

06;07

Изменение спектра электролюминесценции тонкопленочных излучателей на основе ZnS:Mn в зависимости от уровня возбуждения

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

Ульяновский государственный университет
E-mail: soy@sv.uven.ru

Поступило в Редакцию 29 января 2002 г.

В спектрах электролюминесценции тонкопленочных электролюминесцентных излучателей на основе ZnS:Mn, полученных на различных участках волны яркости, наряду с полосами, характерными для внутрицентрального излучения ионов Mn^{2+} , обнаружены полосы с максимумами ~ 530 и ~ 655 nm, обусловленные, по-видимому, захватом свободных электронов глубокими центрами, образованными вакансиями серы V_S^{2+} и V_S^+ . Это может приводить к образованию отрицательного объемного заряда в прикатодной области, вызывающего замедление роста или спад тока, протекающего через люминофор, и мгновенной яркости.

В спектрах электролюминесценции тонкопленочных электролюминесцентных излучателей (ТП ЭЛИ) на основе ZnS:Mn, полученных в непрерывном режиме на синусоидальном или импульсном знакопеременном напряжении возбуждения, как правило, имеется одна полоса излучения с максимумом $\lambda_m = 580-585$ nm при концентрациях Mn, не превышающих 0.5–1.0% mass. [1,2]. При увеличении концентрации Mn появляются дополнительные полосы с максимумами $\sim 650, 739, 775, 935$ nm [1,2], а у структур, полученных при температуре подложки 200°C , появляется дополнительный пик с $\lambda_m = 610$ nm, обусловленный комплексами ионов марганца Mn^{2+} вакансий серы [2–4]. В ряде случаев наблюдалась также слабая широкая полоса люминесценции в синей области, обусловленная вакансиями цинка, образующими уровни с энергией ~ 1 eV выше потолка валентной зоны ZnS:Mn [5–7]. При малых концентрациях Mn^{2+} ($5 \cdot 10^{-4}$ % mass.) и отжиге кристаллов ZnS:Mn в цинке наряду с желтой полосой, обусловленной Mn^{2+} , в спек-

тре люминесценции также наблюдается голубая (самоактивированная) полоса с $\lambda_m = 480 \text{ nm}$ [8].

Однако имеющиеся данные не позволяют судить об изменениях спектра излучения ТП ЭЛИ во взаимосвязи с кинетикой тока, протекающего через слой люминофора, и различными участками волны яркости, поскольку при измерениях спектра используются, как правило, значения средней яркости излучения ТП ЭЛИ, полученные в непрерывном режиме возбуждения, когда объемные заряды в прикатодной и прианодной областях слоя люминофора не успевают нейтрализоваться в паузе между соседними импульсами напряжения возбуждения [9].

Целью работы является изучение спектров электролюминесценции ТП ЭЛИ во взаимосвязи с кинетикой тока, протекающего через слой люминофора, на различных участках волны яркости, соответствующих разным уровням возбуждения, в условиях, когда соседние волны яркости не перекрываются, и имеется достаточное время для нейтрализации объемных зарядов в слое люминофора в паузе между соседними импульсами напряжения возбуждения.

Экспериментальные исследования выполнялись на ТП ЭЛИ со структурой металл–диэлектрик–полупроводник–диэлектрик–металл (МДПДМ), где М — нижний прозрачный электрод на основе 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 mm ; П — электролюминесцентный слой ZnS:Mn (0.5% mass.) толщиной $0.54 \mu\text{m}$; Д — диэлектрический слой $\text{ZrO}_2 \times \text{Y}_2\text{O}_3$ (13% mass.) толщиной $0.15 \mu\text{m}$. Слой люминофора наносили вакуум-термическим испарением в квазизамкнутом объеме при температуре подложки 250°C с последующим отжигом при температуре 250°C в течение часа, непрозрачный электрод — вакуум-термическим испарением, диэлектрические слои получали электронно-лучевым испарением.

