

06;07;12

Улучшение характеристик тонкопленочных электролюминесцентных структур на основе пленок ZnS : Mn после облучения их маломощным лазером

© Я.Ф. Кононец

Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев

Поступило в Редакцию 19 августа 1997 г.

Показано, что кратковременное облучение тонкопленочных электролюминесцентных структур на основе пленок ZnS : Mn импульсами УФ-квантов с энергией импульсов, намного меньшей пороговых энергий лазерного отжига пленок ZnS : Mn, приводит к увеличению яркости и эффективности электролюминесценции, крутизны вольт-яркостной характеристики, улучшению стабильности работы, запасу электрической прочности структур. Установлено, что улучшение свойств структур обусловлено фотостимуляцией допороговых процессов отжига дефектов и диффузии примеси, приводящих к перераспределению ионов Mn в пленке ZnS и уменьшению концентрации мелких состояний, влияющих на характеристики структур.

Тонкопленочные электролюминесцентные структуры (ТПЭЛС) на основе пленок ZnS : Mn широко используются в дисплеях большой информационной емкости средств отображения информации [1]. Такие дисплеи имеют значительные преимущества перед жидкокристаллическими или плазменными, однако более дорогие, поэтому снижение стоимости крайне необходимо для повышения их конкурентоспособности [1].

Одной из технологических операций при изготовлении ТПЭЛС является термический отжиг в вакууме при температуре 500 – 600°C,

необходимый для равномерного распределения примеси, ее активации, улучшения качества пленки ZnS:Mn, и, как результат, для увеличения яркости и эффективности электролюминесценции ТПЭЛС [1]. Однако такой отжиг, усложняя технологию изготовления, требует использования тугоплавких подложек и защитных мер для предотвращения межслоевой диффузии примесей. Лазерный отжиг, позволяя проводить перекристаллизацию слоя ZnS:Mn без нагрева подложки, требует использования мощных источников УФ-излучения, так как порог лазерного отжига $\geq 0.5 \text{ J/cm}^2$, проведения процесса в атмосфере инертного газа при давлении в несколько атмосфер [2].

Недавно было обнаружено [3], что в пленках ZnS:Mn при воздействии маломощного импульсного УФ-облучения ($h\nu \geq 3.6 \text{ eV}$, $E_{\text{и}} \geq 10^{-4} \text{ J/cm}^2$), что значительно меньше пороговых энергий лазерного отжига, наблюдается заметное увеличение интенсивности фотолюминесценции ионов Mn^{2+} ($\lambda_{\text{max}} = 585 \text{ nm}$). Величина эффекта зависит как от технологии получения пленок ZnS:Mn, так и от мощности УФ-облучения, его длительности. Целью настоящей работы является изучение влияния обнаруженного эффекта на электролюминесцентные свойства ТПЭЛС на основе пленок ZnS:Mn для выяснения природы эффекта и возможностей его использования для изготовления ТПