

06:07

Инфракрасное тушение электролюминесценции тонкопленочных электролюминесцентных структур на основе ZnS:Mn

© Н.Т. Гурин, Д.В. Рябов

Ульяновский государственный университет,
432970 Ульяновск, Россия
e-mail: ido@ulsu.ru

(Поступило в Редакцию 26 февраля 2004 г.)

Обнаружено инфракрасное (ИК) тушение электролюминесценции тонкопленочных электролюминесцентных излучателей после ИК подсветки излучателей в паузе между импульсами напряжения возбуждения, а также уменьшение интенсивности излучения в области $\sim 530\text{--}540\text{ nm}$ и увеличения интенсивности излучения в полосе $640\text{--}690\text{ nm}$, что объясняется перезарядкой глубоких центров, образованных вакансиями серы V_S^{2+} и V_S^+ , с увеличением концентрации центров V_S^+ и перераспределением каналов ударного возбуждения центров Mn^{2+} и V_S^+ после ИК подсветки в пользу центров V_S^+ . Оценены значения сечения и скорости ударного возбуждения центров V_S^+ , сечения фотовозбуждения центров V_S^{2+} , коэффициента поглощения ИК излучения, внутреннего квантового выхода электролюминесценции, вероятности излучательной релаксации центров Mn^{2+} и коэффициента умножения электронов в слое люминофора.

Известные результаты по изучению влияния инфракрасной (ИК) подсветки на электролюминесценцию порошковых цинксulfидных люминофоров с рекомбинационной электролюминесценцией свидетельствуют о наличии спектральной полосы поглощения в ИК области [1], импульсная подсветка в которой вызывала уменьшение амплитуды волн яркости, т. е. тушение электролюминесценции.

Для тонкопленочных электролюминесцентных излучателей (ТП ЭЛИ) с внутрицентровой люминесценцией влияние импульсной ИК подсветки в паузе между импульсами напряжения возбуждения заключается в увеличении амплитуды импульса тока, протекающего через слой люминофора во время действия импульсов напряжения возбуждения [2,3]. При этом, как ранее нами показано [4], ИК подсветка в паузе между импульсами напряжения возбуждения вызывает тушение электролюминесценции ТП ЭЛИ и изменение интенсивности отдельных полос в спектре излучения ТП ЭЛИ. Установлено также, что спектры электролюминесценции ТП ЭЛИ переменного тока на основе ZnS:Mn, полученные для непрерывного режима возбуждения, не позволяют судить об их взаимосвязи с кинетикой тока, протекающего через слой люминофора, и с изменением мгновенной яркости, поскольку в измерениях фиксируется, как правило, средняя яркость излучения ТП ЭЛИ [5].

В соответствии с изложенным целью работы является исследование изменения спектров электролюминесценции ТП ЭЛИ в совокупности с изменением электрических и световых характеристик при импульсной ИК подсветке в паузе между импульсами напряжения возбуждения на различных участках волны яркости, соответствующих разным уровням возбуждения, в условиях, когда соседние волны яркости не прерываются и имеется достаточное время для нейтрализации объемных зарядов в слое люминофора в паузе между соседними импульсами напряжения возбуждения.

Для установления влияния ИК подсветки на спектры электролюминесценции на различных участках волны яркости были выполнены экспериментальные исследования ТП ЭЛИ со структурой 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 $1.5\ \text{mm}$; П — электролюминесцентный слой ZnS:Mn (0.5% mass.) толщиной $0.48\ \mu\text{m}$; Д — диэлектрический слой $ZrO_2 \times Y_2O_3$ (13% mass.). Слой люминофора наносили вакуумтермическим испарением в квазизамкнутом объеме при температуре подложки 250°C с последующим отжигом при температуре 250°C в течение часа, непрозрачный электрод — вакуумтермическим испарением, диэлектрические слои получали электронно-лучевым испарением. Удельное сопротивление диэлектрических слоев составляло $\sim 10^{13}\ \Omega \cdot \text{cm}$, пробивная напряженность на знакопеременном напряжении частотой $10\ \text{Hz}\text{--}1\ \text{kHz}$ $3.2\text{--}3.6 \cdot 10^6\ \text{V/cm}$, ток утечки этих слоев при максимальных рабочих напряжениях ТП ЭЛИ был на 2–3 порядка ниже тока, протекающего через слой люминофора.

Экспериментальное исследование волн яркости ТП ЭЛИ — зависимости мгновенной яркости свечения I_λ от времени t на определенной длине волны λ проводилось при возбуждении ТП ЭЛИ знакопеременным напряжением треугольной формы. Использовались непрерывные режимы возбуждения ТП ЭЛИ знакопеременным напряжением треугольной формы частотой $20\ \text{Hz}$ и режим однократного запуска, при котором напряжение возбуждения $V(t)$ представляло собой пачку импульсов из двух периодов напряжения треугольной формы, следующих с частотой $20\ \text{Hz}$, с подачей положительной или отрицательной полувольт напряжения в первом полупериоде на верхний электрод (варианты (+Al) и (-Al) соответственно). Время между однократными запусками T_s составляло 1, 50, 100 s. Ток $I_e(t)$, протекающий через

ТП ЭЛИ, измерялся с помощью включаемого последовательно с ТП ЭЛИ резистора сопротивлением $10\text{ k}\Omega$, падение напряжения на котором не превышало 0.5% от $V(t)$. Излучение ТП ЭЛИ, соответствующее первой волне яркости, пропусклось через монохроматор МУМ-2, имеющий погрешность счетчика 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 $400\text{--}750\text{ nm}$ с шагом 5 nm . Напряжение возбуждения $V(t)$, ток через ТП ЭЛИ $I_e(t)$, полная волна яркости $L(t)$ и волны яркости на определенной длине волны λ $L_\lambda(t)$ фиксировались с помощью двухканального запоминающего осциллографа С9-16, связанного через интерфейс с персональным компьютером, они 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 TableCurve2Dv2.03. Зависимости среднего поля в слое люминофора $F_p(t)$, а также тока $I_p(t)$ и заряда $Q_p(t)$, протекающих через слой люминофора в режиме свечения ТП ЭЛИ, определялись по методике, изложенной в [6,7], при значениях емкости диэлектрических слоев $C_i = 730\text{ pF}$, слоя люминофора $C_p = 275\text{ pF}$, определенных с помощью измерителя иммитанса Е7-14 и известных геометрических размеров ТП ЭЛИ. Средняя яркость свечения ТП ЭЛИ измерялась с помощью яркомера-люксметра ЯРМ-3.

Разница в перенесенном через слой люминофора заряде $\Delta Q_p(t)$ при ИК засветке ТП ЭЛИ и без нее определялась соответствующей разницей тока $\Delta I_p(t)$ аналогично [3]

$$\Delta Q(t) = \int_0^t \Delta I_p(t) dt, \quad (1)$$

Фотовозбуждение ТП ЭЛИ осуществлялось со стороны подложки в импульсном и непрерывном режимах в ИК области двумя излучающими диодами АЛ107Б с длиной волны максимума спектра излучения $\lambda_m = 950\text{ nm}$, полушириной спектра излучения $\Delta\lambda_0 = 25\text{ nm}$, суммарной мощностью $P \sim 12\text{ mW}$, суммарной плотностью потока $\Phi \sim 3 \cdot 10^{15}\text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Спектры излучения приведены по результатам статистической обработки пяти серий измерений.

