

Влияние ультрафиолетового облучения на люминесценцию и оптические свойства пленок ZnS : Mn

© Я.Ф. Кононец, Л.И. Велигура, О.А. Остроухова

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины, 252028 Киев, Украина

(Получена 29 августа 1997 г. Принята к печати 26 октября 1997 г.)

Обнаружен и изучен эффект изменения электрооптических свойств пленок ZnS:Mn и тонкопленочных электролюминесцентных структур на их основе в результате облучения ультрафиолетовыми импульсами с энергией в импульсе, значительно меньшей пороговой энергии лазерного отжига. Установлено, что в неупорядоченных пленках ZnS:Mn процессы образования дефектов существенны и при допороговых энергиях импульсов ультрафиолетового излучения, способствуя эффективной диффузии и активации атомов Mn в решетке ZnS. Показано, что кратковременная ультрафиолетовая обработка тонкопленочных электролюминесцентных структур улучшает их характеристики и, упрощая и удешевляя технологию изготовления, позволяет получать структуры с приемлемыми характеристиками на легкоплавких подложках.

Пленки широкозонных соединений группы A^{II}B^{VI} (ZnS, CdS и др.) широко используются в различных оптоэлектронных устройствах — фотоприемниках, электролюминесцентных излучателях. Так, тонкопленочные электролюминесцентные структуры (ТПЭЛС) на основе пленок ZnS:Mn успешно применяются в плоских дисплеях систем отображения информации, причем более широкое их использование связано с упрощением и удешевлением технологии изготовления ТПЭЛС [1].

Одной из технологических операций при изготовлении таких ТПЭЛС часто является температурный отжиг (ТО) при температуре 500 ÷ 600°C, способствующий процессам кристаллизации в пленках ZnS:Mn, активации примеси. Однако такой отжиг требует использования тугоплавких подложек и защитных мер, препятствующих межслоевой диффузии примесей, ухудшающей характеристики слоев. Лазерный отжиг (ЛО) позволяет проводить селективную обработку ТПЭЛС по площади или по слоям без нагрева подложки или других слоев ТПЭЛС, что особенно существенно при изготовлении многоцветных структур [1]. Однако, поскольку пороговые плотности энергии при ЛО превышают 0.5 Дж/см² [2], необходимы мощные источники ультрафиолетового (УФ) излучения, и, чтобы избежать растрескивания слоев, ЛО необходимо проводить при избыточном давлении инертного газа.

Нами ранее [3] был обнаружен эффект роста интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) пленок ZnS:Mn при воздействии излучением импульсного лазера ЛГИ-21 с длиной волны $\lambda = 337$ нм и плотностью энергии в импульсе $E_i \geq 10^{-4}$ Дж/см², что значительно меньше пороговых плотностей энергий при ЛО. Было установлено, что величина эффекта зависит как от технологических условий получения пленок ZnS:Mn, так и от интенсивности, длительности УФ облучения (УФ отжига). Цель настоящей работы — более детальное изучение обнаруженного эффекта для выяснения его особенностей и природы, возможностей использования при изготовлении ТПЭЛС на основе пленок ZnS:Mn.

1. Объекты исследований и методики эксперимента

Исследовались пленки ZnS:Mn толщиной 0.1 ÷ 0.8 мкм, полученные соиспарением ZnS и MnS в вакууме на подогретые до температуры $T_s = 100 \div 180^\circ\text{C}$ подложки из стекла или сапфира, как без ТО, так и подвергнутые дополнительному ТО в вакууме. Концентрация марганца в пленках C_{Mn} изменялась в пределах 0 ÷ 1 вес%. Для изучения влияния УФ отжига на электролюминесцентные свойства были изготовлены структуры обычного типа МДПДМ, где полупроводниковая (П) пленка ZnS:Mn толщиной ~ 0.6 мкм была заключена между двумя слоями диэлектриков (Д) Al₂O₃ толщиной ~ 3 мкм каждый, нижним электродом (М) служил слой In₂O₃ на стекле или сапфире, верхним —

