

07
Фотостимулированная электролюминесценция тонкопленочных структур ZnS:Mn

© М.В. Меш,¹ М.Е. Компан,² В.А. Вербо,¹ Д.Ю. Волков,¹ Д.С. Колоколов¹

¹ Специальное конструкторско-технологическое бюро Кольцова, 198097 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия
 e-mail: mesh@koltsov-kb.ru

Поступило в Редакцию 4 марта 2023 г.
 В окончательной редакции 22 июля 2023 г.
 Принято к публикации 27 июля 2023 г.

Исследована фотостимулированная электролюминесценция тонкопленочных структур ZnS:Mn. Люминесцирующие структуры — тонкие пленки ZnS:Mn, изолированные слоями Al₂O₃, были получены методом атомного наплавления. Внешняя стимулирующая подсветка осуществлялась светом твердотельного лазера с длиной волны 405 nm. Были обнаружены два типа фотостимуляции — добавочная интенсивность, предположительно вызванная появлением носителей, возбужденных подсветкой, и долговременная, природа которой требует дополнительного изучения.

Ключевые слова: электролюминесцентный индикатор, сульфид цинка, фотостимуляция электролюминесценции, атомно-слоевое осаждение.

DOI: 10.21883/0000000000

Введение

Тонкопленочные электролюминесцентные структуры (англ. — TFEL — thin film electroluminescence) на базе полупроводников A^{IV}B^{VI} используются в качестве электролюминесцентных дисплеев. В настоящее время TFEL-дисплеи уступают по распространенности LCD- и OLED-устройствам, но они остаются конкурентоспособными за счет высокой надежности и широкого диапазона рабочих температур. Детальное описание TFEL-дисплеев можно найти в монографии [1] и в более позднем обзоре [2]. Существует значительный массив исследований (и соответствующих публикаций), посвященных исследованию аналогичных процессов в монокристаллах. В качестве примера приведем работы [3,4].

На сегодняшний день выработался оптимизированный вариант структуры подобных устройств (рис. 1): основной светоизлучающий слой представляет собой тонкую пленку широкозонного полупроводника, допированного люминесцирующими центрами. В нашем случае, а также в работах многих других авторов, это слой сульфида цинка, легированного ионами марганца. Этот активный слой покрыт с обеих сторон слоями изолятора, поверх которых нанесены электроды. Для того чтобы обеспечить выход света, один электродов делается прозрачным (чаще всего — ITO), второй, фоновый электрод — как правило, металлический.

Желто-оранжевое свечение дисплея обеспечивается люминесценцией Mn²⁺ ионов [5]. Полоса в спектре соответствует внутриионному переходу ⁴T₁ → ⁶A₁ в 3d⁵ оболочке иона марганца [6,7]. Возбуждение электролюминесценции таких структур осуществляется приложе-

нием внешнего переменного напряжения. По существующим представлениям основной механизм возбуждения следующий: люминесцирующие центры возбуждаются при столкновениях с горячими электронами. Свободные электроны, необходимые для такого процесса, исходно отсутствуют в слое широкозонного полупроводника. В данной структуре электроны высвобождаются с интерфейсных уровней на границе полупроводник/изолятор внешним переменным электрическим полем, приложенным к активному слою через изолирующие слои [1,2]. Таким образом, внешнее поле играет двойную роль — оно обеспечивает и появление свободных носителей, и ускорение их для достижения необходимой энергии. Дрейфуя под действием поля сквозь слой ZnS, электро-

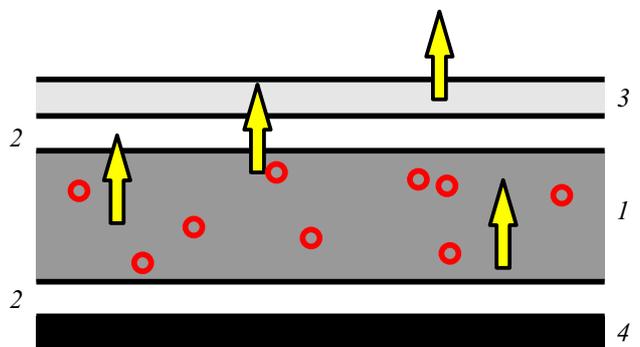


Рис. 1. Структура тонкопленочного электролюминесцентного индикатора (не в масштабе): 1 — активный слой (типично — ZnS:Mn), 2 — слои изоляторов (типично — Al₂O₃), 3 — прозрачный электрод (ITO), 4 — металлический электрод.

