilизации МИ, e — заряд электрона, l — средняя длина свободного пробега электрона, ΔN_d — число ионизованных доноров, d — среднее расстояние между барьерами. С учетом того, что в ZnS более вероятна ионизация атомов кристаллической решетки, нами было принято значение $E_i = \frac{3}{2} \Delta E \approx 5.5 \text{ эВ}$, где ΔE — ширина запрещенной зоны кристаллов ZnS, $l \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, $\Delta N_d \approx 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Тогда из уравнения (16) следует, что поскольку показатель экспоненты состоит из двух членов, один из которых уменьшает, а второй увеличивает значение яркости ЭЛ (B) с ростом напряженности поля (E), то в области слабых полей можно пренебречь членом $(\alpha E^{1/2})$, а в области высоких полей можно пренебречь членом $(b_1/E^{1/2})$. Следовательно, в слабых полях выражение (16) преобразуется к виду (18), а в сильных полях — к виду (19):

$$B = B_0 \exp(-b_1/\sqrt{E}), \quad (18)$$

$$B = B_0 \exp(\alpha\sqrt{E}). \quad (19)$$

Вычисления показали, что переход от одной зависимости к другой происходит при значении напряженности $E_m \approx 2 \cdot 10^4 \text{ В/см}$ при $T = 300 \text{ К}$. Данное значение напряженности (E_m) есть среднее макроскопическое поле в образце. В барьере при этом напряженности поля может достигать значения $E \approx 6 \cdot 10^5 \text{ В/см}$. Таким образом, если напряженность поля в барьере $E_b \geq 6 \cdot 10^5 \text{ В/см}$, то зависимость яркости ЭЛ от напряжения определяется выражением (19), если же напряженность поля в

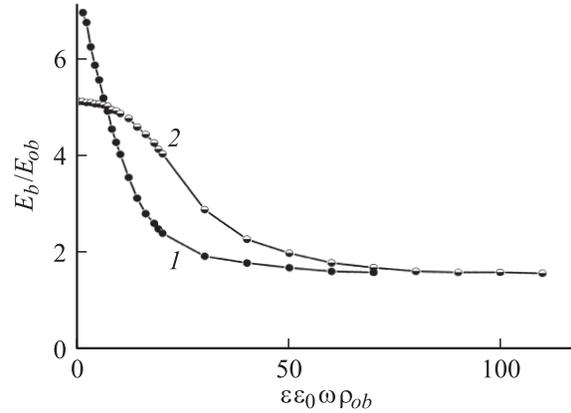


Рис. 5. Распределение электрических полей между слоями кристаллов ZnS:Mn при изменении частоты внешнего напряжения U_1 . $U_1 = 500 \text{ В}$ (1), $U_1 = 800 \text{ В}$ (2).

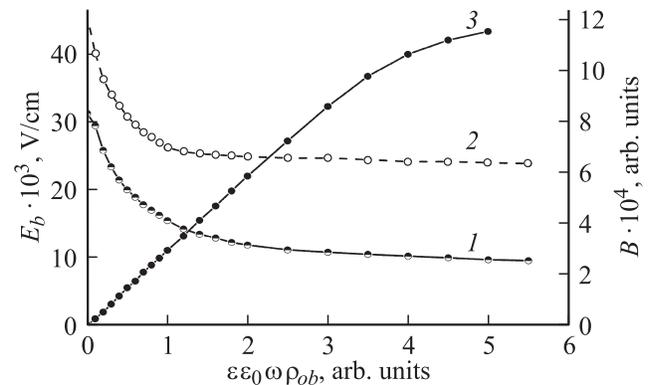


Рис. 6. Зависимость напряженности поля в барьере типа Шоттки (E_b) (графики 1 и 2) и суммарной яркости вспышек излучения за 1 с (график 3) от частоты при разном внешнем напряжении на образце: $U = 500$ (1), 800 (2), 500 В (3).

барьере $E_b \geq 6 \cdot 10^5 \text{ В/см}$, то зависимость яркости ЭЛ от напряжения определяется выражением (18).