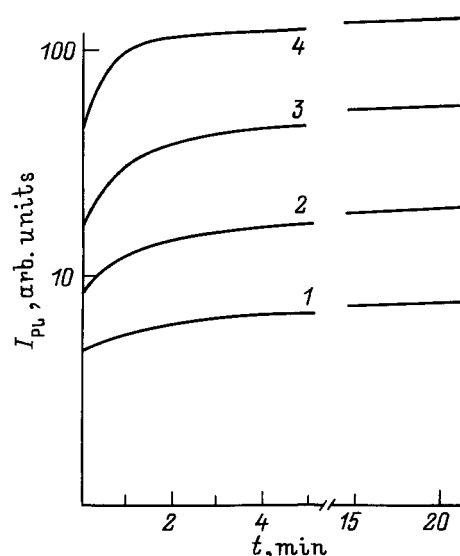


Рис. 1. Рост интенсивности ФЛ (I_{PL}) пленки ZnS:Mn ($T_s = 120^\circ\text{C}$) при облучении ее импульсами УФ квантов с плотностью энергии в импульсе E_i , 10^{-3} Дж/см²: 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.35, 4 — 1.

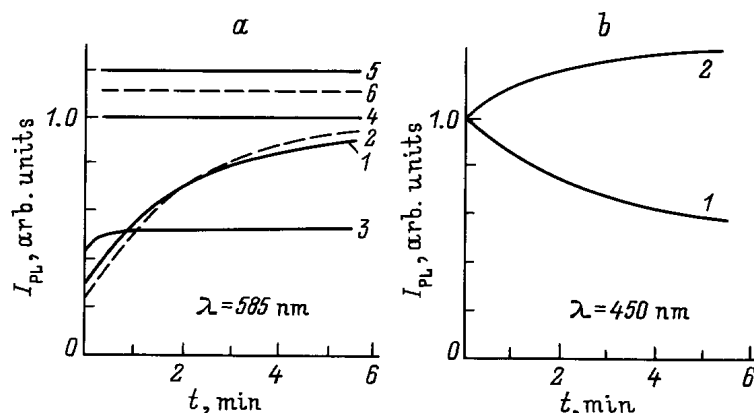


Рис. 2. Влияние времени облучения t ЛГИ-21 на интенсивность ФЛ (I_{PL}) при $\lambda = 585$ нм (а) и $\lambda = 450$ нм (б). Режим облучения: $f = 100$ Гц, $E_i = 10^{-3}$ Дж/см². а: пленка ZnS:Mn без отжига (1), подвергнутая ТО при $T_a = 300, 400, 500^\circ\text{C}$ (3, 4, 5), подвергнутая дополнительно γ -облучению (2) и потом ТО при 400°C (6). б: пленка ZnS:Mn (1) и нелегированного ZnS (2).

слой Al. Перед напылением Al часть структур подвергалась либо ТО в вакууме при температуре отжига $T_a = 300 \div 500^\circ\text{C}$, либо облучению в течение $15 \div 30$ мин импульсами лазера ЛГИ-21 ($E_i = 10^{-3}$ Дж/см², частота $f = 100$ Гц). Кроме УФ излучения ЛГИ-21, использовалось и выделяемое фильтрами УФ излучение ртутной лампы ДРШ-250 в области 313 или 365 нм.

Изучались спектры пропускания и ФЛ пленок ZnS:Mn, изменение спектров и интенсивности ФЛ в результате ТО или УФ обработки, кинетика свечения как в полосе излучения ионов Mn^{2+} ($\lambda = 585$ нм), так и в полосе так называемого самоактивированного излучения (САИ, $\lambda = 460$ нм). При исследовании спектральных характеристик использовался спектрометр КСВУ-23, временное разрешение при измерении кинетики ФЛ, возбуждаемой импульсами ЛГИ-21 ($\tau_i = 10$ нс), было $\leq 10^{-6}$ с.

На изготовленных трех типах ТПЭЛС — исходных и прошедших ТО или УФ отжиг — проводились измерения вольт-яркостных (ВЯХ) и вольт-зарядовых (ВЗХ) характеристик, эффективности электролюминесценции (ЭЛ), определяемой как отношение яркости структуры к протекаемому через нее току, спектральных и кинетических характеристик свечения. При измерении ВЯХ и ВЗХ применялись стандартные методики измерений, ЭЛ возбуждалась синусоидальным напряжением частотой $f = 50 \div 5000$ Гц или же знакопеременными прямоугольными импульсами длительностью $10 \div 20$ мкс с фронтами ~ 0.5 мкс. Последние использовались и при изучении кинетики нарастания и спада ЭЛ.

2. Полученные результаты и их обсуждение

Исследования показали, что в пленках ZnS:Mn, полученных осаждением на слабо подогретые подложки ($T_s < 150^\circ\text{C}$), наблюдается рост интенсивности ФЛ I_{PL} ионов Mn^{2+} со временем t при облучении пленок

импульсами с плотностью энергии $E_i \geq 10^{-4}$ Дж/см². Скорость нарастания интенсивности ФЛ, уровень в насыщении зависят как от интенсивности УФ облучения (рис. 1), так и от технологии изготовления пленок, уровня их легирования. Эффект наблюдался при облучении пленок ZnS:Mn квантами из области зона-зонного поглощения ($\lambda = 313, 337$ нм) и не наблюдался при облучении в области примесного поглощения ($\lambda = 365$ нм). Оказалось, что чем больше степень разупорядочения в пленке ZnS:Mn в силу низкой температуры напыления, большого уровня легирования или дополнительного γ -облучения, тем эффект УФ отжига заметнее.

Так, при облучении пленки ZnS:Mn ($T_s = 120^\circ\text{C}$, $C_{Mn} = 0.6$ вес%) импульсами с энергией $E_i = 10^{-3}$ Дж/см² интенсивность ФЛ ионов Mn^{2+} (рис. 2, а, кривая 1) увеличилась за $t = 5$ мин от 28 до 88% относительно интенсивности ФЛ этой же пленки, подвергнутой ТО при температуре $T_a = 400^\circ\text{C}$ в вакууме в течение 1 ч (кривая 4). Интенсивность ФЛ пленки, подвергнутой дополнительному γ -облучению (10^7 рад, кривая 2) при таких же условиях увеличилась от 22 до 94%, причем после ТО такого образца интенсивность ФЛ (кривая б) тоже стала больше. Эффект УФ отжига, как следует из рис. 2, а, значительный для исходных пленок ZnS:Mn (кривые 1, 2), уменьшается после ТО и уже при $T_a > 400^\circ\text{C}$ не наблюдается. Отметим, что повышение температуры напыления выше 180°C также приводит к исчезновению эффекта УФ отжига.

При УФ отжиге пленок ZnS:Mn одновременно с увеличением ФЛ ионов Mn^{2+} наблюдается и уменьшение интенсивности ФЛ САИ (рис. 2, б, кривая 1), тогда как при таком отжиге нелегированных пленок ZnS наблюдается рост САИ (кривая 2). Некоторое увеличение ФЛ САИ наблюдалось и при γ -облучении пленок нелегированного ZnS, приводящем к образованию френкелевских пар ($V_{Zn}Zn_i$). Эффект УФ отжига стабилен, так как после отжига в течение нескольких лет не было замечено изменений свойств пленок.

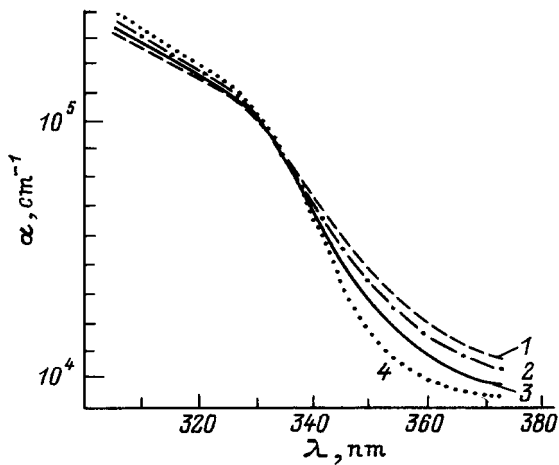


Рис. 3. Край поглощения пленок ZnS:Mn ($T_s = 120^\circ$) без (1) и после УФ отжига (2) или ТО при $T_a = 500^\circ\text{C}$ (3). 4 — край поглощения нелегированной пленки ZnS ($T_s = 120^\circ\text{C}$, $T_a = 500^\circ\text{C}$). λ — коэффициент поглощения.