Экспериментальное исследование волн яркости — зависимости мгновенной яркости свечения L_λ от времени t на определенной длине волны λ — проводилось при возбуждении ТП ЭЛИ знакопеременным напряжением треугольной формы, подаваемым с генератора Г6-34 с дополнительным усилителем — формирователем и внешним генератором запуска Г5-89. Амплитуда импульсов V_m составляла 160 V при коэффициенте нелинейности напряжения не более 2%. Использовался режим однократного запуска, при котором напряжение возбуждения $V(t)$

представляло собой пачку импульсов из двух периодов напряжения треугольной формы, следующих с частотой 10 Hz, с подачей положительной или отрицательной полуволны напряжения в первом полупериоде на верхний электрод (варианты (+A1) и (-A1) соответственно). Время между однократными запусками T_s составляло 10 s. Ток I_e , протекающий через ТП ЭЛИ, измерялся с помощью включаемого последовательно с ТП ЭЛИ резистора сопротивлением 10 kΩ, падение напряжения на котором не превышало 0.5% от V_m . Излучение ТП ЭЛИ, соответствующее первой волне яркости, пропусклось через монохроматор МУМ-2, имеющий погрешность 0.5 nm, линейную дисперсию 4.8 nm/mm и ширину щели 3 mm для повышения чувствительности регистрации, и измерялось с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79. Исследуемый диапазон длин волн составлял 400–750 nm с шагом 5 nm. Зависимости напряжения возбуждения $V(t)$, тока через ТП ЭЛИ $I_e(t)$ и волн яркости $L_\lambda(t)$ 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. Аппроксимация экспериментальных зависимостей производилась с помощью программы TableCurve 2D v2.03.

Средняя яркость на определенных длинах волн λ и для выбранных областей волны яркости n (n — I, II, III, IV) определялась по закону Тальботта для пульсирующего источника излучения

$$L_n = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} L_\lambda(t) dt, \quad (1)$$

где t_1 и t_2 — значения времени начала и конца выбранных областей волны яркости I, II, III, IV (рис. 1).

Зависимости $I_n(\lambda)$ определяли спектр излучения в каждой из областей I–IV. Полный спектр излучения из всех спектральных составляющих $L_n(\lambda)$ определялся по формуле

$$L(\lambda) = \sum_n L_n(\lambda). \quad (2)$$

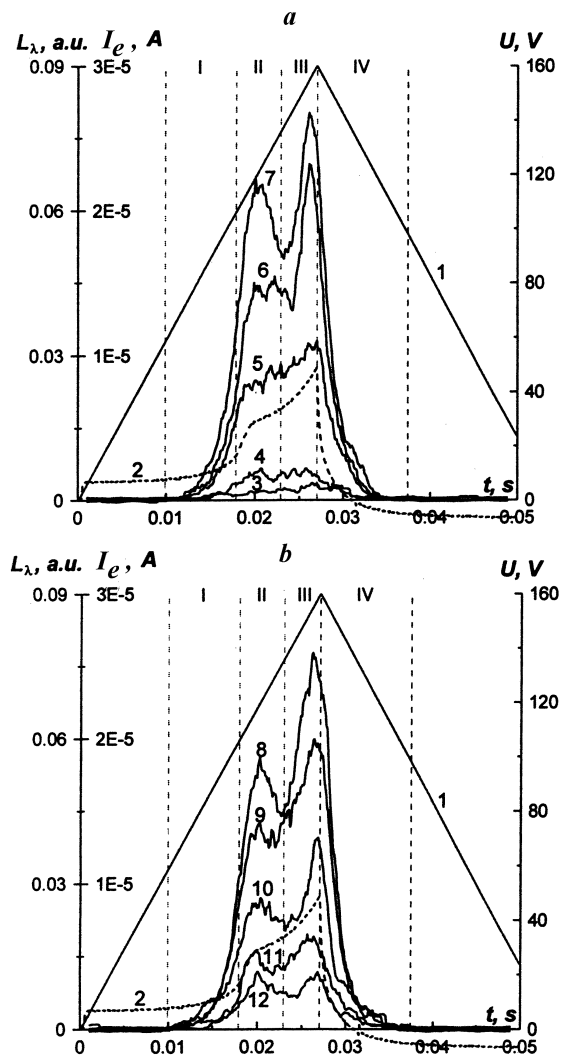


Рис. 1. Зависимости $V(t)$ (1), $I_e(t)$ (2) и $L_\lambda(t)$ при λ : a, c — 530 (3), 540 (4), 560 (5), 570 (6), 580 nm (7); b, d — 590 (8), 600 (9), 610 (10), 630 (11), 650 nm (12); I, II, III, IV — области волн яркости, в которых определялись зависимости $L_n(\lambda)$. Варианты: (-A1) — a, b , (+A1) — c, d .

