

06;07

## **Влияние фотовозбуждения на электрические характеристики тонкопленочных электролюминесцентных излучателей на основе ZnS:Mn**

© Н.Т. Гурин, А.В. Шляпин, О.Ю. Сабитов, Д.В. Рябов

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

Поступило в Редакцию 29 июля 2002 г.

Обнаружены существенные отличия кинетики тока, протекающего через тонкопленочный электролюминесцентный излучатель, и вида вольт-амперных характеристик излучателей при импульсном фотовозбуждении в синей, красной и инфракрасной областях спектра. Полученные результаты свидетельствуют о перезарядке в процессе работы излучателей глубоких центров, обусловленных вакансиями цинка и серы с образованием объемных зарядов в прианодной и прикатодной областях слоя люминофора.

Известные результаты исследования фотоэлектрических свойств, а также наблюдение полосы электролюминесценции в синей области спектра указывают на важную роль в развитии электролюминесценции тонкопленочных электролюминесцентных излучателей (ТП ЭЛИ) на основе ZnS:Mn глубоких центров, обусловленных вакансиями цинка  $V_{Zn}$  с энергией 2.7–2.8 eV ниже дна зоны проводимости ZnS:Mn [1–4]. В то же время ряд характеристик ТП ЭЛИ невозможно объяснить без участия в процессе электролюминесценции ТП ЭЛИ также и глубоких центров, обусловленных вакансиями серы  $V_S$  [4–8].

Целью работы является изучение влияния фотовозбуждения в различных областях спектра на электрические характеристики ТП ЭЛИ в активном режиме его работы для уточнения роли глубоких центров в развитии процесса электролюминесценции и оценки энергетического положения указанных центров в запрещенной зоне ZnS:Mn.

Для решения данной задачи были выполнены экспериментальные исследования ТП ЭЛИ со структурой металл–диэлектрик–полупроводник–диэлектрик–металл (МДПДМ), где М — нижний прозрачный

электрод на основе  $\text{SnO}_2$  толщиной  $0.2 \mu\text{m}$ , нанесенный на стеклянную подложку, и верхний непрозрачный тонкопленочный электрод на основе  $\text{Al}$  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.) толщиной  $0.17 \mu\text{m}$ . Слой люминофора наносили вакуум-термическим испарением в квазизамкнутом объеме при температуре подложки  $250^\circ\text{C}$  с последующим отжигом при температуре  $250^\circ\text{C}$  в течение часа, непрозрачный электрод — вакуум-термическим испарением, диэлектрические слои получали электронно-лучевым испарением.

