

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  $250^\circ\text{C}$  с последующим отжигом при температуре  $250^\circ\text{C}$  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  $I_\lambda$  от времени  $t$  на определенной длине волны  $\lambda$  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  $0.5\text{ nm}$ , линейную дисперсию  $4.8\text{ nm/mm}$  и ширину щели  $3\text{ mm}$  для повышения чувствительности регистрации, и измерялось с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79. Исследуемый диапазон длин волн составлял  $400\text{--}750\text{ nm}$  с шагом  $5\text{ nm}$ . Напряжение возбуждения  $V(t)$ , ток через ТП ЭЛИ  $I_e(t)$ , полная волна яркости  $L(t)$  и волны яркости на определенной длине волны  $\lambda$   $L_\lambda(t)$  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  $\lambda$  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).

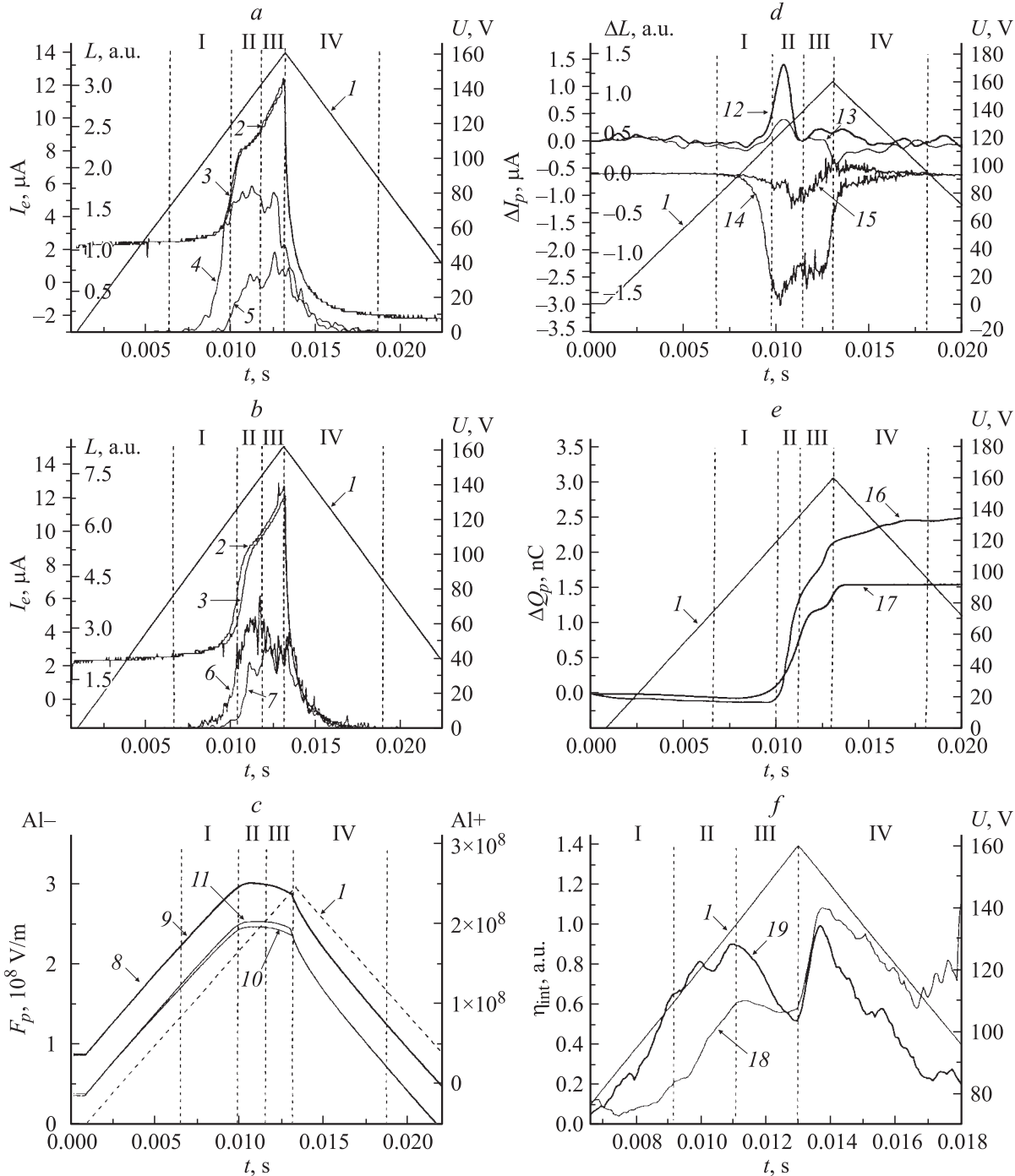
Зависимости  $L_n(\lambda)$  определяли спектр излучения в каждом из участков I—IV. Полный (суммарный) спектр излучения из всех спектральных составляющих  $L_n(\lambda)$  определялся по формуле

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

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.

