

06;07

## Инфракрасное тушение электролюминесценции тонкопленочных электролюминесцентных излучателей на основе ZnS:Mn

© Н.Т. Гурин, Д.В. Рябов

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

Поступило в Редакцию 29 октября 2003 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 увеличение интенсивности излучения в полосе  $640\text{--}680\text{ nm}$ , 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  $V_S^+$ .

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 внутрицентральной 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]. В то же время влияние ИК-подсветки на спектры электролюминесценции не исследовано. 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 [4].

В соответствии с изложенным целью работы является исследование изменения спектров электролюминесценции ТП ЭЛИ 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  $\text{SnO}_2$  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  $0.48 \mu\text{m}$ ; Д — диэлектрический слой  $\text{ZrO}_2 \times \text{Y}_2\text{O}_3$  (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.

Экспериментальное исследование волн яркости ТП ЭЛИ — зависимости мгновенной яркости свечения  $L_\lambda$  от времени  $t$  на определенной длине волны  $\lambda$  — проводилось при возбуждении ТП ЭЛИ знакопеременным напряжением треугольной формы. Использовался непрерывный режим возбуждения ТП ЭЛИ 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 полуволны напряжения в первом полупериоде на верхний электрод (варианты (+Al) и (-Al) соответственно). Время между однократными запусками  $T_S$  составляло 1, 50, 100 s. Излучение ТП ЭЛИ, соответствующее первой волне яркости, пропускалось 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 400–750 nm с шагом 5 nm. Зависимости  $V(t)$ ,  $L_\lambda(t)$  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 производились с помощью прикладных программных пакетов Maple V Release 4 Version 4.00b и GRAPHER Version 1.06. 2-D Graphing System.

Спектры излучения  $L_n(\lambda)$  в каждой из четырех выбранных областей волны яркости  $n$  ( $n$ -I, II, III, IV; I — соответствует начальному участку „быстрого“ роста тока через люминофор  $I_p(t)$ ), II, III — области более медленного роста  ${}^3I_p(t)$ , IV — область спада тока  $I_p(t)$  и яркости после достижения максимума импульса напряжения возбуждения) и полные (суммарные) спектры излучения  $L(\lambda)$  определялись аналогично [4].

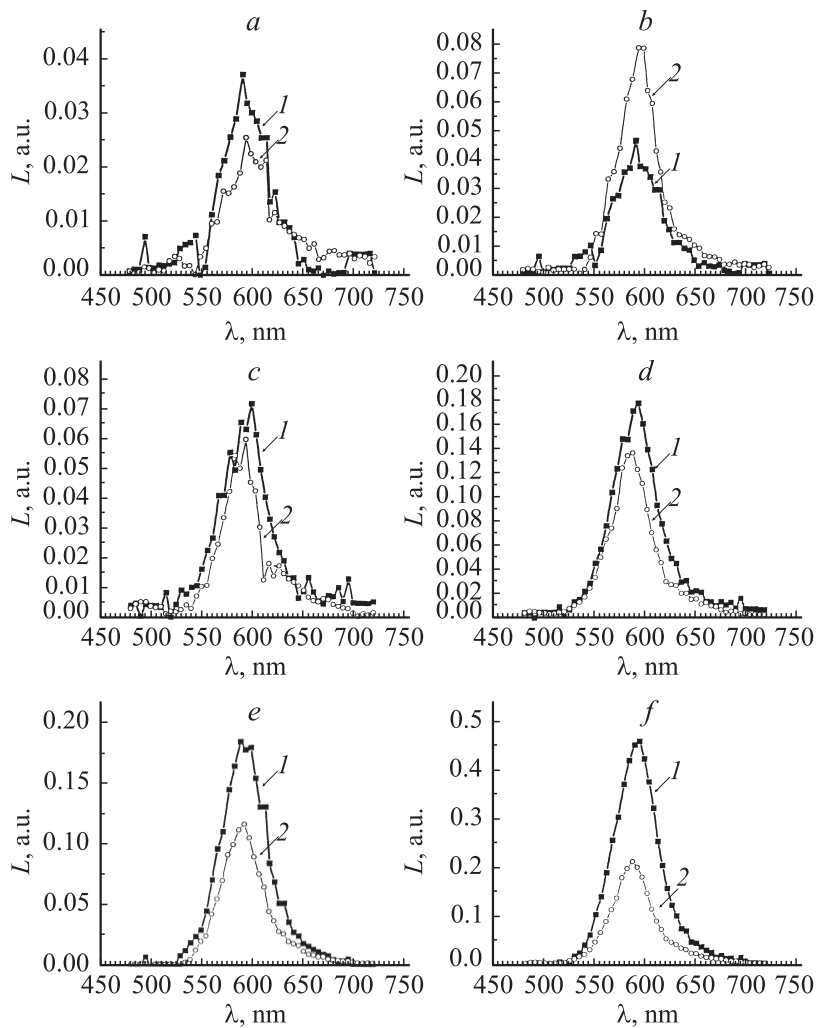
Фотовозбуждение ТП ЭЛИ осуществлялось со стороны подложки в импульсном и непрерывном режимах в ИК-области — двумя излучающими диодами АЛ107Б с длиной волны максимума спектра излучения  $\lambda_m = 950$  nm, полушириной спектра излучения  $\Delta\lambda_{0,5} = 25$  nm, суммарной мощностью  $P \sim 12$  mW, суммарной плотностью потока  $\Phi \sim 3 \cdot 10^{15}$  mm<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup>. Спектры излучения приведены по результатам статистической обработки пяти серий измерений.