ны при достаточной энергии возбуждают соударением люминесценцию ионов Mn^{2+} , затем дрейфуют к противоположной границе полупроводник/изолятор и скапливаются на ней. В течение следующего полупериода внешнего переменного напряжения процесс повторяется в обратном направлении [1]. Таким образом, структура излучает свет в обоих полупериодах приложенного переменного напряжения. Такая архитектура прибора — со слоями изолятора и возбуждением переменным током — предотвращает токовые нестабильности и последующий электрический пробой структуры.

1. Измерительная техника и исследованные образцы

Сигнал люминесценции регистрировался фотоумножителем и выделялся селективным вольтметром на удвоенной частоте приложенного напряжения (250 Hz).

В настоящей работе исследовались функционирующие TFEL-структур, изготовленных методом атомно-слоевого осаждения (ALD) [8–10]. Применение метода атомного наплаивания позволило получить более детальные и воспроизводимые данные за счет получения надежно контролируемых структур.

Образцы представляли собой квадратные в плане пленки с размерами 60×60 nm, выращенные на стеклянных подложках. Нижний (непрозрачный) электрод толщиной 150 nm напылялся из молибденовой мишени на установке IZOVAC Astra-S. Верхний электрод из ITO ($10 \Omega/\text{sq}$ толщиной 200 nm) напылялся через маску с квадратными „окнами“ и 18×18 nm с отдельными токоподводами, так что на подложке создавалось четыре независимых образца. Слои изолятора и активный слой наносились методом атомного наплаивания на установке PICOSUM P300B ADV.

Осаждение оксида алюминия проводилось путем чередующихся напусков реагентов (ТМА (триметилалюминий) + H_2O). Время напуска составляло 0.1 s, время продувки составляло 3 s для ТМА и 5 s для воды. В качестве газа-носителя использовался азот ОСЧ. Температура в камере составляла 300°C , давление — 10 GPa. Толщина каждого слоя изолятора составляла 300 nm. Такая толщина слоя являлась компромиссной между требованиями отсутствия пробоя этих слоев и тем, чтобы возможно большая доля внешнего переменного напряжения была приложена к активному слою.

Активный слой (ZnS:Mn) толщиной 300 nm наносился последовательными циклами обработки подложки парами диэтилцинка DEZ (время напуска 0.1 s, откачки — 3 s) и сероводорода (0.1 и 5 s соответственно). Температура и давления такие же, как для процесса нанесения оксида алюминия. Легирование осуществлялось периодическими циклами напуска бис(этилциклопентадиенил)а марганца (II) ($[EtCp]_2Mn$) (наибольшая яркость люминесценции достигалась при соотношении циклов DEZ и ($[EtCp]_2Mn$ 120 к 1) Также

после нанесения слоя ZnS применялся дополнительный отжиг продолжительностью 1 h при 500°C для увеличения яркости.

Качество полученных слоев контролировалось различными методами. Присутствие кристаллической фазы ZnS в светоизлучающем слое было показано методом неупругого (рамановского) рассеяния света. Для рамановских измерений использовался модульный спектрометр HORIBA-JOBIN-YVON с лазером возбуждения с длиной волны 632.81 nm. В нашем случае основная трудность измерений заключалась в малой толщине слоя ZnS и также в дополнительных аморфных слоях изолятора (рис. 1). На полученных спектрах ясно различима линия кубической модификации ZnS (344.8 cm^{-1} [11,12]). Ширина линии (FWHM) составляла около 10 cm^{-1} , что свидетельствует о высоком качестве кристаллической фазы. В спектрах рассеянного света присутствовал значительный бесструктурный фон, что может быть связано с наличием также и аморфной фазы в активном слое или с рассеянием в других слоях структуры.

2. Полученные результаты

Общий вид зависимости интенсивности электролюминесценции от приложенного напряжения для подобных структур известен [1,2]. При изучении данной зависимости нами были отмечены особенности, ранее не публиковавшиеся другими авторами.

Как уже отмечалось, возбуждение люминесценции ионов марганца обусловлено соударением ионов с горячими электронами, инжектированными полем с интерфейсных состояний на границе слоев полупроводника и изолятора. Соответственно ниже определенного значения напряжения (80–150 V — в зависимости от толщины и типа активного материала) активный слой не излучает. После того, как напряжение превысит пороговое значение, поле высвобождает носители заряда и ускоряет их до достижения энергии, достаточной для возбуждения ионов Mn^{2+} . Наглядное выделение отдельных процессов затруднено неизбежной неоднородностью материала на микроуровне, размывающей возможные особенности на измеряемых характеристиках.

В нашем случае, благодаря применению ALD-технологии, высокому качеству получаемых образцов оказалось возможным разделить двух упомянутых процессов.

Рис. 2 демонстрирует зависимости интенсивности от напряжения для изученной TFEL-структуры в области напряжений, соответствующей появлению и возрастанию люминесценции (80–125 V). Появление насыщения выше 120–125 V — это хорошо известное явление иной природы [13], которое не рассматривается в настоящей работе

Новый экспериментальный факт — появившаяся возможность выделить на зависимости интенсивности свечения от приложенного напряжения два участка, близ-

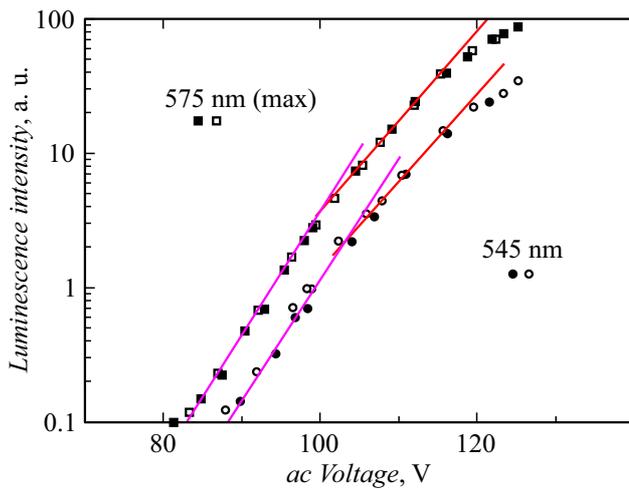


Рис. 2. Зависимость интенсивности электролюминесценции от приложенного напряжения (эффективные значения). Верхние кривые — регистрация в максимуме полосы (575 nm), нижние — на длине волны 545 nm. Увеличению напряжения соответствуют светлые значки, результаты при уменьшении напряжения показаны темными значками.

ких к линейным зависимостям. Переход от одной зависимости к другой происходит около 100–110 V (величина также зависит от толщины образца). Можно заметить, что линейные участки для двух длин волн в спектре свечения структуры практически параллельны — как для участка 90–110 V, так и для участка 110–120 V. По нашему мнению, такой параллелизм свидетельствует о том, что влияние величины напряжения относится к возбуждению люминесценции, а собственно полоса в спектре остается без изменения. Вычисленное по экспериментальным данным напряжение активации для участка 80–110 V составляет 5.2 V, для участка 110–120 V — 6.4 V. Следует помнить, что эта величина напряжения рассчитана для интегральной интенсивности и не является действительной микроскопической энергией процесса активации. Так как зависимость интенсивности свечения от напряжения обусловлена процессом активации Mn^{2+} ионов, естественно предположить, что на участке напряжений 80–110 V преимущественно высвобождает носители, а на участке 110–120 V происходит их разгон до необходимых энергий.

Для проверки выдвинутого положения зависимости интенсивности от напряжения были зарегистрированы при добавочной внешней подсветке. Предполагалось, что добавочная генерация носителей за счет внешней подсветки увеличит интенсивность люминесценции и изменит характеристики участка, отвечающего за активацию носителей.

Для дополнительной подсветки использовался лазер с длиной волны 405 nm (3.06 eV), который не мог привести к межзонному поглощению в сульфиде цинка ($E_g = 3.7$ eV при 300 K [14]), или к поглощению в ионах Mn^{2+} [15] и непосредственно вызвать люминес-

ценцию, но мог испытывать поглощение и обеспечивать высвобождение носителей с дефектных уровней в запрещенной зоне активного слоя исследовавшейся структуры. Кроме того, чтобы выделить только сигнал электролюминесценции, дополнительная подсветка была постоянной, а сигнал электролюминесценции регистрировался на второй гармонике приложенного поля — как в остальных экспериментах по электролюминесценции.

Как и ожидалось, дополнительная подсветка заметно увеличивала интенсивность люминесценции (рис. 3).

Спектральное распределение дополнительной интенсивности по контуру полосы показано на рис. 4. На ри-

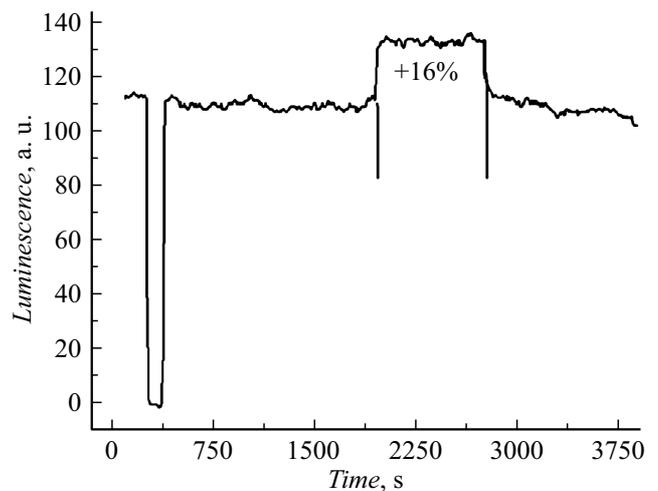


Рис. 3. Увеличение интенсивности электролюминесценции ZnS:Mn-дисплея при дополнительной подсветке светом с длиной волны 405 nm (в интервале 2000–3000 s). Провал в левой части графика показывает уровень сигнала при полностью перекрытом излучением образца, это позволяет оценить относительное увеличение электролюминесценции при фотостимулировании.

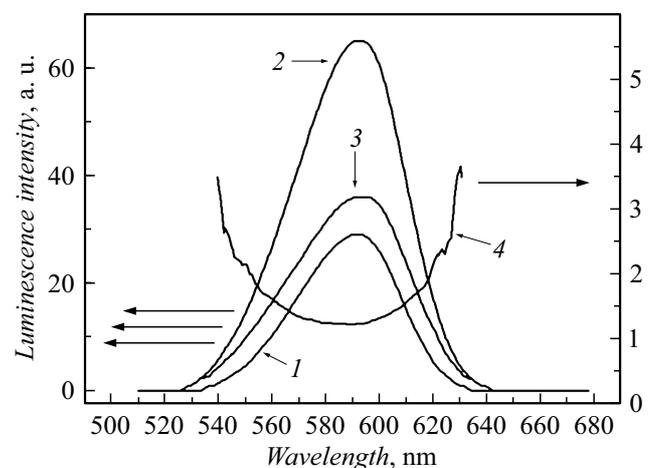


Рис. 4. Спектры электролюминесценции: 1 — без дополнительной подсветки; 2 — с дополнительной подсветкой; 3 — разность кривых 1 и 2. Кривая 4 — спектральная зависимость относительного увеличения интенсивности.

сунке представлен спектр полосы электролюминесценции и аналогичные спектры в режиме с подсветкой. Кривая 3 — разность спектров 1 и 2 — т. е. дополнительная интенсивность. Относительная величина добавочной люминесценции по отношению интенсивности основной полосы показана кривой 4 (с масштаб по правой оси).

Обе зависимости — спектры электро- и комбинированной люминесценции — приблизительно подобны, максимумы полос приходятся на одну и ту же длину волны для обеих зависимостей. Заметим, что вычисленное относительное увеличение интенсивности свечения η (кривая 4 на рис. 4) $\eta = (L_{ph-el} - L_{el})/L_{el}$ имеет четко выраженный минимум в области максимума полосы. Этот факт будет обсужден позднее.

Влияние внешней подсветки показано на рис. 5. Можно видеть, что внешняя засветка изменяет начальную часть зависимости с малой интенсивностью и сдвигает пороговое напряжение к меньшим значениям (переход от кривых 1 к кривым 2 и 3). Это особенно заметно на кривой 3. Регистрируемый уровень свечения начинается существенно ниже (до 30 В) по напряжениям, и следы излома на зависимости интенсивности электролюминесценции от напряжения в этом случае отсутствуют. Такой эксперимент подтверждает первоначально выдвинутое предположение о природе наблюдавшегося излома характеристики.

В ходе экспериментов с внешней подсветкой было обнаружено, что действие дополнительного освещения люминесцирующей структуры не ограничивается генерацией добавочных носителей и следующим из-за этого изменением зависимости интенсивности от амплитуды приложенного переменного напряжения. Был обнаружен эффект долговременного увеличения интенсивности люминесценции в областях, испытавших дополнительную внешнюю засветку.

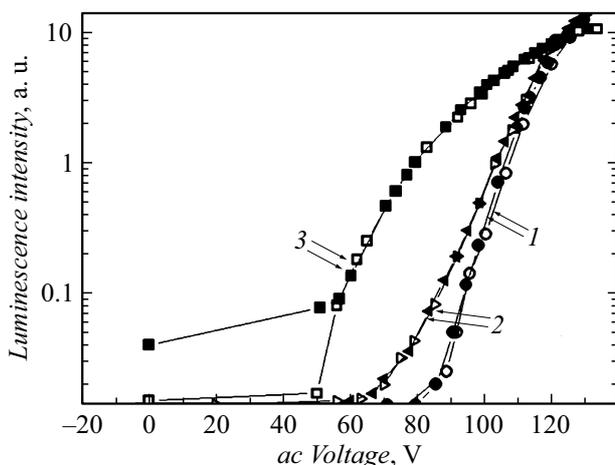


Рис. 5. Зависимости интенсивности электролюминесценции от напряжения при различных уровнях засветки. Светлые значки — при увеличении напряжения, темные — при уменьшении напряжения. Кривые 1 — без подсветки, кривые 3 — подсветка на уровне 50 W/cm^2 , кривые 2 — промежуточный уровень подсветки 10 W/cm^2 .

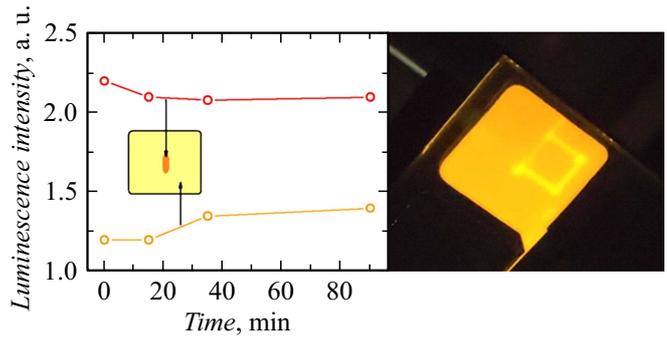


Рис. 6. Проявление длительного увеличения интенсивности электролюминесценции в результате дополнительной засветки. Справа — свечение дисплея, на котором внешней подсветкой был „нарисован“ прямоугольник. Слева — две зависимости интенсивности электролюминесценции от времени: для периферийной части дисплея и для области засветки.