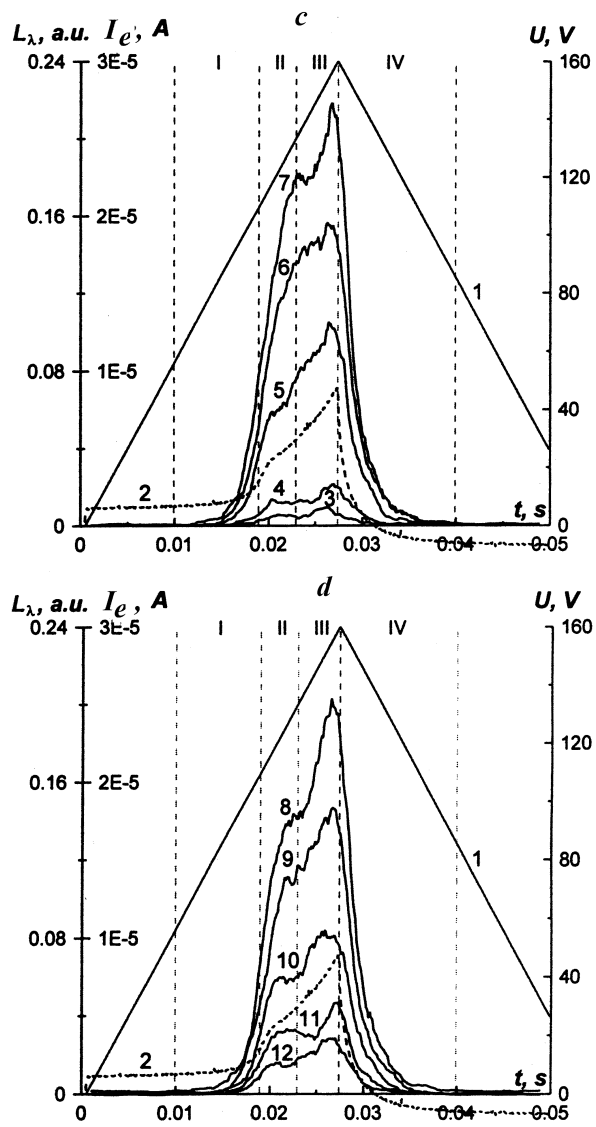


Рис. 1 (продолжение).

Как следует из рис. 1, формы зависимостей $I_e(t)$ и волн яркости $L_\lambda(t)$ существенно отличаются как для вариантов ($\pm A1$) аналогично [9–11], так и при различных λ . При этом область I волны яркости соответствует „быстрому“ участку нарастания тока $I_e(t)$ (рис. 1, кривая 2) при небольшом превышении напряжением $V(t)$ порогового напряжения начала свечения ТП ЭЛИ [9–11]; области II, III волны яркости соответствуют „медленному“ участку нарастания зависимости $I_e(t)$ [9–11] с границей между ними, примерно соответствующей точке прохождения минимальной скорости нарастания тока $I_e(t)$; область IV соответствует участку спада зависимостей $I_e(t)$ и $L(t)$.

Спектральные характеристики $L_n(\lambda)$ также сильно отличаются для различных областей I–IV и для вариантов ($\pm A1$), особенно в области I (рис. 2). Эти отличия заключаются в следующем:

— основной максимум спектра излучения во всех областях I–IV и для вариантов $\pm A1$ находится при $\lambda_{m1} \approx 580$ nm, однако спектр не является элементарным и содержит ряд перекрывающихся полос с максимумами $\lambda_{m2} \sim 560$ nm, $\lambda_{m3} \sim 600$ nm, $\lambda_{m4} \sim (610 - 615)$ nm, $\lambda_{m5} \sim 635$ nm, $\lambda_{m6} \sim 655$ nm для вариантов ($\pm A1$); для варианта ($-A1$) во всех областях I–IV наблюдается также слабая полоса в диапазоне $\lambda = 510 - 540$ nm с ориентировочным значением $\lambda_{m7} \sim 530$ nm;

— относительная интенсивность полосы с λ_{m3} возрастает в областях II и III (рис. 2, *b*), а полос с λ_{m2} , λ_{m4} , λ_{m5} убывает при переходе к областям II, III, IV (рис. 2, *b, c*);

— полоса с $\lambda_{m6} \sim 655$ nm проявляется более заметно в областях II, III, IV, особенно для варианта ($+A1$);

— в полных спектрах излучения $L(\lambda)$ (рис. 2, *d*) проявления всех полос, кроме полосы с λ_{m6} , сглаживаются, и спектр приобретает типичный вид для излучения центров Mn^{2+} с основным максимумом ~ 585 nm [1–4].