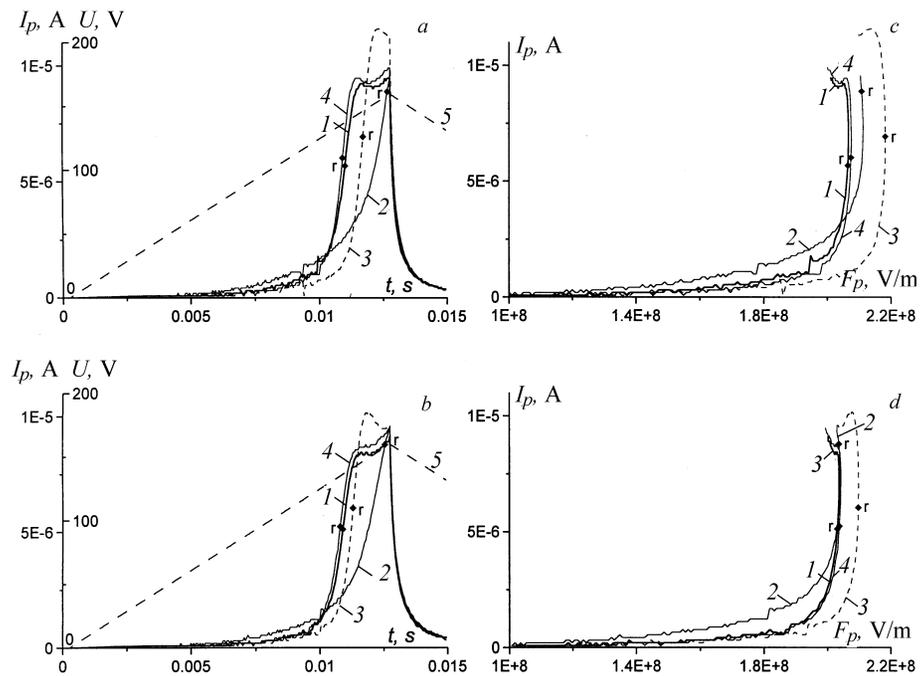
Экспериментально исследованы зависимости тока через ТП ЭЛИ  $I_e$  от времени  $t$  при возбуждении ТП ЭЛИ знакопеременным напряжением треугольной формы  $V(t)$ , подаваемым с генератора Г6-34 с дополнительным усилителем — формирователем и внешним генератором запуска Г5-89. Максимальная амплитуда импульсов составляла  $V_m = 160 \text{ V}$  при коэффициенте нелинейности напряжения не более 2%. Использовались непрерывный режим возбуждения с частотой  $f = 20, 50 \text{ Hz}$  и импульсный, когда напряжение возбуждения представляло собой пачку импульсов из двух периодов напряжения треугольной формы, следующих с частотой  $f = 4, 20, 50 \text{ Hz}$  с подачей положительной и отрицательной полуволн напряжения в первом полупериоде на верхний электрод (варианты (+Al) и (-Al) соответственно). Период следования пачек импульсов  $T_s$  составлял 0.2, 2 и 100 s. Ток  $I_e$  измерялся с помощью включаемого последовательно с ТП ЭЛИ резистора сопротивлением  $100 \Omega - 10 \text{ k}\Omega$ , падение напряжения на котором не превышало 0.5% от  $V_m$ . Зависимости  $V(t)$ ,  $I_e(t)$  фиксировались с помощью двухканального запоминающего осциллографа С9-16, связанного через интерфейс с персональным компьютером, которые обеспечивали для каждого канала измерение и запоминание 2048 точек выбранного периода дискретизации и 256 уровней квантования амплитуды. Математическая и графическая обработка производилась с помощью прикладных программных пакетов Maple V Release 4 Version 4.00b и GRAPHER Version 1.06. 2-D Graphing System. 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. Фотовозбуждение ТП ЭЛИ осуществлялось со стороны подложки в импульсном и непрерывном режимах: в синей области спектра — светодиодом E1L51-3B с длиной волны максимума спектра излучения  $\lambda_m = 475$  nm, полушириной спектра излучения  $\Delta\lambda_{0.5} \approx 35$  nm, силой света  $\sim 1$  cd, мощностью излучения  $P \approx 5$  mW, плотностью потока фотонов  $\Phi \approx 1.6 \cdot 10^{15} \text{ mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ; в красной области спектра — полупроводниковым лазером с  $\lambda_m = 656$  nm,  $\Delta\lambda_{0.5} = 15$  nm,  $P \approx 1$  mW;  $\Phi \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ; в инфракрасной (ИК) области — двумя излучающими диодами АЛ107А с  $\lambda_m = 950$  nm,  $\Delta\lambda_{0.5} = 25$  nm, суммарной мощностью  $P \approx 12$  mW, суммарной плотностью потока  $\Phi \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Импульсный режим фотовозбуждения осуществлялся в двух вариантах: 1) при подаче светового импульса во время действия пачки импульсов из двух периодов напряжения возбуждения треугольной формы; 2) в паузе между этими пачками импульсов сразу после окончания последнего импульса с длительностью светового импульса, равного длительности паузы.

Основные результаты исследований сводятся к следующему:

- наблюдается асимметрия зависимостей  $I_e(t)$ ,  $L(t)$ ,  $I_p(t)$  и  $I_p(F_p)$  для вариантов ( $-Al$ ) и ( $+Al$ ) (см. рисунок), что объясняется аналогично [6,7] неравномерным распределением дефектов структуры и ионов примеси  $Mn^{2+}$  по толщине слоя люминофора, причем концентрация ионов  $Mn^{2+}$  возрастает к верхнему ( $Al$ ) электроду [6,7];
- по сравнению с вариантом без засветки при импульсной засветке в паузе между импульсами напряжения возбуждения:
  - в синей области — существенно возрастает ток в начальной области зависимости  $I_p(t)$  до точки  $r$ , соответствующей границе раздела „быстрого“ и „медленного“ участков нарастания зависимостей  $I_p(t)$ , при переходе через которую скорость нарастания этих зависимостей уменьшается [6,7] с одновременным уменьшением „медленного“ участка (см. рисунок,  $a, b$ ) и увеличением среднего поля в слое люминофора  $F_p(t)$  для варианта ( $-Al$ ) (см. рисунок,  $c, d$ );
  - в красной области — уменьшается ток на начальном „быстром“ участке нарастания зависимостей  $I_p(t)$ , возрастает амплитуда импульса тока  $I_p(t)$  на „медленном“ участке