Средняя яркость на определенных длинах волн λ и для выбранных аналогично [5] участков волны яркости n , где n — I, II, III, IV (I соответствует начальному участку „быстрого“ роста тока через люминофор $I_p(t)$; II, III — участкам более медленного роста $I_p(t)$; IV — участку спада тока $I_p(t)$ и яркости после достижения максимума импульсами напряжения возбуждения $V(t)$ (рис. 1)),

определялась по закону Тальботта для пульсирующего источника излучения

$$L_n = \frac{1}{t_1 - t_2} \int_{t_1}^{t_2} L_\lambda(t) dt, \quad (2)$$

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

Зависимости $L_n(\lambda)$ определяли спектр излучения в каждом из участков I—IV. Полный (суммарный) спектр излучения из всех спектральных составляющих $L_n(\lambda)$ определялся по формуле

$$L(\lambda) = \sum_n L_n(\lambda). \quad (3)$$

Мгновенное значение внутреннего квантового выхода $\eta_{\text{int}}(t)$ определялось аналогично [8] отношением $L(t)$ к $I_p(t)$.

Основные результаты исследований сводятся к следующему. В непрерывном режиме возбуждения ТП ЭЛИ влияния ИК подсветки на ток $I_p(t)$, волны яркости $L(t)$, $L_\lambda(t)$ и спектр излучения в пределах погрешности измерения не обнаружено. При ИК подсветке во время действия импульсов напряжения возбуждения в режиме однократного запуска изменений данных зависимостей также не обнаружено.

При ИК подсветке во время паузы между импульсами напряжения возбуждения при однократном режиме запуска обнаружены прирост токов $I_e(t)$ и $I_p(t)$ — $\Delta I_p(t)$ (рис. 1, a, b, d), заряда $\Delta Q_p(t)$ (рис. 1, e) аналогично [3], а также различные изменения волн яркости $L_\lambda(t)$ (рис. 1, a, b), полной волны яркости $\Delta L(t)$ (рис. 1, d), внутреннего квантового выхода $\eta_{\text{int}}(t)$ (рис. 1, f), спектров излучения ТП ЭЛИ на участках I, II, III, IV волны яркости и полного спектра излучения, соответствующих первому полупериоду импульса напряжения возбуждения после паузы, для вариантов ($\pm\text{Al}$) (рис. 2, 3); уменьшение волн яркости $L_\lambda(t)$, в частности, в области основного максимума излучения центров Mn^{2+} с $\lambda_m = 585\text{ nm}$ (рис. 1, a, b) и полной волны яркости $L(t)$ — $\Delta L(t)$ (рис. 1, d), причем наиболее существенное уменьшение $L(t)$ и $L_\lambda(t)$, $\eta_{\text{int}}(t)$ происходит в I и II участках волны яркости, там же, где наиболее сильно выражены прирост тока $\Delta I_p(t)$ и заряда $\Delta Q_p(t)$, протекающих через слой люминофора после ИК засветки, по сравнению с соответствующими током и зарядом без засветки ТП ЭЛИ (рис. 1, d–f), а также там, где начинается (участок I) и существенно возрастает (участок II) отклонение изменения поля $F_p(t)$ от линейного закона (рис. 1, c); уменьшение основного максимума спектров электролюминесценции ($\sim 585\text{ nm}$) на I, II, III участках волны яркости и полного спектра излучения для варианта ($-\text{Al}$) (рис. 2, a–c, e), а также спектров электролюминесценции на участках I, II, III, IV и полного спектра для варианта ($+\text{Al}$) (рис. 3, a–e) от 1.1 до 2.6 раза, в том числе уменьшение максимума полного