Интенсивность добавочной электролюминесценции зависела от режима работы люминесцентной структуры. При большей яркости последнего (большие приложенные напряжения) дополнительная яркость была едва различима, а при малых и средних напряжениях дополнительная интенсивность достигала 100% и более. Из графика на рис. 6 также видно, что в течение эксперимента (90 min) разность интенсивностей свечения из прежде подсвеченной области и области, не подвергавшейся засветке, почти не менялась. В некоторых экспериментах такие пятна с добавленной интенсивностью наблюдались в течение нескольких дней после дополнительной засветки.

3. Обсуждение результатов

Совместное действие электрического поля и засветки на люминесценцию известно, см., например, работы [16,17]. В [16] исследования проводились на монокристаллах с малой концентрацией примеси. Основное внимание уделялось процессам конкуренции между основной полосой люминесценции ионов Mn^{2+} и полосами с меньшей длиной световой волны. Это отличается от содержания настоящей работы.

Прежде всего, необходимо указать, что в настоящей работе было выделено существование двух механизмов увеличения электролюминесценции за счет внешней засветки: относительно быстрого (рис. 3) и относительно медленного (рис. 6).

Авторы полагают, что механизм „быстрого“ эффекта в основном понятен. Внешнее освещение рождает дополнительные носители, которые участвуют в активации ионов Mn^{2+} , и тем самым приводит к увеличению интенсивности электролюминесценции. Это соответствует изменениям в нижней части зависимостей интенсивности электролюминесценции от приложенного напряжения (рис. 3). Тем самым это позволяет указать на область

напряжений, которая соответствует процессу активации носителей. Размывание порога между линейными участками и заметное уменьшение порогового напряжения при засветке представляются надежными аргументами в пользу предложенного механизма.

Эффект, аналогичный „быстрому“ увеличению эффективности люминесценции, был опубликован ранее в работе [17]. В указанной работе был зафиксирован факт наблюдения увеличения интенсивности в полосе свечения ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в $3d^5$ оболочке иона Mn^{2+} . Однако в работе [17] не проводилось сравнение зависимостей интенсивности свечения от напряжения в условиях дополнительной подсветки и без нее; не рассматривалось разделение на быструю и медленную компоненту. Общий вывод работы [17] о рождении светом дополнительных носителей заряда совпадает с одним из выводов настоящей работы.

В настоящей работе также был зафиксирован эффект длительного последствия дополнительного освещения. Представленные на рис. 6 иллюстрации представляются достаточно убедительными. Однако природа этого эффекта требует дополнительных исследований.

Прежде всего, следует отметить, что эффект не вызван непосредственно дополнительным нагревом активного слоя. Это ясно следует из длительного (до нескольких дней) проявления эффекта усиления электролюминесценции после внешней засветки. Тем не менее, нельзя исключать, что засветка и вызванный ей нагрев могли вызвать структурные изменения в активном слое (рекристаллизацию или, наоборот, аморфизацию), однако учитывая, что дополнительная яркость в соответствующих местах пропадает со временем, представляется, что причиной дополнительной яркости являются какие-то глубокие центры, возникающие при дополнительной подсветке. На основании имеющихся данных детализировать механизм влияния этих дополнительных центров пока невозможно.

Сравнение спектров электролюминесценции и фотостимулированной электролюминесценции (рис. 4) также оставляет вопросы. Простое увеличение количества фотостимулированных свободных электронов должно вести к пропорциональному увеличению интенсивности во всей спектральной полосе. Преимущественное увеличение свечения на краях полосы также нуждается в объяснении.