Основные результаты исследований сводятся к следующему.

В непрерывном режиме возбуждения ТП ЭЛИ влияния ИК-подсветки на спектр излучения в пределах погрешности измерения не обнаружено. При ИК-подсветке во время действия импульсов напряжения возбуждения в режиме однократного запуска изменений спектра излучения также не обнаружено.

При ИК-подсветке во время паузы между импульсами напряжения возбуждения при однократном режиме запуска обнаружены различные изменения 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 ( $\pm A1$ ):

— уменьшение основного максимума спектра электролюминесценции ( $\sim 585$  nm) на I, II, III участках и полного спектра излучения для варианта ( $-A1$ ) (см. рисунок, *a, e*), а также на участках I, II, III, IV и полного спектра для варианта ( $+A1$ ) (см. рисунок, *c, d, f*) от 1.1 раза до 2.55 раза;



Спектры электролюминесценции ТП ЭЛИ: 1 — без ИК-подсветки, 2 — с ИК-подсветкой; *a, c* — на участке I волны яркости; *b, d* — на участке IV; *e, f* — полные спектры электролюминесценции; *a, b, e* — для варианта (-Al), *c, d, f* — для варианта (+Al).  $T_s = 100$  s.

— увеличение основного максимума спектра излучения в  $\sim 1.7$  раза на IV участке для варианта ( $-Al$ ) (см. рисунок, *b*);

— ослабление полос излучения в области длин волн  $\sim (530-540)$  nm и усиление полос в области  $\sim (640-690)$  nm в спектрах излучения на I и IV участках волн яркости для варианта ( $-Al$ ) (см. рисунок, *a, b*);

— ослабление полосы излучения в спектре в области длин волн  $\sim (530-540)$  nm на участке I волны яркости для варианта ( $+Al$ ) (см. рисунок, *c*);

— ослабление полосы с максимумом  $\sim 495$  nm на участках I–IV и в полном спектре излучения в варианте ( $-Al$ ) (см. рисунок, *a, b, e*).

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 туннельная эмиссия электронов с поверхностных состояний прикатодной границы раздела „диэлектрик–люминофор“, баллистическое ускорение этих электронов с последующей ударной ионизацией ускоренными электронами в прианодной области слоя люминофора наряду с центрами свечения  $Mn^{2+}$  глубоких центров, обусловленных вакансиями цинка  $V_{Zn}$ , серы  $V_S$  с образованием положительного объемного заряда (ПОЗ), а в прикатодной области — захват свободных электронов глубокими центрами  $V_S^{2+}$ ,  $V_S^+$  с энергиями  $\approx 1.3$  eV 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. 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 излучением электронов центрами  $V_S^{2+}$ , что вызывает в новом цикле работы ТП ЭЛИ уменьшение ПОЗ, поля в прикатодной области и тока туннельной эмиссии в варианте ( $-Al$ ), когда концентрация вакансий серы у верхней границы раздела люминофор–диэлектрик больше концентрации вакансий цинка и определяет величину ПОЗ; при увеличении приложенного поля

происходит рост амплитуды тока за счет ионизации дополнительно образованных вакансий серы  $V_S^+$  в слое люминофора [2,3]. При этом в соответствии с [4–7] спектр электролюминесценции ТП ЭЛИ обусловлен внутрицентровым излучением ионов  $Mn^{2+}$  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 [6,7]). В спектре может присутствовать также полоса с  $\lambda_m = 606–610$  nm, связанная с комплексными центрами, образованными ионами  $Mn^{2+}$  и вакансиями серы  $V_S$  [8–10].

Наблюдаемое излучение в области  $\sim 530–540$  nm без ИК-подсветки (см. рисунок, *a, b, c, e*) может быть связано 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 [4,8,11]. Более сильное проявление этой полосы в варианте (–Al) обусловлено технологией получения слоя ZnS:Mn, при которой часть этого слоя, прилегающая к верхнему Al 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 и IV участках волны яркости в варианте (–Al) (см. рисунок, *a, b*) 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 (640–690) nm на I и IV участках в варианте (–Al) (см. рисунок, *a, b*), обусловленного переходами электронов из зоны проводимости или с относительно мелких донорных уровней, на уровень, образованный  $V_S^+$ , с энергией  $\geq 1.9$  eV ниже дна зоны проводимости.