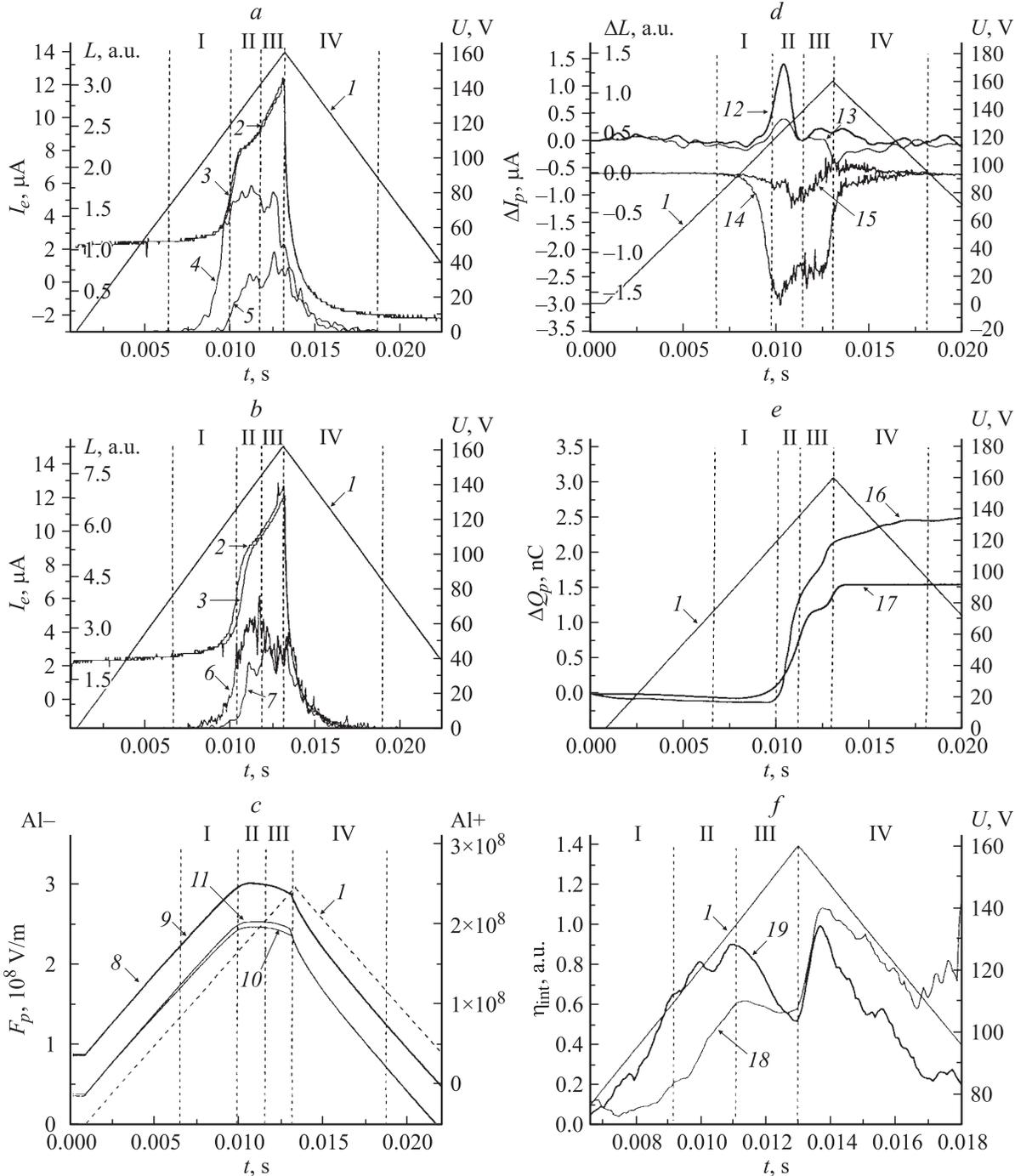


Рис. 1. Зависимости: I — $V(t)$; 2, 3 — $I_e(t)$; 4, 5, 6, 7 — $L_\lambda(t)$ при $\lambda = 585 \text{ nm}$; 8–11 — $F_p(t)$; 12, 13 — ΔI_p ; 14, 15 — $\Delta L(t)$; 16, 17 — $\Delta Q_p(t)$; 18, 19 — $\eta_{\text{int}}(t)$; 2, 4, 6, 8, 10, 19 — без ИК подсветки, 3, 5, 9, 11, 18 — при импульсной ИК подсветке в паузе между импульсами напряжения возбуждения; $a, 8, 9, 13, 15, 17$ — вариант (+Al); $b, f, 10$ –12, 14, 16 — вариант (–Al), $T_s = 100 \text{ s}$.

спектра для варианта (–Al) \sim в 1.5 раза, для варианта (+Al) \sim в 2.1 раза; увеличение основного максимума спектра излучения в ~ 1.7 раза на IV участке для варианта (–Al); (рис. 2, d) с одновременным увеличением внутреннего квантового выхода $\eta_{\text{int}}(t)$ (рис. 1, f); ослабление полос излучения в спектре в областях длин волн ~ 530 – 540 nm и усиление полос в области ~ 640 – 690 nm на I и IV участках волн яркости и в пол-

ном спектре излучения для варианта (–Al) (рис. 2, a, d); ослабление полосы излучения в спектре в области длин волн ~ 530 – 540 nm на участке I волны яркости для варианта (+Al) (рис. 3, a); ослабление полосы с максимумом $\sim 495 \text{ nm}$ на участках I–IV и в полном спектре излучения в варианте (–Al) (рис. 2, a – f); смещение длинноволновой стороны спектров электролюминесценции: полного для варианта (–Al) (рис. 2, f) и более

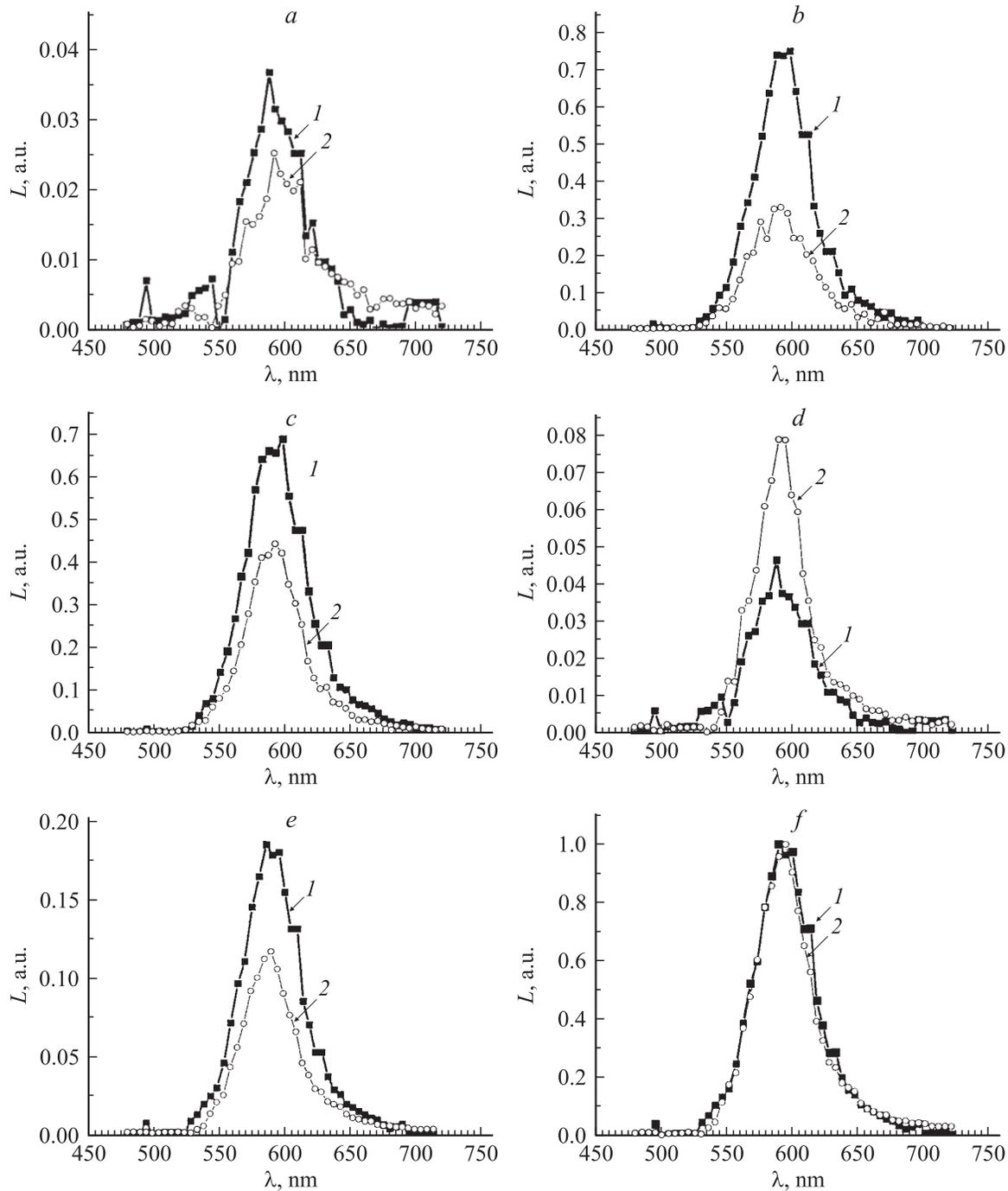


Рис. 2. Спектры электролюминесценции для варианта (–Al): 1 — без ИК подсветки, 2 — с ИК подсветкой; *a* — на участке I волны яркости; *b* — на участке II; *c* — на участке III; *d* — на участке IV; *e* — полные спектры электролюминесценции; *f* — нормированные относительно максимума полные спектры электролюминесценции, $T_s = 100$ s.

сильное на участках I, IV и полного для варианта (+Al) (рис. 3, *a, d, f*) в более коротковолновую область.