Спектры излучения, полученные аналогичным образом для волн яркости, соответствующих второму полупериоду импульсов возбуждения, также имеют сглаженную форму с основным максимумом ~ 585 nm и дополнительной полосой с λ_{m6} в областях I–III.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом.

В соответствии с [12,13], полосы с $\lambda_m = 557; 578; 600; 616$ и 637 nm принадлежат излучению ионов Mn^{2+} и связаны с различным расположением ионов Mn^{2+} в реальной кристаллической решетке ZnS.

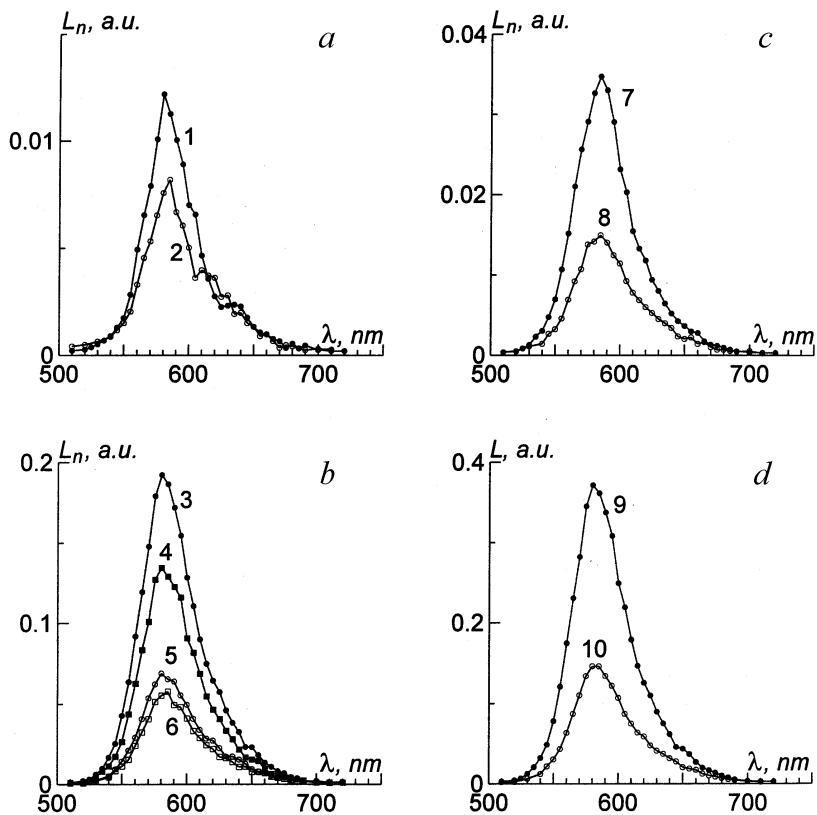


Рис. 2. Спектры электролюминесценции в различных областях волн яркости $L_n(\lambda)$ для вариантов: (+Al) — 1, 3, 4, 7, 9; (-Al) — 2, 5, 6, 8, 10; область I — 1, 2; область III — 3, 5; область II — 4, 6; область IV — 7, 8; суммарный спектр электролюминесценции для всей волны яркости $L(\lambda)$ — 9, 10.

Полоса с $\lambda_m \sim 610$ nm может быть также связана с комплексными центрами, образованными ионами Mn^{2+} и вакансиями серы [2–4].

Полоса с $\lambda_m \approx 530$ nm может быть связана с рекомбинационным излучением, возникающим при захвате свободных электронов глубокими центрами, обусловленными двукратно ионизированными вакансиями

серы V_S^{2+} , с энергией ~ 1.3 eV выше потолка валентной зоны [2,14]. Ее проявление только в варианте ($-Al$) обусловлено технологией получения слоя ZnS:Mn, при которой часть слоя ZnS, прилегающая к верхнему Al электроду, оказывается обедненной серой, что может приводить к появлению в равновесных условиях вакансий серы V_S^{2+} в этой области. При этом часть свободных электронов, попавших в зону проводимости за счет туннельной эмиссии с поверхностных состояний катодной границы раздела диэлектрик–полупроводник, захватывается в прикатодной области центрами V_S^{2+} , имеющими большое сечение захвата электронов.