Полоса излучения с  $\lambda_m \approx 495$  nm (см. рисунок, *a, b, e*) 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) 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.

На спектрах излучения участков II, III волн яркости, так же как и на полных спектрах (см. рисунок, *e, f*), изменения указанных выше полос излучения выражены существенно слабее, что обусловлено значительным возрастанием интенсивности основной полосы люминесценции, связанной с внутрицентровым излучением ионов  $Mn^{2+}$ .

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  $V_{Zn}^{2-}$ . Так, согласно [3], приращение концентрации центров  $V_S^+$  за счет ИК-подсветки составляет  $\sim 1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  к равновесной концентрации вакансий  $V_S^+$ , составляющей  $(3-4) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , что уже приводит к перераспределению процессов ударного возбуждения центров  $V_S^+$  и  $Mn^{2+}$  в 1.37–1.5 раза в пользу центров  $V_S^+$  даже без учета меньшей энергии ионизации их ( $\sim 1.9 \text{ eV}$ ) по сравнению с  $Mn^{2+}$  ( $\sim 2.4-2.5 \text{ eV}$ ) и, по-видимому, большего сечения ударного возбуждения  $V_S^+$ . При этом увеличение основного максимума электролюминесценции на IV участке волны яркости в варианте ( $-A1$ ) (см. рисунок, *b*) может быть обусловлено резонансным поглощением излучения с  $\lambda_m = 530 \text{ nm}$  ионами  $Mn^{2+}$  [7,8], находящимися вблизи вакансий серы  $V_S^+$  в верхней части слоя люминофора, что приводит к дополнительному ослаблению полосы излучения в области  $\sim 530 \text{ nm}$  на участке IV волны яркости и росту основного максимума внутрицентрового излучения ионов  $Mn^{2+}$  [7,8] (см. рисунок, *b*).

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 малым временем паузы в промежутках между импульсами напряжения возбуждения ( $< 10 \text{ ms}$ ), недостаточным для образования значимой концентрации дополнительных глубоких центров  $V_S^+$  при используемой плотности потока ИК-фотонов в этих случаях.

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о том, что наблюдаемое ИК-тушение электролюминесценции в ТП ЭЛИ на основе  $ZnS:Mn$  может быть обусловлено перераспределением каналов ударного возбуждения центров свечения  $Mn^{2+}$  и глубоких центров  $V_S^+$  в запрещенной зоне  $ZnS:Mn$  в пользу ударного возбуждения центров  $V_S^+$ , концентрация которых увеличена ИК-подсветкой в паузе между импульсами напряжения возбуждения. Полученные данные подтверждают предложенный ранее механизм влияния ИК-подсветки на характеристики ТП ЭЛИ и определенное ранее значение энергетического положения

центров, обусловленных вакансиями серы  $V_S^{2+}$  — 1.3 eV выше потолка валентной зоны [2,3,11], и уточняют энергетическое положение центров, обусловленных  $V_S^+$   $\sim$  1.9 eV ниже дна зоны проводимости. Наблюдаемая полоса излучения с максимумом  $\sim$  495 nm может быть вызвана рекомбинационным излучением донорно-акцепторных пар, связанных с вакансиями серы  $V_S^{2+}$ .

Работа выполнена при поддержке гранта президента Российской Федерации НШ–1482.2003.8.

## Список литературы

- [1] Георгобидани 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. В. 4. С. 14–21.
- [3] Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю., Рябов Д.В. // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 4. С. 90–99.
- [4] Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 15. С. 24–32.
- [5] Буланый М.Ф., Полежаев Б.А., Прокофьев Т.А. // ФТП. 1998. Т. 32. В. 6. С. 673–675.
- [6] Буланый М.Ф., Коваленко А.В., Полежаев Б.А. // Междун. конф. по люминесценции. Москва, 17–19 октября 2001 г. Тез. докл. М.: ФИАН, 2001. С. 98.
- [7] Борисенко Н.Д., Буланый М.Ф., Коджесперов Ф.Ф., Полежаев Б.А. // ЖПС. 1991. Т. 55. № 3. С. 452–456.
- [8] Грузинцев А.Н. Сложные центры свечения в сильно легированных примесями сульфидах кадмия, цинка, стронция и кальция. Докт. дис. Черноголовка, 1997. 373 с.
- [9] Грузинцев А.Н. // Микроэлектроника. 1999. Т. 28. № 2. С. 126–130.
- [10] Георгобидани А.Н., Грузинцев А.Н., Сю Сююнь, Лод Зиндонг // Неорган. матер. 1999. Т. 35. С. 1429–1434.
- [11] Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$  / Под ред. А.Н. Георгобидани, М.К. Шейнкмана. М.: Наука. Гл. ред. физ.-матлит., 1986. 320 с.