Все указанные изменения спектров возрастают с увеличением паузы между импульсами напряжения возбуждения, во время которой осуществляется ИК подсветка.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. В активном режиме работы ТП ЭЛИ после превышения порогового напряжения происходит (рис. 4)

туннельная эмиссия электронов с поверхностных состояний прикатодной границы раздела диэлектрик–люминофор, баллистическое ускорение этих электронов с последующей ударной ионизацией ускоренными электронами мелких донорных уровней, центров свечения — ионов Mn^{2+} , замещающих ионы цинка в узлах кристаллической решетки ZnS, и глубоких центров, обусловленных вакансиями цинка V_{2n}^{2-} серы V_S^+ , с образованием в

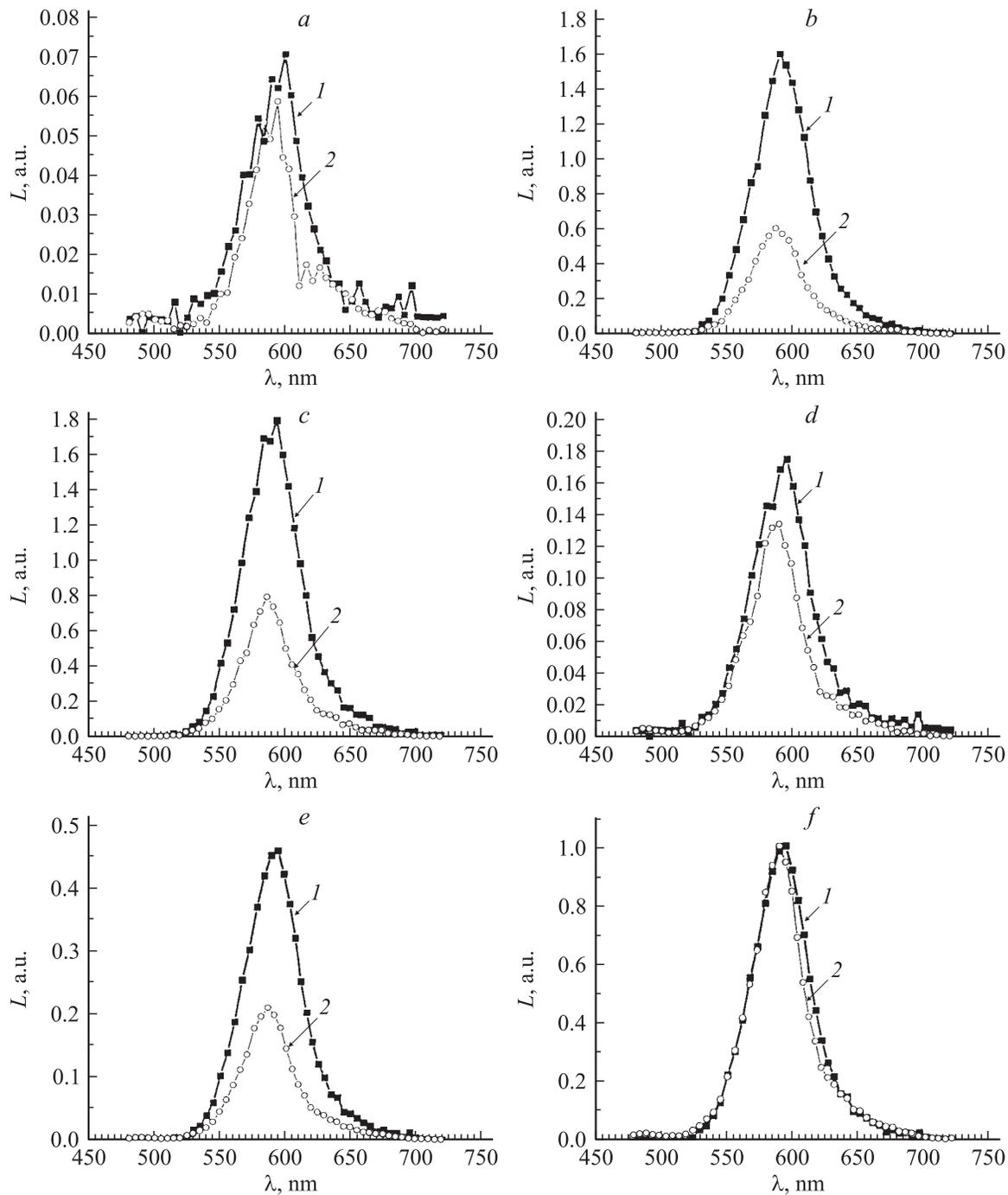


Рис. 3. Спектры электролюминесценции для варианта (+Al): 1 — без ИК подсветки, 2 — с ИК подсветкой. *a–f* — то же, что и на рис. 2.

прианодной области слоя люминофора положительного объемного заряда (ПОЗ); при этом в прикатодной области происходит захват свободных электронов глубокими центрами V_S^{2+} , V_S^+ с энергетическим положением ≈ 1.3 и ≤ 1.9 eV выше потолка валентной зоны соответственно с нейтрализацией ПОЗ, образовавшегося в предыдущем цикле работы ТП ЭЛИ, и формированием отрицательного объемного заряда (ООЗ) (рис. 4, *a–c, e, f*). В паузе между последовательными включениями ТП

ЭЛИ в активный режим происходит нейтрализация данных объемных зарядов, возрастающая с увеличением длительности паузы [2,3]. Засветка ТП ЭЛИ во время паузы фотонами соответствующей энергии в ИК области приводит к образованию дополнительных вакансий серы V_S^+ за счет захвата освобожденных из валентной зоны ИК излучением электронов центрами V_S^{2+} , что вызывает в новом цикле работы ТП ЭЛИ (рис. 4, *e*) уменьшение ПОЗ, поля в прикатодной области и тока

