

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  $\sim 530$  и  $\sim 655$  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  $200^\circ\text{C}$ , 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  $\sim 1$  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  $\text{SnO}_2$  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  $\text{ZnS:Mn}$  (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  $250^\circ\text{C}$  с последующим отжигом при температуре  $250^\circ\text{C}$  в течение часа, непрозрачный электрод — вакуум-термическим испарением, диэлектрические слои получали электронно-лучевым испарением.

Экспериментальное исследование волн яркости — зависимости мгновенной яркости свечения  $L_\lambda$  от времени  $t$  на определенной длине волны  $\lambda$  — 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  $160 \text{ V}$  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.

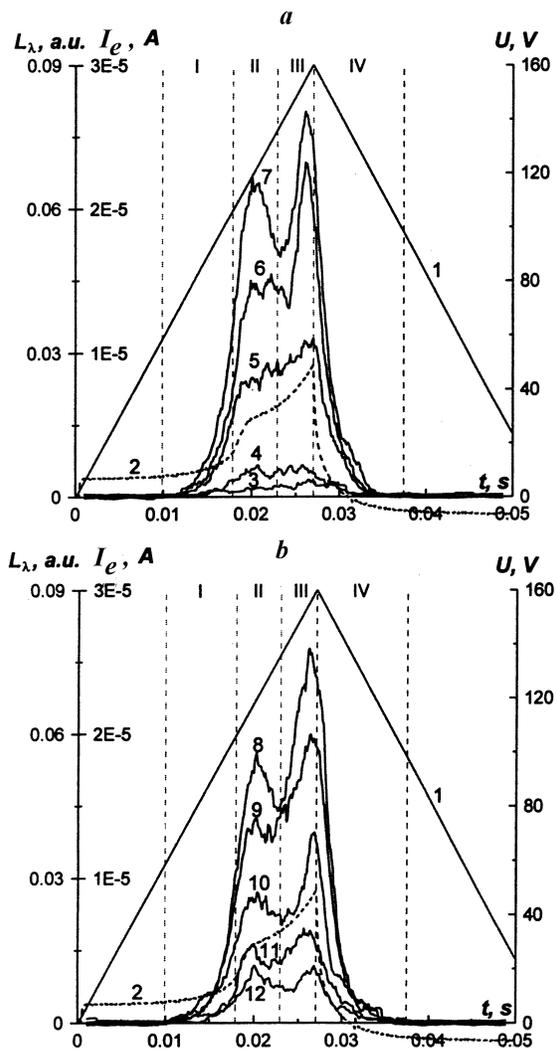
Средняя яркость на определенных длинах волн  $\lambda$  и для выбранных областей волны яркости  $n$  ( $n$  — I, II, III, IV) определялась по закону Тальботта для пульсирующего источника излучения

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

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  $\lambda$ :  $a, c$  — 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) —  $c, d$ .