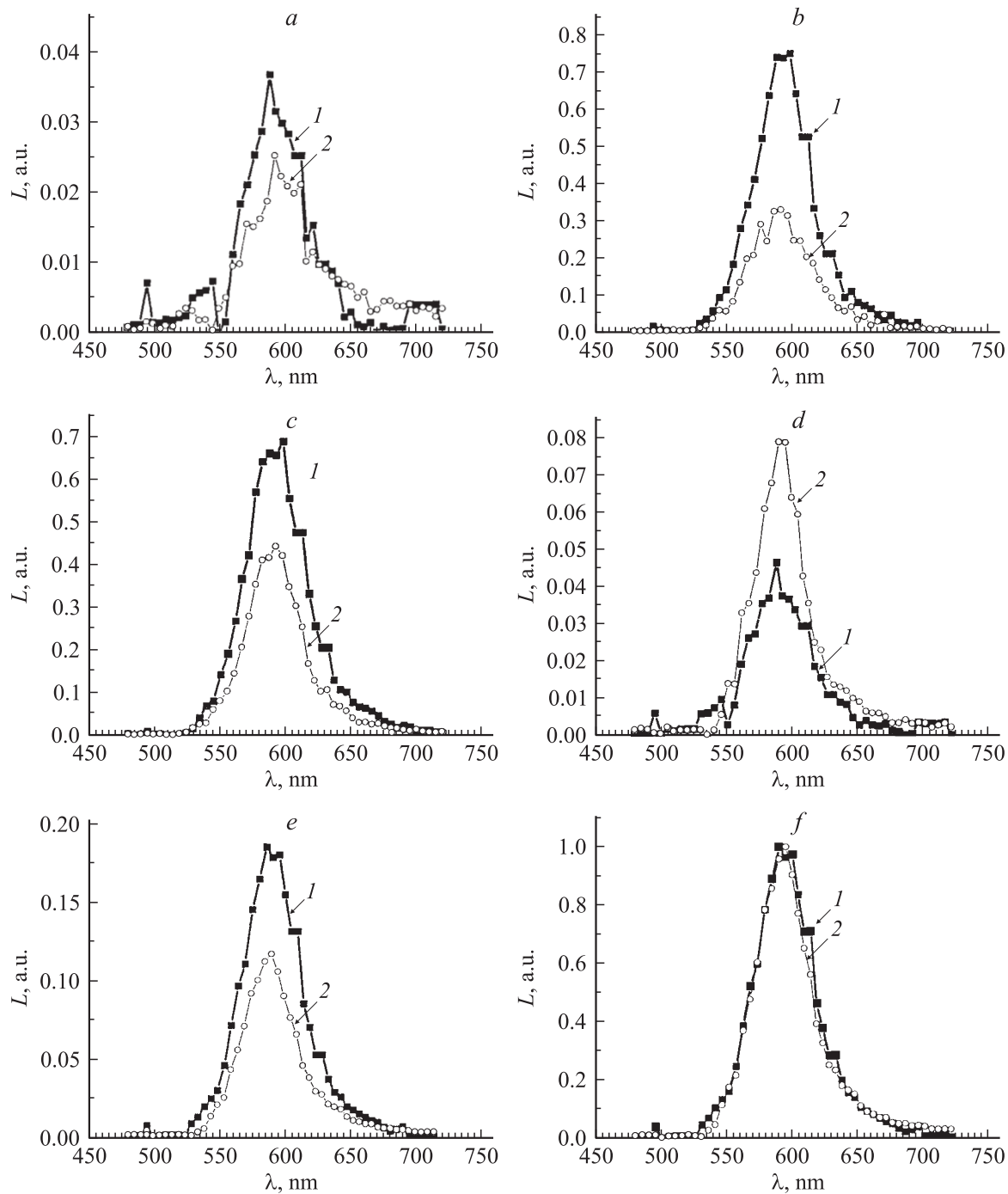
При ИК подсветке во время паузы между импульсами напряжения возбуждения при однократном режиме запуска обнаружены прирост токов  $I_e(t)$  и  $I_p(t)$  —  $\Delta I_p(t)$  (рис. 1, a, b, d), заряда  $\Delta Q_p(t)$  (рис. 1, e) аналогично [3], а также различные изменения волн яркости  $L_\lambda(t)$  (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  $\text{Mn}^{2+}$  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 —  $\Delta I_p$ ; 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  $\sim$  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  $\sim 530$ – $540 \text{ nm}$  и усиление полос в области  $\sim 640$ – $690 \text{ nm}$  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  $\sim 530$ – $540 \text{ nm}$  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