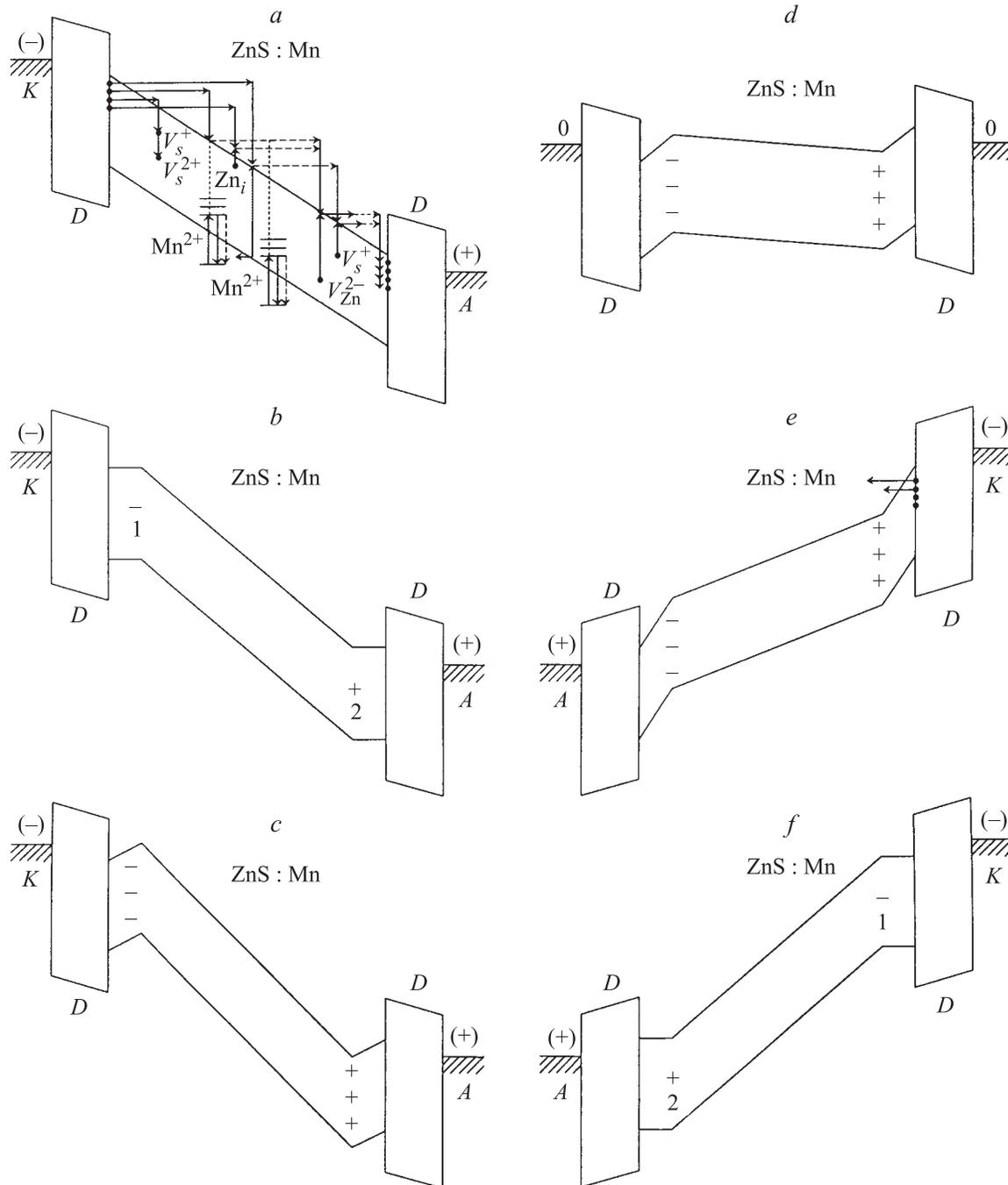


Рис. 4. Процессы, происходящие при возбуждении электролюминесценции в ТП ЭЛИ на основе ZnS:Mn: *a, b, c* — в первый полупериод $T/2$ напряжения возбуждения $V(t)$; *d, e, f* — во второй полупериод; *a, e* — при превышении порогового напряжения; *b* — образование объемных зарядов при $t < T/4$; *c* — $t = T/4$; *d* — $t = T/2$; *f* — образование объемных зарядов при $t < 3T/4$; D — слой диэлектрика, K — катод, A — анод. 1 — отрицательный объемный заряд, 2 — положительный объемный заряд.

туннельной эмиссии (участок I) (рис. 1, *d*); при увеличении напряжения $V(t)$ поля $F_p(t)$ происходит рост токов $I_e(t)$ и $I_p(t)$ (участок I, II) относительно их значений без ИК засветки ТП ЭЛИ (рис. 1, *a, b, d*) за счет ионизации дополнительно образованных вакансий серы V_S^+ в слое люминофора. Разница в значениях $\Delta I_p(t)$ и $\Delta Q_p(t)$ для вариантов ($\pm Al$) обусловлена неоднородным распределением дефектов структуры по тол-

щине слоя люминофора [2,3]. При этом в соответствии с [5,9–11] спектр электролюминесценции ТП ЭЛИ обусловлен внутрицентровым излучением центров Mn^{2+} и образован полосами с максимумами длин волн $\lambda_m = 557, 578, 600, 616, 635\text{--}637$ nm, обусловленными различным расположением ионов Mn^{2+} в реальной кристаллической решетке ZnS и возможным образованием фазы $\alpha\text{-MnS}$ ($\lambda_m = 635$ nm [10,11]). В спектре может присут-

ствовать также полоса с $\lambda_m = 606\text{--}610\text{ nm}$, связанная с комплексными центрами, образованными ионами Mn^{2+} и вакансиями серы V_S [12–14].

Наблюдаемое излучение в области $\sim 530\text{--}540\text{ nm}$ без ИК подсветки (рис. 2, 3) может быть связано с рекомбинационным излучением, возникающим при захвате свободных электронов глубокими центрами, обусловленными двукратно ионизированными вакансиями серы V_S^{2+} с энергией $\sim 1.3\text{ eV}$ выше потолка валентной зоны [5,12,15]. Ее более сильное проявление в варианте (–Al) обусловлено технологией получения слоя ZnS:Mn , при которой, как указывалось, часть слоя ZnS , прилегающая к верхнему электроду, оказывается обедненной серой, что приводит к появлению в равновесных условиях большей концентрации вакансий серы в этой области по сравнению с нижней частью слоя ZnS [2,3]. Ослабление этой полосы на I участке и в полном спектре в варианте (–Al) (рис. 2, a, e, f) после ИК подсветки объясняется уменьшением концентрации центров V_S^{2+} в результате захвата этими центрами электронов, освобожденных из валентной зоны, приводящего к увеличению концентрации центров V_S^+ . Это вызывает усиление полосы рекомбинационного излучения $640\text{--}690\text{ nm}$ на I участке в варианте (–Al) (рис. 2, a, d), обусловленного переходами электронов из зоны проводимости или с относительно мелких донорных уровней, образованных, в частности, центрами Zn_i^0 с энергией $0.1\text{--}0.12\text{ eV}$ от дна зоны проводимости [2,3,12] на уровень, образованный V_S^+ , с энергией $\geq 1.9\text{ eV}$ ниже дна зоны проводимости.

Полоса излучения с $\lambda_m = 490\text{--}495\text{ nm}$ (рис. 2, 3, a, d, e, f) обусловлена, по-видимому, рекомбинационным излучением донорно-акцепторных пар, связанных с вакансиями серы V_S^{2+} . Тушение этой полосы после ИК подсветки на всех спектрах в варианте (–Al) и появление ее на спектрах участков I, IV в варианте (+Al) может быть связано с различным распределением дефектов структуры по толщине слоя люминофора, преобладанием, как ранее указывалось, в верхней части слоя люминофора дефектов типа вакансий серы. После ИК подсветки концентрация вакансий серы V_S^{2+} , а следовательно, и донорно-акцепторных пар падает.

Относительное ослабление изменения указанных выше полос на II, III участках волн яркости (рис. 2, 3) обусловлено существенным возрастанием интенсивности внутрицентрального излучения ионов Mn^{2+} на этих участках.

Увеличение после ИК подсветки основного максимума электролюминесценции на IV участке волны яркости в варианте (–Al) (рис. 2, d–f) и внутреннего квантового выхода $\eta_{\text{int}}(t)$ на этом участке (рис. 1, f) может быть обусловлено резонансным поглощением излучения с $\lambda_m = 530\text{ nm}$ ионами Mn^{2+} [16], находящимися вблизи вакансий серы V_S^{2+} в верхней части слоя люминофора, в условиях уменьшения поля $F_p(t)$ (рис. 1, c) и прекращения ударной ионизации центров Mn^{2+} , что приводит к ослаблению полосы излучения в области $\sim 530\text{ nm}$ на

участке IV волны яркости и дополнительно в полном спектре (рис. 2, d–f).