Заметим, что дополнительное освещение на длине волны 405 nm должно, кроме генерации свободных электронов, создавать другие заряженные носители — дырки. Как можно предположить, свет лазера (405 nm) может активировать носители не только с интерфейсных уровней, но и с „хвостов“ плотности состояний в объеме активного материала. Концентрация ионов Mn^{2+} в образце велика, порядка 1–2%, что соответствует замещению каждого пятого соседа-катиона в решетке ZnS. В свою очередь, марганец имеет другие валентные состояния, не только Mn^{2+} , например, Mn^{3+} [15]. Поэтому даже при малой подвижности дырок вероятен захват дырок

на Mn^{2+} . При последующей рекомбинации электрона на таком центре ион Mn^{2+} с большой вероятностью окажется в возбужденном состоянии и способен люминесцировать. Возможно, такой процесс будет иметь другую эффективность возбуждения по сравнению с основным.

Можно также предположить, что описанный механизм возбуждения люминесценции не должен зависеть от внешнего поля, и тем самым соответствующая часть люминесценции не должна детектироваться на удвоенной частоте поля. Однако такое соображение не учитывало бы то, что электроны для возбуждения ионов марганца в любом случае должны получать энергию от приложенного поля.

Выводы

Эксперименты с фотостимулированной электролюминесценцией позволили лучше понять процессы в светоизлучающей структуре. Показано, что внешняя подсветка фотонами с энергией меньше ширины запрещенной зоны активного материала ведет к двум эффектам:

- 1) относительно быстрому возрастанию люминесценции благодаря появлению дополнительных носителей, что изменяет характер зависимости;
- 2) долговременной „памяти“ — длительному увеличению интенсивности после прекращения засветки.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y.A. Ono. *Electroluminescent Displays* (World Scientific, Singapore, 1995)
- [2] A.N. Krasnov. *Displays*, **24** (2), 73 (2003). DOI: 10.1016/S0141-9382(03)00015-5
- [3] А.Н. Георгобини, П.А. Пипинис. *Туннельные явления в люминесценции полупроводников* (Мир, М., 1994)
- [4] M.F. Bulaniy, A.V. Kovalenko, B.A. Polezhaev. *Inorganic Mater.*, **39** (3), 222 (2003).
- [5] L. Brus. *J. Quantum Electron.*, **22** (9), 1909 (1986). DOI: 10.1109/JQE.1986.1073184
- [6] K. Sookal, B.S. Cullum, S.M. Angel, C.J. Murphy. *J. Phys. Chem.*, **100** (11), 4551 (1996). DOI: 10.1021/jp952377a
- [7] A.A. Bol, A. Meijerink. *Phys. Rev. B.*, **58**, 15997 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.58.R15997
- [8] С.И. Кольцов. *ЖПХ*, **38**, 1384 (1965).
- [9] R.L. Puurunen. *J. Appl. Phys.*, **97**, 121301 (2005). DOI: 10.1063/1.1940727
- [10] A.A. Malygin. *J. Ind. Eng. Chem.*, **12** (1), 1 (2006).
- [11] S.R. Shalana, V.P. Mahadevan Pillai. *Appl. Surf. Sci.*, **440**, 1181 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.286
- [12] Y.C. Cheng, C.Q. Jin, F. Gao, X.L. Wu, W. Zhong, S.H. Li, P.K. Chu. *J. Appl. Phys.*, **106**, 123505 (2009). DOI: 10.1063/1.3270401

- [13] Y.A. Ono, H. Kawakami, M. Fuyama, K. Onisawa. Jpn. J. Appl. Phys., **26**, 1482 (1987).
- [14] Б.А. Аронзон, С.Д. Лазарев, Е.З. Мейлихов. *Физические свойства полупроводниковых материалов* (ИАЭ, М., 1973), т. 1.
- [15] C.L. Ballhausen. *Introduction to ligand field theory* (McGraw-Hill, NY., 1962). [К. Бальхаузен. *Введение в теорию поля лигандов* (Мир, М., 1964)]
- [16] M.F. Bulanyi, Yu.A. Gulevskii, B.A. Polezhaev. Inorganic Mater., **35** (10), 997 (2000).
- [17] Я.Ф. Кононец. Письма в ЖТФ, **24** (4), 1 (1998).