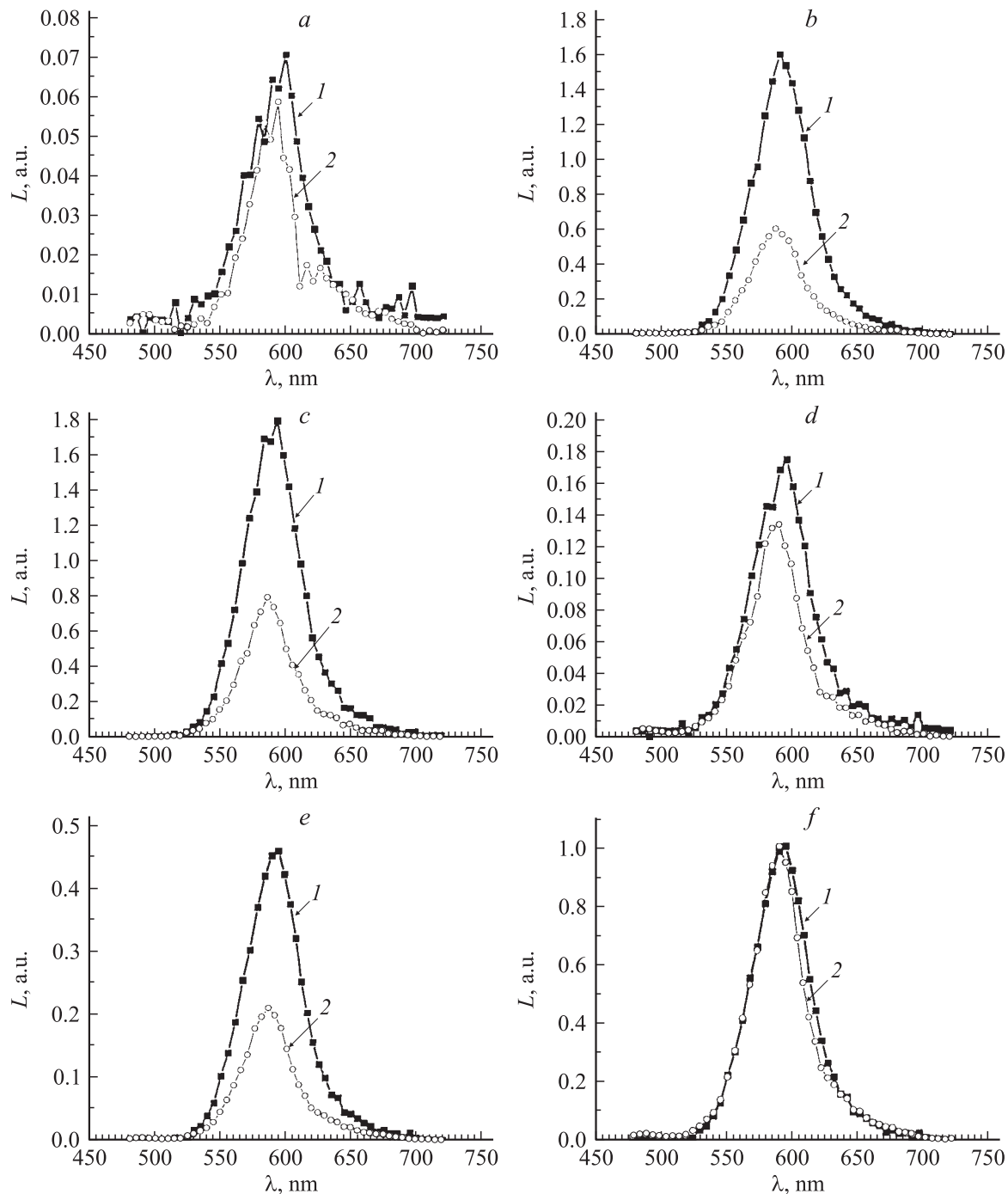
**Рис. 2.** Спектры электролюминесценции для варианта (–Al): 1 — без ИК подсветки, 2 — с ИК подсветкой; *a* — на участке I волны яркости; *b* — на участке II; *c* — на участке III; *d* — на участке IV; *e* — полные спектры электролюминесценции; *f* — нормированные относительно максимума полные спектры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