Смещение длинноволновой стороны спектров электролюминесценции в более коротковолновую область (рис. 2, f, 3, a, d, f) обусловлено, по-видимому, уменьшением концентрации комплексных центров, образованных ионами Mn^{2+} и вакансиями серы и дающими полосу излучения с $\lambda_m = 606\text{--}610\text{ nm}$ [12–14], из-за описанного выше изменения зарядового состояния вакансий серы, а более сильное проявление этого смещения в варианте (+Al) обусловлено, как указывалось, более высокой концентрацией вакансий серы и центров Mn^{2+} у верхнего Al электрода [2,3]. Так как ИК подсветка уменьшает концентрацию центров V_S^{2+} , то указанные комплексные центры образованы, по-видимому, ионами Mn^{2+} именно с вакансиями серы V_S^{2+} .

Отсутствие влияния ИК подсветки на спектры электролюминесценции в непрерывном режиме возбуждения ТП ЭЛИ и во время действия импульсов напряжения возбуждения в режиме однократного запуска обусловлено большим временем, необходимым для образования дополнительных глубоких центров V_S^+ при используемой плотности потока ИК фотонов из-за малой толщины пленки люминофора и малого времени паузы в промежутках между импульсами напряжения возбуждения ($< 10\text{ ms}$) в этих случаях [3].

ИК тушение основного максимума электролюминесценции связано, по-видимому, с перераспределением каналов ударного возбуждения центров свечения Mn^{2+} и глубоких центров, обусловленных вакансиями серы V_S^+ и цинка V_{Zn}^{2-} [4]. В пользу этого свидетельствует уменьшение волны яркости $L_\lambda(t)$ на $\lambda = 585\text{ nm}$ (рис. 1, a, b) и полной волны яркости $\Delta L(t)$ (рис. 1, d) одновременно с увеличением тока $\Delta I_p(t)$ и заряда $\Delta Q_p(t)$ (рис. 1, d, e), сопровождающееся снижением внутреннего квантового выхода $\eta_{\text{int}}(t)$ (рис. 1, f). При этом приращение концентрации центров V_S^+ за счет ИК подсветки, а следовательно, и равновесная концентрация центров $V_S^{2+} - \Delta N_{V_S}$ составляют при приращении заряда на участках I–III $\Delta Q_p = 1.5\text{--}2.1 \cdot 10^{-9}\text{ C}$ (рис. 1, e), толщина слоя ПОЗ $d = 0.2\text{ }\mu\text{m}$, $S_e = 2\text{ mm}^2$, $\Delta N_{V_S} = 2.3\text{--}3.2 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, что соответствует ранее полученным результатам [3]. Поскольку равновесная концентрация вакансий V_S^+ оценивается величиной $N_{V_S} = 3\text{--}4 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ [3], то ИК засветка может приводить к перераспределению процессов ударного возбуждения центров V_S^+ и Mn^{2+} в $1.5\text{--}2.1$ раза в зависимости от вариантов ($\pm\text{Al}$) в пользу центров V_S^+ даже без учета меньшей энергии ионизации их ($\sim 1.9\text{ eV}$) по сравнению с центрами Mn^{2+} ($2.4\text{--}2.5\text{ eV}$) и соответственно без учета увеличенной эффективной толщины слоя люминофора, в которой происходит ионизация центров V_S^+ , по сравнению с центрами Mn^{2+} , а также без учета большего сечения ударного возбуждения центров V_S^+ .

Рассмотрим соотношение концентраций центров V_S^+ и Mn^{2+} более детально. Количество возбужденных ударной ионизацией центров Mn^{2+} , релаксирующих с

испускаем фотонов, в приближении монохроматичности излучения и равномерно излучающей в любом направлении поверхности ТП ЭЛИ за полпериода $T/2$ напряжения $V(t)$ определяется выражением [6]

$$N_r^* = \frac{AL_e T}{2K_0}, \quad (4)$$

где $A = (\pi S_e)/(h\nu f_\lambda)$, $h\nu$ — энергия фотона, f_λ — видность излучения, L_e — средняя яркость свечения ТП ЭЛИ за полпериода $T/2$ напряжения возбуждения $V(t)$, K_0 — коэффициент вывода излучения из ТП ЭЛИ.

При $h\nu = 2.12 \text{ eV}$ ($\lambda_m = 585 \text{ nm}$), $f_\lambda = 510 \text{ lm/W}$, $K_0 = 0.2$, $T = 0.05 \text{ s}$, $S_e = 2 \text{ mm}^2$, измеренном без ИК засветки в непрерывном режиме возбуждения на частоте 20 Hz , при значении $L_e = 5 \text{ cd/m}^2$ получаем $N_r^* = 2.7 \cdot 10^{10}$, что соответствует концентрации центров свечения при эффективной толщине слоя люминофора, в котором происходит ударное возбуждение центров Mn^{2+} , $d_{pe} = 0.3\text{--}0.4 \mu\text{m}$, $N^* = 3.4\text{--}4.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Это значение даже меньше величины суммарной равновесной концентрации центров V_S^+ и V_{Zn}^{2-} , составляющей $\sim 6.2\text{--}7.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [3], ударная ионизация которых приводит к образованию ПОЗ. Указанные значения концентрации ионизированных глубоких центров, образующих ПОЗ, полностью соответствуют ранее определенным значениям: $10^{16}\text{--}10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [17], $4.8\text{--}9.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [18], а также величинам равновесной концентрации центров V_S^+ и V_{Zn}^{2-} в ZnS [15]. Таким образом, увеличение концентрации центров V_S^+ при ИК засветке на $\Delta N_{V_S} = 2.3\text{--}3.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ действительно сильно влияет на перераспределение каналов ударного возбуждения центров свечения и центров, обусловленных собственными дефектами структуры.

Поскольку величина заряда Q_p , протекшего через слой люминофора за полпериода напряжения возбуждения $V(t)$, определенная аналогично [3], составляет $\sim 2.7 \cdot 10^{-8} \text{ C}$, что соответствует количеству носителей заряда (электронов, так как их подвижность в ZnS в 28 раз выше подвижности дырок [3]) $n_p = 17 \cdot 10^{10}$, то это, с одной стороны, свидетельствует о достаточном количестве свободных электронов для ударной ионизации центров свечения Mn^{2+} и центров, обусловленных вакансиями серы и цинка. С другой стороны, внутренний квантовый выход ТП ЭЛИ за полпериода напряжения $V(t)$ в приближении монохроматичности излучения и равномерно излучающей в любом направлении поверхности ТП ЭЛИ определяется, согласно [19], выражением

$$\eta_{\text{int}} = \frac{N_r^*}{n_p}, \quad (5)$$

что при ранее приведенных значениях N_r^* и n_p дает $\eta_{\text{int}} = 0.16$ и свидетельствует о том, что только каждый шестой электрон, прошедший через слой люминофора, вызывает возбуждение центров Mn^{2+} , релаксирующих излучательно. Остальная часть общего количества электронов n_p участвует в ударном возбуждении центров Mn^{2+} , релаксирующих безызлучательно, и ударной

ионизации глубоких центров, обусловленных прежде всего вакансиями серы V_S^+ и цинка V_{Zn}^{2-} . Последнее подтверждается данными [20], свидетельствующими о том, что распределение горячих электронов в ZnS резко спадает при энергиях $\sim 2.64\text{--}2.82 \text{ eV}$ (энергия ионизации $V_{Zn}^{2-} \sim 2.6\text{--}2.8 \text{ eV}$ [3]).