Полоса с $\lambda_{m6} \sim 655$ nm близка к наблюдавшейся авторами [15] с $\lambda_m = 650$ nm и может быть связана с рекомбинационным излучением, возникающим при захвате свободных электронов во всех областях I–IV глубокими центрами с энергией ~ 1.9 eV ниже дна зоны проводимости, обусловленными, по-видимому, однократно ионизированными вакансиями серы V_S^+ , что соответствует данным [16]. Такие дефекты структуры наряду с вакансиями цинка V_{Zn}^- являются основным типом дефектов в термодинамически равновесном состоянии для данной технологии получения слоев ZnS:Mn [14] и распределены более равномерно по толщине слоя люминофора.

Захват электронов на глубокие центры V_S^{2+} и V_S^+ в прикатодной области приводит к образованию в этой области отрицательного объемного заряда, что, вероятно, и является одной из причин замедления роста и даже спада тока $I_e(t)$ и яркости $L_\lambda(t)$ в области II (рис. 2) [9–11].

Указанные полосы с λ_{m6} и λ_{m7} не проявляются в спектрах излучения в обычных условиях при непрерывном режиме возбуждения, так как постоянная времени нейтрализации отрицательного объемного заряда в прикатодной области составляет 30–100 s [9].

Оценка постоянных спада τ зависимостей $L_\lambda(t)$ в области IV (рис. 1), проведенная в предположении экспоненциальной формы этой зависимости, дает для полос с λ_{m1} , λ_{m2} , λ_{m3} , λ_{m4} , λ_{m5} значения $\tau = 1.6 - 2.0$ ms, характерные для внутрицентрового излучения Mn^{2+} при используемой концентрации Mn в ZnS. Для полос с λ_{m6} и λ_{m7} полное время спада яркости составляет 7–9 ms.

Список литературы

- [1] *Электролюминесцентные источники света* / Под ред. И.К. Верещагина. М.: Энергоатомиздат, 1990. 168 с.
- [2] *Грузинцев А.Н.* Сложные центры свечения в сильнолегированных примесями сульфидах кадмия, цинка, стронция и кальция. Докт. дис. Черноголовка, 1997. 373 с.
- [3] *Грузинцев А.Н.* // Микроэлектроника. 1999. Т. 28. № 2. С. 126–130.
- [4] *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Сяо Сююнь, Лоу Зидонг.* // Неорган. матер. 1999. Т. 35. № 12. С. 1429–1434.
- [5] *Howard W.E., Sahni O., Alt P.M.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 1. P. 639–647.
- [6] *Yang K.-W., Owen S., John T.* // IEEE Trans. On Electron. Devices. 1983. V. ED-30. N 5. P. 452–459.
- [7] *Douglas A.A., Wager J.F., Morton D.C. et al.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. N 1. P. 296–299.
- [8] *Буланый М.Ф., Полежаев Б.А., Прокофьев Т.А.* // ЖТФ. 1997. Т. 67. В. 10. С. 132–133.
- [9] *Гурин Н.Т., Сабитов О.Ю., Шляпин А.В.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 8. С. 48–58.
- [10] *Гурин Н.Т., Сабитов О.Ю., Шляпин А.В.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 22. С. 52–57.
- [11] *Гурин Н.Т., Сабитов О.Ю., Шляпин А.В.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 2. С. 74–83.
- [12] *Буланый М.Ф., Полежаев Б.А., Прокофьев Т.А.* // ФТП. 1998. Т. 32. № 6. С. 673–675.
- [13] *Буланый М.Ф., Коваленко А.В., Полежаев Б.А.* // Междунар. конф. по люминесценции. Москва, 17–19 октября 2001 г. Тез. докл. М.: ФИАН, 2001. С. 98.
- [14] *Физика соединений $A^{II}B^{VI}$.* / Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. М.: Наука, Гл. ред. физ-мат. лит., 1986. 320 с.
- [15] *Thong D.D., Goede O.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1983. V. 120. P. K145-K148.
- [16] *Krasnov A.N., Baycar R.C., Hofstra P.G.* // J. Crystal Growth. 1998. N 194. P. 53–60.