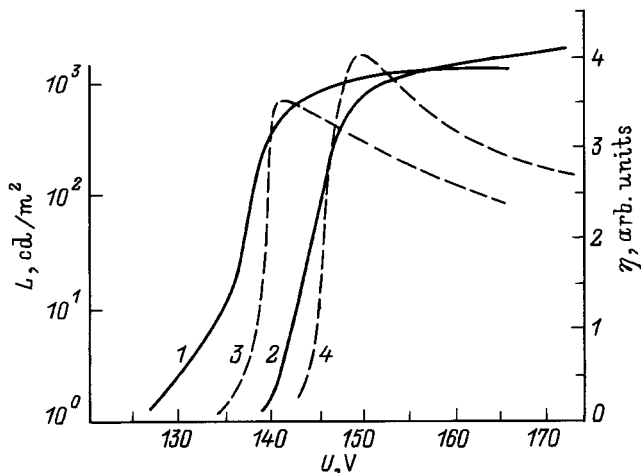


Рис. 4. Зависимости яркости L (1, 2) и эффективности ЭЛ η (3, 4) от величины приложенного напряжения U для исходной ТПЭЛС (1, 3) и прошедшей УФ отжиг (2, 4). $f = 5$ кГц.

Анализ спектров пропускания показал, что УФ отжиг не изменяет вида спектра в области прозрачности ($\lambda > 400$ нм), т. е. при отжиге не происходит существенных изменений показателя преломления или степени рассеяния света в пленке. Однако при таком отжиге, как и при ТО (рис. 3, кривые 1–3), край поглощения становится более резким. Интересно отметить, что в нелегированных пленках ZnS УФ отжиг не влиял на форму края поглощения, тогда как после ТО (кривая 4) край поглощения становился более резким.

На рис. 4 представлены результаты проведенных измерений ВЯХ и эффективности ЭЛ для двух типов структур — без (кривые 1, 3) и после УФ отжига (кривые 2, 4). Видно, что отжиг приводит к заметному увеличению яркости и эффективности ЭЛ, крутизны ВЯХ. Более того, отжиг способствует и более стабильной работе

ТПЭЛС, поскольку после УФ отжига они имеют больший запас электрической прочности и их характеристики в меньшей степени изменяются в процессе работы. Сравнение параметров исследованных ТПЭЛС показало, что по яркости и эффективности ЭЛ ТПЭЛС, подвергнутые УФ отжигу, не уступают прошедшим ТО при 450°C в вакууме в течение 1 ч, причем имеют большую электрическую прочность.

Как известно [1,4] температурный отжиг пленок ZnS:Mn необходим для повышения степени кристалличности пленок, отжига дефектов, равномерного распределения Mn и его активации, причем только при температурах отжига $T_a > 500^\circ\text{C}$ наблюдается заметный рост кристаллитов, а при меньших температурах более существенным является увеличение концентрации замещающих Zn ионов Mn^{2+} , являющихся эффективными центрами люминесценции. Такие же процессы характерны и для ЛО, где перекристаллизация слоя после быстрого локального нагрева приводит к высокому совершенству кристаллической структуры, диффузии примеси в места решетки, где она становится электрически или оптически активной [2]. При этом важную роль может играть не только тепловой нагрев, но и образование термоупругих деформаций, большой плотности электронно-дырочных пар, способствующих увеличению скорости диффузии примесей, отжигу и созданию дефектов [5].

Пороговая энергия исследуемого УФ отжига существенно ниже порога ЛО (10^{-4} и 0.5 Дж/см² соответственно) и при используемых условиях отжига нагрев пленки ZnS не превышает 10°C . Отжиг наблюдается только в области поглощения квантов, генерирующих электронно-дырочные пары, и не наблюдается при облучении через верхний Al-электрод. Поэтому нет причин говорить о доминирующей роли нагрева или термоупругих напряжений в наблюдаемом эффекте УФ отжига.