Оценим полное число возбужденных центров Mn^{2+} (N_Σ^*) и вероятность их излучательной релаксации P_r

$$N_\Sigma^* = \frac{N_r^*}{P_r}. \quad (6)$$

Внутренний квантовый выход η_{int} связан с P_r и количеством центров Mn^{2+} , ионизированных одним электроном, прошедшим через слой люминофора N_1 , соотношением

$$\eta_{\text{int}} = N_1 \cdot P_r, \quad (7)$$

где

$$N_1 = d_{pe} \cdot \sigma \cdot N, \quad (8)$$

σ — сечение ударного возбуждения центров Mn^{2+} , $\sigma = 2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ [21], N — их концентрация в слое люминофора; при используемом уровне легирования (0.5% mass.) $N = 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [17].

При $\eta_{\text{int}} = 0.16$, $d_{pe} = 0.3\text{--}0.4 \mu\text{m}$, $N^* = 2.7 \cdot 10^{10}$ из (6)–(8) получаем $N_\Sigma^* = 20\text{--}27 \cdot 10^{10}$, что больше количества электронов, прошедших слой люминофора — $n_p = 17 \cdot 10^{10}$, и свидетельствует о неправомерности использования выражения (8), так как значение N_1 ограничено количеством электронов, эмиттированных с поверхностных состояний катодной границы раздела диэлектрик–люминофор за полпериода напряжения $V(t)$ — n_{p0} , и количеством глубоких центров V_S^+ и V_{Zn}^{2-} — N_V . Тогда, если считать, что в процессе ударной ионизации ионизируются все центры V_S^+ и V_{Zn}^{2-} , в пользу чего свидетельствует вид зависимостей $\Delta I_p(t)$, $\Delta Q_p(t)$ (рис. 1, *d, e*), то общее количество возбужденных центров Mn^{2+} — N_Σ^* не превышает величины

$$N_\Sigma^* \leq n_p - N_V. \quad (9)$$

Учитывая приведенные выше значения n_p , N^* и общее количество центров V_S^+ и V_{Zn}^{2-} , соответствующее равновесной концентрации их в слое люминофора ТП ЭЛИ $6.2\text{--}7.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [3], $N_V = 4.8\text{--}6.4 \cdot 10^{10}$, величина N_Σ^* составит $N_\Sigma^* \leq 10.6\text{--}12.2 \cdot 10^{10}$. В таком случае из (6) значение P_r составляет $P_r \geq 0.22\text{--}0.25$, что близко к оценочной величине $P_r = 0.4$ [21]. Следует отметить, что значения N_Σ^* , N_r^* и η_{int} могут быть в 2–2.5 раза выше только за счет использования возбуждающего напряжения $V(t)$ с более высокой скоростью нарастания напряжения [22] из-за возрастания токов $I_e(t)$, $I_p(t)$ [7,22] и, как следствие, n_{p0} , а также дополнительно в несколько раз больше из-за уменьшения несветящейся прикатодной области слоя люминофора и возрастания d_{pe} в более совершенных структурах ТП ЭЛИ, полученных послойной атомной эпитаксией [21],

вследствие увеличения N_{Σ}^* при той же концентрации центров Mn^{2+} в слое люминофора N .

Учитывая, что ударное возбуждение центров Mn^{2+} не приводит к появлению новых свободных носителей, можно определить коэффициент умножения электронов M в слое ZnS

$$M = \frac{n_p}{n_{p0}}. \quad (10)$$

Так как число ионизаций m , приходящихся на 1 электрон, вышедший из области сильного поля, равно

$$m = 1 - \frac{1}{M}, \quad (11)$$

то общее число ионизаций, сопровождающихся умножением электронов, составит $m \cdot n_p$. С другой стороны, если принять, что умножение электронов осуществляется преимущественно за счет ионизации всех глубоких центров V_S^+ и V_{Zn}^{2-} , количество которых равно N_V , то значения m и M определяются в виде

$$m = \frac{N_V}{n_p}, \quad M = \frac{n_p}{n_p - N_V}. \quad (12)$$

При определенных ранее значениях N_V и n_p получаем $m = 0.28-0.38$, $M = 1.4-1.6$. Такая величина M полностью согласуется с данными [23], где для „тонких“ образцов ТП ЭЛИ ($d_p = 230$ nm), полученных послойной атомной эпитаксией и имеющих минимальную толщину несветящейся прикатодной области, в которой происходит ускорение свободных электронов до энергии ионизации центров Mn^{2+} (~ 20 nm [21]) по сравнению с ТП ЭЛИ, изготовленными по другим технологиям (до 200 nm [21]), определены значения $M = 1.4-1.8$; эти значения несколько меньше величин M , полученных для более толстых образцов ТП ЭЛИ этими же авторами ($M = 2.1-4$), и значений $M = 3.9$, полученных авторами [24].

Определенное выше значение M позволяет найти количество электронов, туннелировавших через барьер на катодной границе раздела диэлектрик–люминофор за полпериода напряжения возбуждения $V(t)$

$$n_{p0} = \frac{n_p}{M} = 10.6-12.1 \cdot 10^{10}. \quad (13)$$

С учетом площади ТП ЭЛИ $S_e = 2$ mm² это соответствует поверхностной плотности состояний, с которых происходит туннелирование электронов $\sim 5.3-6 \cdot 10^{12}$ cm⁻², что согласуется с известными данными [21].

При полученных значениях m и $d_{pe} = 0.3-0.4$ μm оценка скорости ударной ионизации α , проведенная в предположении однородного поля в области ионизации, дает

$$\alpha = \frac{m}{d_{pe}} = 0.7-1.3 \cdot 10^4$$
 cm⁻¹. (14)

Полученные данные позволяют оценить сечение ударного возбуждения σ_{V_S} центров V_S^+ . Считая, что за

полпериода напряжения возбуждения $V(t)$ ионизируются все центры V_S^+ , и учитывая, что при $N_{V_S} < n_{p0}$ количество центров V_S^+ , возбуждаемых одним электроном, прошедшим слой люминофора $N_{V_S}^1$, можно определить по формуле (8), величина σ_{V_S} определится в виде

$$\sigma_{V_S} = \frac{N_{V_S}^1}{d_{pe} N_{V_S}}. \quad (15)$$

При $d_{pe} = 0.3-0.4$ μm, $N_{V_S}^1 \leq 1$, $N_{V_S} = 3-4 \cdot 10^{16}$ cm⁻³ получаем $\sigma_{V_S} \leq 0.6-1.1 \cdot 10^{-12}$ cm², что соответствует центрам притяжения [25] и существенно больше сечения ударного возбуждения нейтральных центров Mn^{2+} ($\sim 2 \cdot 10^{-16}$ cm²).