Зависимости  $I_p(t)$  (*a, b*) и  $I_p(F_p)$  (*c, d*) при импульсной засветке ТП ЭЛИ в паузе между импульсами напряжения: *a, c* — вариант ( $-Al$ ), *b, d* — вариант ( $+Al$ ), 1 — без засветки, 2 — при засветке в синей области, 3 — при засветке в красной области, 4 — при засветке в ИК-области, 5 — зависимость  $V(t)$ ;  $f = 20$  Hz,  $T_s = 100$  s.

- (см. рисунок,  $a, b$ ) и поля  $F_p(t)$  на обоих участках (см. рисунок,  $c, d$ ), причем более сильно для варианта  $(-A1)$ ;
- в ИК-области — происходит слабое уменьшение тока  $I_p(t)$  в начальной области „быстрого“ участка нарастания для варианта  $(-A1)$  с последующим увеличением скорости нарастания тока, небольшим увеличением амплитуды импульса тока  $I_p(t)$  (см. рисунок,  $a, b$ ) и слабым увеличением поля  $F_p(t)$  для вариантов  $(\pm A1)$  (см. рисунок,  $c, d$ );
  - указанные изменения тока  $I_p(t)$  при засветке в синей и красной областях спектра существенно уменьшаются во втором полупериоде напряжения возбуждения, еще больше — в третьем полупериоде, и практически находятся в пределах погрешности измерений в четвертом полупериоде; при инфракрасной засветке приращения амплитудных значений тока  $I_e(t)$  а, следовательно, и  $I_p(t)$  сохраняются во втором–четвертом полупериодах напряжения возбуждения;
  - при импульсной засветке во время действия импульсов напряжения изменения зависимостей  $I_p(t)$  относительно случая без засветки ТП ЭЛИ существенно меньше и фиксируются практически только на участке нарастания зависимости  $I_p(t)$  с изменениями амплитудных значений  $I_p(t)$  в пределах погрешности измерений;
  - при непрерывном возбуждении ТП ЭЛИ в исследуемом диапазоне частот напряжения возбуждения влияние непрерывной засветки во всех исследованных областях спектра на ток  $I_p(t)$  не обнаруживается.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. При используемой технологии получения в слое  $ZnS:Mn$  образуются различные дефекты структуры, в том числе наиболее вероятные с точки зрения термодинамики [9] вакансии цинка и серы. При этом энергетическое положение глубоких центров, обусловленных этими вакансиями, составляет: однократно заряженной вакансии цинка  $V_{Zn}^-$  — (0.5–0.6) eV выше потолка валентной зоны  $E_V$  [10,11], однократно заряженной вакансии серы  $V_S^+$  — (0.6–2.0) eV ниже дна зоны проводимости  $E_C$  [10,12], двукратно заряженной вакансии цинка  $V_{Zn}^{2-}$  — (1–1.1) eV выше  $E_V$  [1–4,11], двукратно заряженной вакансии серы

$V_S^{2+}$  — (1.05–1.3) eV выше  $E_V$  [9,13], нейтральной вакансии серы  $V_S^0$  — (0.2–1.05) eV ниже  $E_C$  [10,12].

С учетом того, что уровень Ферми в ZnS в равновесном состоянии находится чуть выше середины запрещенной зоны, обуславливая слабую электронную проводимость, более вероятным в равновесном состоянии следует признать в качестве основных глубокие центры  $V_S^+$  вблизи середины запрещенной зоны с энергией больше энергии центров  $V_S^{2+}$  и центры  $V_{Zn}^{2-}$ , более глубоко расположенные в запрещенной зоне по сравнению с  $V_{Zn}^-$ .