На рис. 5 представлены результаты исследований влияния электрического поля на кинетику УФ отжига. Как оказалось, приложение напряжения (кривая 2) приводит к гашению ФЛ и более слабому росту ее в процессе экспозиции, причем после снятия напряжения

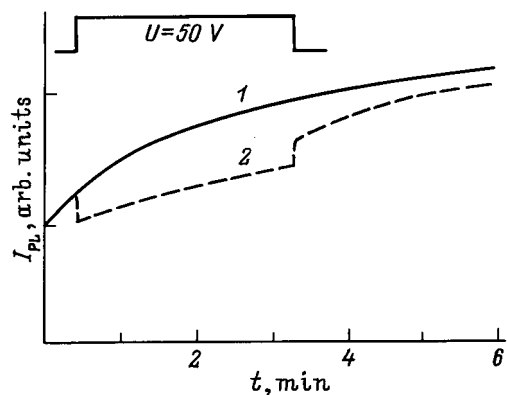


Рис. 5. Скорость УФ отжига пленок ZnS:Mn без напряжения (1) и при приложении напряжения (2). Вверху — импульс напряжения.

интенсивность ФЛ меньше. Наблюдаемое уменьшение скорости УФ отжига в электрическом поле гасящем ФЛ в результате разделения носителей и, следовательно, уменьшающем плотность электронно-дырочных пар, говорит о значительном влиянии последних на эффект УФ отжига, хотя и их плотность на несколько порядков меньше требуемой в модели плазменного отжига [5].

Таким образом, возможные при поглощении пленкой ZnS:Mn энергии $\sim 10^{-3}$ Дж/см² нагрев, термоупругие деформации или электронно-дырочная плазма не могут вызвать характерных для ЛО эффектов перекристаллизации и упорядочения решетки. Однако в полупроводниках при импульсном облучении известны [6] факты генерации дефектов, свидетельствующие об уменьшении пороговых энергий их образования. Такое уменьшение может быть существенным в сильно разупорядоченных полупроводниках в результате суммарного воздействия деформационного потенциала и возможных при импульсном облучении нагрева, термоупругих напряжений и плазмы [7]. В свою очередь снижение энергии образования дефектов стимулирует процессы диффузии примесей, их активацию.

По-видимому, наблюдаемый более эффективный УФ отжиг в более разупорядоченных пленках говорит о том, что при таком отжиге происходит не перекристаллизация решетки, а образование и аннигиляция дефектов. Известно, что облучение кристаллов CdS [8] или ZnSe [9] излучением лазера ЛГИ-21 приводило к образованию или отжигу собственных дефектов. В ZnS пороговые энергии образования дефектов больше, порядка $5 \div 6$ эВ [10] для наиболее вероятного из них — пары $V_{Zn}Zn_i$, и энергии кванта в 3.6 эВ, по-видимому, недостаточно для образования дефекта в упорядоченной решетке ZnS. Однако в сильно разупорядоченных пленках ZnS при импульсном УФ облучении энергия может быть значительно меньше, и прямым подтверждением этому, по-видимому, является рост в нелегированных пленках ZnS при УФ отжиге САИ (рис.2, а, кривая 2), обусловленного рекомбинацией захваченных мелкими донорами (обычно Zn_i или Cl_s) электронов с дырками на центре, в состав которого входит вакансия цинка (V_{Zn}) [10].

Марганец в ZnS является эффективным центром люминесценции, замещая Zn в катионной подрешетке, причем процесс внедрения Mn проходит более эффективно при наличии в последней пустот — вакансий цинка [4]. Обычно наблюдаемое при легировании ZnS марганцем уменьшение САИ связано с уменьшением таких пустот, занимаемых марганцем, с образованием эффективных центров свечения — ионов Mn^{2+} . Наблюдаемое при УФ отжиге пленок ZnS:Mn усиление ФЛ ионов Mn^{2+} сопровождается уменьшением САИ, что, по-видимому, свидетельствует о стимуляции УФ облучением процессов встраивания атомов марганца в решетку ZnS, где они, изоэлектронно замещая атомы цинка, являются эффективными центрами свечения.

Очевидно, в пленках ZnS:Mn, напыленных на слабо подогретые подложки, имеется большое количество не-

равновесных дефектов, в том числе и включений атомов марганца, образующих широкий спектр состояний. В сильно компенсированных полупроводниках мелкие состояния способствуют размытию края полосы фундаментального поглощения [11]. Наблюдаемые в процессе УФ отжига пленок ZnS:Mn и ZnS изменения формы края поглощения и полосы излучения ионов Mn^{2+} не противоречат предположению о преобразовании части мелких уровней в глубокие нейтральные, так как марганец, изоэлектронно замещая цинк в решетке ZnS, нейтрален относительно последней.