Анализируя изменения величин электрических полей между барьером и объемной частью кристалла, можно сделать вывод о том, что поле в барьере может быть равным либо превышать E_m только в постоянном электрическом поле и в области низких частот ($f < 500 \text{ Гц}$). При этом величина поля в барьере (E_b) растет до значений $E_b \geq E_m$ столь быстро, что данное неравенство выполняется начиная с момента регистрации сигнала ЭЛ. При увеличении частоты, вследствие перераспределения электрических полей между барьером и объемной частью кристалла, величина E_b будет значительно меньше, чем при низких частотах (рис. 5). Наши эксперименты показали, что уравнение (19) справедливо до частот $f < 500 \text{ Гц}$. При $f \geq 500 \text{ Гц}$ выполняется выражение (18) [2].

Следует подчеркнуть, что яркость ЭЛ монокристаллов ZnS:Mn зависит не только непосредственно от частоты приложенного напряжения, но и от величины электрического поля в барьере, которое в свою очередь

меняется с изменением частоты. С одной стороны, яркость уменьшается в результате уменьшения напряженности поля в барьерах при увеличении частоты (рис. 6). С другой стороны, измеряемая яркость свечения есть интегральная во времени величина, равная сумме световых вспышек за 1 с, а, согласно [5], пиковые значения яркости излучения слабо зависят от частоты. Поэтому в некотором диапазоне возрастание частоты возбуждающего напряжения вызывает увеличение числа световых вспышек за 1 с, и яркость свечения растет по закону, близкому к линейному.

4. Заключение

В общем виде зависимость яркости ЭЛ от частоты в кристаллах ZnS:Mn представляет собой сложную функцию, учитывающую зависимость величины напряженности поля в барьере. Как следует из рис. 6, положение минимума на кривой частотной характеристики должно изменяться с изменением значения возбуждающего напряжения. При этом рост возбуждающего напряжения вызывает смещения положения минимума в сторону высоких частот. Такая тенденция наблюдалась экспериментально [2] для всех наблюдаемых полос ЭЛ. Минимум яркости при этом находился в диапазоне частот $f = 20\text{--}200$ Гц и при возрастании приложенного к образцу напряжения смещался в область высоких частот.

Хорошее совпадение экспериментальных результатов с расчетными указывает на правильность выбранной эквивалентной схемы и механизма возбуждения, согласно которому свечение возникает в результате возбуждения центров свечения ускоренными электронами в электрическом поле барьеров типа Шоттки. Они образованы дислокациями в местах прерывания ими дефектов упаковки на границах разориентированных друг относительно друга областей блоков.

Список литературы

- [1] Н.Д. Борисенко, Ф.Ф. Коджеспиров, Б.А. Полежаев. Изв. вузов. Физика, вып. 9, 33 (1985).
- [2] М.Ф. Буланый, А.В. Коваленко, Б.А. Полежаев. Неорг. матер., **39** (3), 285 (2003).
- [3] Н.Д. Борисенко, М.Ф. Буланый, Ф.Ф. Коджеспиров, Б.А. Полежаев. ЖПС, **52** (1), 36 (1990).
- [4] М.Ф. Буланый, Е.А. Ковалёва, Б.А. Полежаев. Неорг. матер., **37** (2), 153 (2001).
- [5] Г. Хениш. *Электролюминесценция* (М., Мир, 1964) гл. 5, с. 300.

Редактор Л.В. Беляков

Distribution of electric fields in ZnS:Mn bulk crystals at the electroluminescence

M.F. Bulanuy, A.V. Kovalenko, B.A. Polezaev, T.A. Prokof'yev

Dnepropetrovsk National University,
49050 Dnepropetrovsk Ukraine

Abstract The volt-brightness characteristic of ZnS:Mn bulk crystals and their dependence on the frequency and the electric field intensity were investigated. The model of the electroluminescence excitation process is offered on the basis of the electroluminescence glow centers excitation with electrons, accelerated in electric fields of Schottky barriers. The dislocations form such barriers in places of interruption by them of defects of packing. The good convenience between experimental and calculated data is received.