Полученные данные позволяют также оценить сечение поглощения ИК фотона σ_{ϕ} центром V_S^{2+} (сечение фотогенерации дырок в валентной зоне с центров V_S^{2+}). Согласно [25],

$$\sigma_{\phi} = \frac{\alpha_{\phi}}{\Delta N_{V_S}^{\phi}}, \quad (16)$$

где α_{ϕ} — коэффициент поглощения ИК излучения, $\Delta N_{V_S}^{\phi}$ — концентрация фотогенерированных центров V_S^+ .

При условии пренебрежения отражением ИК излучения и его поглощением в других слоях структуры ТП ЭЛИ и в подложке, а также при экспоненциальном законе поглощения этого излучения в слое люминофора (центрами V_S^{2+}), выражение для α_{ϕ} можно записать в виде

$$\alpha_{\phi} = \frac{1}{d} \ln \frac{n_{\phi 0}}{n_{\phi d}} = \frac{1}{d} \ln \frac{\Phi \cdot T_S}{(\Phi T_S - \Delta N_{V_S}^{\phi} d)}, \quad (17)$$

где d — толщина слоя ПОЗ; $n_{\phi 0} = \Phi S_e T_S$ — количество ИК фотонов, попавших на поверхность ТП ЭЛИ; $n_{\phi d} = \Phi T_S S_e - N_{V_S}^{\phi} S_e d$ — количество ИК фотонов, прошедших слой люминофора без поглощения.

Подставляя в (16), (17) значения $d = 0.2$ μm, $\Phi = 3 \cdot 10^{15}$ mm⁻² · s⁻¹, $T_S = 100$ s, $\Delta N_{V_S}^{\phi} = (2.3-3.2) \times 10^{16}$ cm⁻³, получим $\alpha_{\phi} = (7.5-10.5) \cdot 10^{-4}$ cm⁻¹, $\sigma_{\phi} = 3.3 \cdot 10^{-20}$ cm².

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о том, что наблюдаемое ИК тушение электролюминесценции в ТП ЭЛИ на основе ZnS:Mn обусловлено перераспределением каналов ударного возбуждения центров свечения Mn^{2+} и глубоких центров V_S^+ в запрещенной зоне ZnS:Mn в пользу ударного возбуждения глубоких центров V_S^+ , концентрация которых увеличена ИК подсветкой в паузе между импульсами напряжения возбуждения. Изменение спектров электролюминесценции ТП ЭЛИ подтверждает предложенный ранее механизм влияния ИК подсветки на характеристики ТП ЭЛИ и определенное ранее значение энергетического положения уровней, обусловленных вакансиями серы V_S^{2+} и V_S^+ : 1.3 eV выше потолка валентной зоны и ~ 1.9 eV ниже дна зоны проводимости соответственно. Наблюдаемая полоса излучения с максимумом $\sim 490-495$ nm обусловлена, вероятно, рекомбинационным излучением

донорно-акцепторных пар, связанных с вакансиями серы V_S^{2+} . Из экспериментальных данных оценены значения некоторых параметров глубоких центров, обусловленных собственными дефектами структуры слоя люминофора: сечение ударного возбуждения центров V_S^+ — $\sigma_{V_S} \leq 0.6-1.1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$ и скорость ударной ионизации их $\alpha = 0.7-1.3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, сечение фотовозбуждения центров V_S^{2+} — $\sigma_\phi \approx 3.3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ и коэффициент поглощения ИК излучения $\alpha_\phi = 7.5-10.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, а также значения внутреннего квантового выхода электролюминесценции $\eta_{\text{int}} \sim 0.16$, вероятности излучательной релаксации возбужденных центров Mn^{2+} — $P_r \geq 0.22-0.25$ и коэффициента умножения электронов в слое люминофора $M = 1.4-1.6$. Полученные данные свидетельствуют также о том, что эффективность электролюминесценции ТП ЭЛИ на основе $ZnS:Mn$, вызванной ударным возбуждением центров свечения Mn^{2+} , определяемая внутренним квантовым выходом, может существенно ограничиваться конкурирующим процессом ударного возбуждения глубоких центров, обусловленных собственными дефектами структуры слоя люминофора — вакансиями серы и цинка.

Работа поддержана грантом президента Российской Федерации (№ НШ-1482.2003.8).

Список литературы

- [1] Георгобини А.Н., Пензин Ю.Г. // Люминесценция. 1963. С. 321–326.
- [2] Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю., Рябов Д.В. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 4. С. 14–21.
- [3] Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю., Рябов Д.В. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 90–99.
- [4] Гурин Н.Т., Рябов Д.В. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 9. С. 88–95.
- [5] Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 15. С. 24–32.
- [6] Гурин Н.Т., Сабитов О.Ю., Шляпин А.В. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 48–58.
- [7] Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 74–83.
- [8] Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 100–112.
- [9] Буланый М.Ф., Полежаев Б.А., Прокофьев Т.А. // ФТП. 1998. Т. 32. Вып. 6. С. 673–675.
- [10] Буланый М.Ф., Коваленко А.В., Полежаев Б.А. // Междунар. конф. по люминесценции. Тез. докл. М.: ФИАН, 2001. С. 98.
- [11] Борисенко Н.Д., Буланый М.Ф., Коджесперов Ф.Ф., Полежаев Б.А. // ЖПС. 1991. Т. 55. № 3. С. 452–456.
- [12] Грузинцев А.Н. Сложные центры свечения в сильно легированных примесью сульфидах кадмия, цинка, стронция и кальция. Док. дис. Черноголовка, 1997. 373 с.
- [13] Грузинцев А.Н. // Микроэлектроника. 1999. Т. 28. № 2. С. 126–130.
- [14] Георгобини А.Н., Грузинцев А.Н., Сю Сююнь, Лод Зиндонг // Неорган. матер. 1999. Т. 35. С. 1429–1434.
- [15] Физика соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Под ред. А.Н. Георгобини, М.К. Шейнкмана. М.: Наука, 1986. 320 с.

- [16] Борисенко Н.Д., Буланый М.Ф., Коджесперов Ф.Ф., Полежаев Б.А. // ЖПС. 1990. Т. 52. № 1. С. 36–39.
- [17] Howard W.E., Sahni O., Alt P.M. // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53. N 1. P. 639–647.
- [18] Hitt J.C., Keir P.D., Wager J.F., Sun S.S. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83. N 2. P. 1141–1145.
- [19] Гурин Н.Т. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 5. С. 77–85.
- [20] Keir P.D., Maddix C., Baukov B.A., Wager J.F. et al. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86. N 12. P. 6810–6815.
- [21] Электролюминесцентные источники света / Под ред. И.К. Верещагина. М.: Энергоатомиздат, 1990. 168 с.
- [22] Гурин Н.Т., Сабитов О.Ю. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 2. С. 64–69.
- [23] Shin S., Keir P.D., Wager J.F., Viljanen J. // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78. N 9. P. 5775–5781.
- [24] Zeinert A., Barthou C., Benalloul P., Benoit J. // Semicond. Sci. Technol. 1997. N 12. P. 1479–1486.
- [25] Вавилов В.С. Действие излучений на полупроводники. М.: ГИФМЛ, 1963. 264 с.