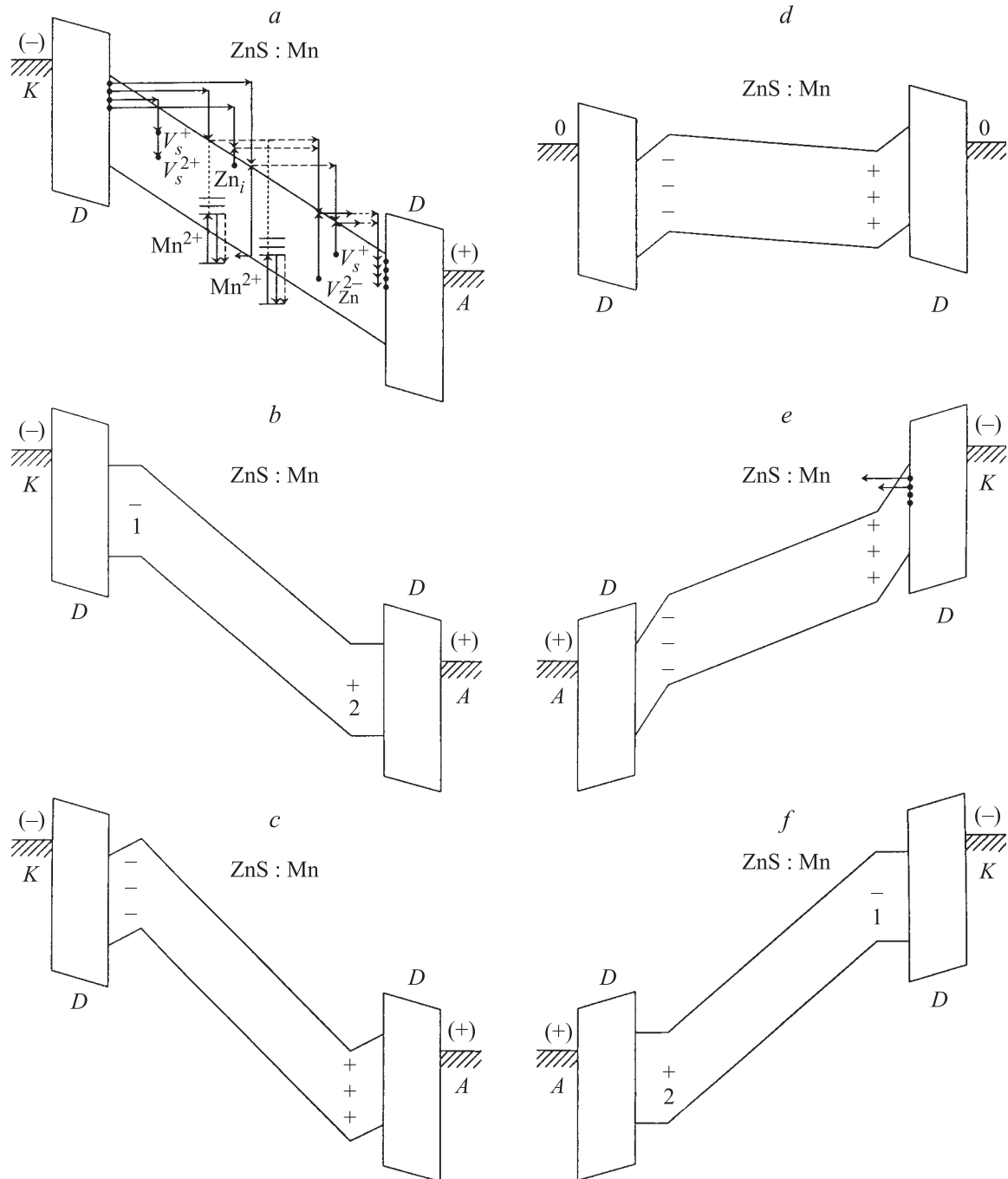
туннельная эмиссия электронов с поверхностных состояний прикатодной границы раздела диэлектрик–люминофор, баллистическое ускорение этих электронов с последующей ударной ионизацией ускоренными электронами мелких донорных уровней, центров свечения — ионов  $Mn^{2+}$ , замещающих ионы цинка в узлах кристаллической 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  $\approx 1.3$  и  $\leq 1.9$  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  $\lambda_m = 557, 578, 600, 616, 635–637$  nm, обусловленными различным расположением ионов  $Mn^{2+}$  в реальной кристаллической решетке ZnS и возможным образованием фазы  $\alpha$ -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  $\text{Mn}^{2+}$  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  $\text{ZnS:Mn}$ , при которой, как указывалось, часть слоя  $\text{ZnS}$ , 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  $\text{ZnS}$  [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  $\text{Zn}_i^0$  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  $\text{Mn}^{2+}$  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  $\text{Mn}^{2+}$  [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  $\text{Mn}^{2+}$ , 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  $\text{Mn}^{2+}$  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  $\text{Mn}^{2+}$  у верхнего Al электрода [2,3]. Так как ИК подсветка уменьшает концентрацию центров  $V_S^{2+}$ , то указанные комплексные центры образованы, по-видимому, ионами  $\text{Mn}^{2+}$  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  $\text{Mn}^{2+}$  и глубоких центров, обусловленных вакансиями серы  $V_S^+$  и цинка  $V_{\text{Zn}}^{2-}$  [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  $\text{Mn}^{2+}$  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  $\text{Mn}^{2+}$  ( $2.4\text{--}2.5\text{ eV}$ ) и соответственно без учета увеличенной эффективной толщины слоя люминофора, в которой происходит ионизация центров  $V_S^+$ , по сравнению с центрами  $\text{Mn}^{2+}$ , а также без учета большего сечения ударного возбуждения центров  $V_S^+$ .