В общем случае, фотоиндуцированное изменение интенсивности ФЛ может быть вызвано как изменением концентрации центров рекомбинации вследствие отжига [9] или образования новых дефектов [8], стимулированной диффузии примесей [12], так и изменением рекомбинационных характеристик центров свечения. Проведенные исследования спектров свечения показали, что в спектрах как ФЛ, так и ЭЛ доминирует полоса ионов Mn^{2+} , поскольку излучение вне ее, в том числе и САИ, на несколько порядков величины слабее. УФ отжиг приводит лишь к некоторой деформации спектров, при этом интенсивность ФЛ ионов Mn^{2+} увеличивается в несколько раз, в то время как спектр и кинетика свечения, коэффициент поглощения существенно не изменяются. По-видимому, эти факты свидетельствуют о том, что увеличение ФЛ ионов Mn^{2+} в пленках при УФ отжиге связано не с увеличением эффективности возбуждения или люминесценции последних, а с ростом числа центров свечения.

Таким образом, установлено, что в пленках ZnS:Mn при облучении их импульсами УФ квантов допороговой мощности образуются собственные дефекты, стимулируется диффузия и внедрение атомов марганца в объем кристаллитов, что приводит к росту числа центров свечения. При этом уменьшается число мелких состояний, влияющих на форму края поглощения, полосы излучения марганца, интенсивность и эффективность ЭЛ, крутизну ВЯХ. Уменьшение концентрации мелких состояний, могущих дрейфовать в электрическом поле, увеличивает электрическую прочность и улучшает стабильность работы ТПЭЛС после УФ отжига. Показано, что УФ отжиг, упрощая и удешевляя процесс изготовления ТПЭЛС, позволяет получать их с приемлемыми характеристиками на дешевых легкоплавких подложках.

Список литературы

- [1] Y.A. Ono. *Electroluminescent Displays* (Singapore, Scientific World, 1995).
- [2] H.S. Reehal, J.M. Gallego, C.B. Edwards. *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 258 (1982).
- [3] Л.И. Велигура, Я.Ф. Кононец, О.А. Остроухова. *Тез. Междунар. конф. по люминесценции* (М., ФИАН, 1994), с. 232.
- [4] N. Yu, M. Senna. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 424 (1995).
- [5] В.И. Емельянов. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **56**, N 4, 147 (1992).

- [6] Р.В. Прудников, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия, **36**, N 3, 61 (1995).
- [7] V.I. Emeļjanov, P.K. Kashkarov. Appl. Phys. A, **55**, 161 (1992).
- [8] Г.П. Яблонский. ФТП, **18**, 918 (1984).
- [9] Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич, М.Д. Моин, А. Танатар, И.Ю. Шаблий. ФТТ, **24**, 3223 (1982).
- [10] J.E. Nichols, J.J. Davis, V.C. Covenott. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **12**, 370 (1979).
- [11] В.И. Фистуль. *Сильно легированные полупроводники* (М., Наука, 1967).
- [12] М.М. Соболев, А.В. Абрамов, Н.Г. Дерягин, А.Г. Дерягин, В.И. Кучинский, М.И. Папенцев. ФТП, **30**, 1108 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

The influence of ultraviolet irradiation on electrooptic properties of ZnS : Mn films

Ya.F. Kononets, L.I. Veligura, O.A. Ostroukhova

Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences
252028 Kiev, Ukraine

Abstract The effects has been observed and studied of considerable change of electrooptical properties of ZnS:Mn films and ZnS:Mn-based thin-film electroluminescent structures (TFELS) in the course of pulsed UV-irradiation with the pulse energy much less than the threshold energy of laser annealing. It has been found that in disordered ZnS:Mn films effective UV-induced defect formation occurs even at subthreshold energies of UV-irradiation pulse, resulting in redistribution of Mn atoms. It is shown that such UV-treatment, improving characteristics and controlling stability of ZnS:Mn-based TFELS, allows to fabricate them without additional thermal annealing.