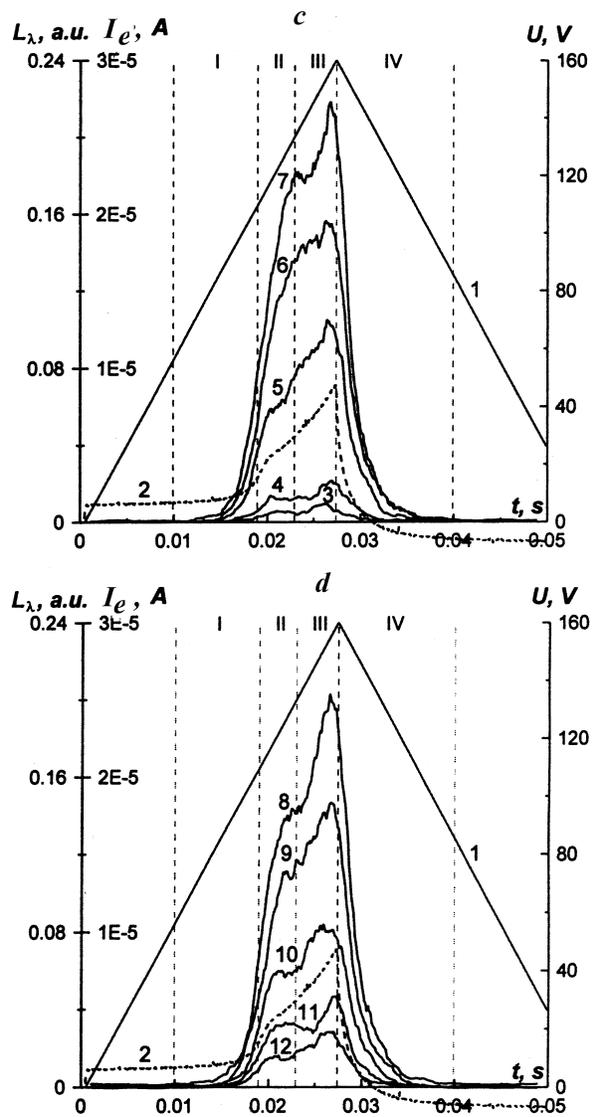


Рис. 1 (продолжение).

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  $\lambda$ . 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  $\lambda_{m3}$  возрастает в областях II и III (рис. 2, *b*), а полос с  $\lambda_{m2}$ ,  $\lambda_{m4}$ ,  $\lambda_{m5}$  убывает при переходе к областям II, III, IV (рис. 2, *b, c*);

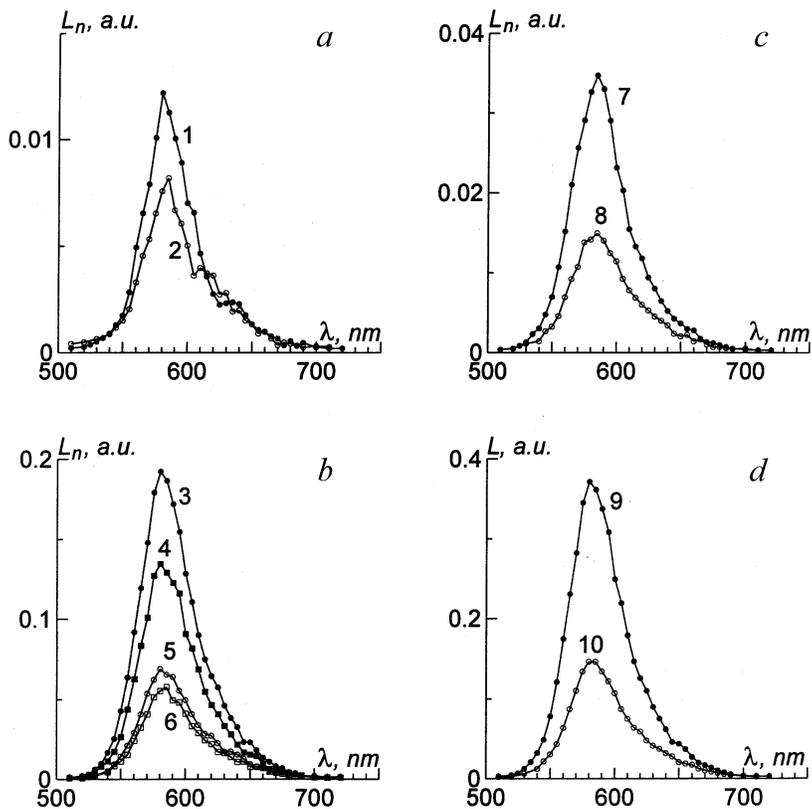
— полоса с  $\lambda_{m6} \sim 655$  nm проявляется более заметно в областях II, III, IV, особенно для варианта ( $+A1$ );

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

Спектры излучения, полученные аналогичным образом для волн яркости, соответствующих второму полупериоду импульсов возбуждения, также имеют сглаженную форму с основным максимумом  $\sim 585$  nm и дополнительной полосой с  $\lambda_{m6}$  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  $\sim 1.3$  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  $\sim 1.9$  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  $\lambda_{m6}$  и  $\lambda_{m7}$  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  $\tau$  зависимостей  $L_\lambda(t)$  в области IV (рис. 1), проведенная в предположении экспоненциальной формы этой зависимости, дает для полос с  $\lambda_{m1}$ ,  $\lambda_{m2}$ ,  $\lambda_{m3}$ ,  $\lambda_{m4}$ ,  $\lambda_{m5}$  значения  $\tau = 1.6 - 2.0$  ms, характерные для внутрицентрового излучения  $Mn^{2+}$  при используемой концентрации  $Mn$  в  $ZnS$ . Для полос с  $\lambda_{m6}$  и  $\lambda_{m7}$  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.* // Неорганич. 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.