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  $V_{Zn}^{2-}$ ,  $V_S^+$ ,  $V_{Zn}^+$  с образованием положительного объемного заряда (ПОЗ), а в прикатодной области — захват свободных электронов глубокими центрами  $V_S^+$ ,  $V_S^{2+}$ , с нейтрализацией ПОЗ, образовавшегося в предыдущем цикле работы ТП ЭЛИ и формированием отрицательного объемного заряда (ООЗ). В паузе между последовательными включениями ТП ЭЛИ в активный режим происходит нейтрализация данных объемных зарядов, возрастающая с увеличением длительности паузы. Засветка ТП ЭЛИ во время паузы фотонами соответствующей энергии:

- в синей области — препятствует нейтрализации ПОЗ в бывшей прианодной области, приводя к увеличению поля в прикатодной области, тока туннельной эмиссии с поверхностных состояний границы раздела „диэлектрик–люминофор“ и к уменьшению составляющей тока, обусловленной ударной ионизацией глубоких центров  $V_{Zn}^{2-}$ ,  $V_S^+$  в новом цикле работы ТП ЭЛИ (см. рисунок, *a, b*);
- в красной области — приводит к торможению нейтрализации ООЗ в бывшей прикатодной области, к нейтрализации ПОЗ и образованию ООЗ в бывшей прианодной области за счет захвата возбужденных светом электронов из валентной зоны на уровень, соответствующий  $V_S^+$ , что приводит к уменьшению поля в прикатодной области, тока туннельной эмиссии, возрастанию

требуемых значений среднего поля в слое люминофора для ионизации глубоких центров  $V_S^0$  и  $V_{Zn}^{2-}$  в прианодной области в новом цикле работы ТП ЭЛИ (см. рисунок, *c, d*), после достижения которых амплитуда тока возрастает до значений, больших, чем в отсутствие засветки (см. рисунок, *a, b*);

- 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 поля в прикатодной области и тока туннельной эмиссии в варианте ( $-Al$ ) (см. рисунок, *a*), 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 (см. рисунок). При этом сохранение приращения амплитудных значений тока  $I_p(t)$  во втором–четвертом полупериодах напряжения  $V(t)$  обусловлено, по-видимому, тем, что релаксация в равновесное состояние дополнительно нейтрализованных ИК-засветкой центров  $V_S^{2+}$ , находящихся в зарядовом состоянии  $V_S^+$ , из-за наиболее глубокого расположения их по энергии в этом состоянии в запрещенной зоне ZnS происходит за максимальное по сравнению с другими центрами время, которое существенно превышает интервалы времени между последовательными включениями ТП ЭЛИ во время действия двух периодов напряжения возбуждения.

Уменьшение указанных выше изменений тока  $I_p(t)$  в условиях засветки в синей или красной области при переходе по второму, третьему, четвертому полупериодам напряжения возбуждения обусловлено последовательной перезарядкой глубоких центров  $V_{Zn}^{2-}$ ,  $V_S^+$  в запрещенной зоне ZnS:Mn за счет ударной ионизации и захвата свободных носителей во включенном состоянии и в паузе между последовательными включениями ТП ЭЛИ в активный режим в условиях постоянства равновесной концентрации этих центров с возвращением к квазистационарному состоянию, характерному для необлученного ТП ЭЛИ.

Существенно более слабые изменения тока  $I_p(t)$  при импульсной засветке во время действия импульсов напряжения возбуждения обусловлены значительно более коротким временем воздействия облучения на ТП ЭЛИ (при  $f = 20$  Hz для первого полупериода напряжения не более 12.5 ms) по сравнению с длительностью паузы между этими импульсами (99.9 s). По той же причине засветка ТП ЭЛИ при непрерывном режиме возбуждения не приводит к обнаруживаемым изменениям в токе, протекающем через ТП ЭЛИ.

## Список литературы

- [1] *Howard W.E., Sahni O., Alt P.M.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 1. P. 639–647.
- [2] *Yang K.-W., Owen S.J.T.* // IEEE Trans. On Electron. Devices. 1983. V. ED-30. N 5. P. 452–459.
- [3] *Douglas A.A., Wager J.F., Morton D.C.* et al. // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. N 1. P. 296–299.
- [4] *Neyts K.A., Corlatan D., De Visschere P.* et al. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. N 10. P. 5339–5346.
- [5] *Bringuier E.* // Phil. Mag. 1997. V. 75. N 2. P. 209–228.
- [6] *Гурин Н.Т., Сабитов О.Ю., Шляпин А.В.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 8. С. 48–58.
- [7] *Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 2. С. 74–83.
- [8] *Гурин Н.Т., Шляпин А.В., Сабитов О.Ю.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 15. С. 24–32.
- [9] *Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$*  / Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. 320 с.
- [10] *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
- [11] *Vlasenko N.A., Chumachkova M.M., Denisova Z.L.* et al. // J. Cryst. Growth. 2000. V. 216. P. 249–255.
- [12] *Морозова И.К., Кузнецова В.А.* Сульфид цинка: получение и свойства. М.: Наука, 1987. 200 с.