Рассмотрим соотношение концентраций центров  $V_S^+$  и  $\text{Mn}^{2+}$  более детально. Количество возбужденных ударной ионизацией центров  $\text{Mn}^{2+}$ , 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,  $f_\lambda$  — 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  $20 \text{ Hz}$ , 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  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $d_{pe} = 0.3\text{--}0.4 \mu\text{m}$ ,  $N^* = 3.4\text{--}4.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . 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  $\text{Mn}^{2+}$  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  $\text{Mn}^{2+}$ , релаксирующих излучательно. Остальная часть общего количества электронов  $n_p$  участвует в ударном возбуждении центров  $\text{Mn}^{2+}$ , 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  $\text{Mn}^{2+}$  ( $N_\Sigma^*$ ) и вероятность их излучательной релаксации  $P_r$

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

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

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

где

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

$\sigma$  — сечение ударного возбуждения центров  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\sigma = 2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  [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  $\text{Mn}^{2+}$  —  $N_\Sigma^*$  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  $N_\Sigma^*$  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  $N_\Sigma^*$ ,  $N_r^*$  и  $\eta_{\text{int}}$  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  $N_{\Sigma}^*$  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  $Mn^{2+}$  ( $\sim 20$  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  $S_e = 2$  mm<sup>2</sup> это соответствует поверхностной плотности состояний, с которых происходит туннелирование электронов  $\sim 5.3-6 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>, что согласуется с известными данными [21].

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

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

Полученные данные позволяют оценить сечение ударного возбуждения  $\sigma_{V_S}$  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  $\sigma_{V_S}$  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<sup>-3</sup> получаем  $\sigma_{V_S} \leq 0.6-1.1 \cdot 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>, что соответствует центрам притяжения [25] и существенно больше сечения ударного возбуждения нейтральных центров  $Mn^{2+}$  ( $\sim 2 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>).

Полученные данные позволяют также оценить сечение поглощения ИК фотона  $\sigma_{\phi}$  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  $\alpha_{\phi}$  — 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  $\alpha_{\phi}$  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<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup>,  $T_S = 100$  s,  $\Delta N_{V_S}^{\phi} = (2.3-3.2) \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, получим  $\alpha_{\phi} = (7.5-10.5) \cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>,  $\sigma_{\phi} = 3.3 \cdot 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>.

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  $\sim 1.9$  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 // Неорганич. 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.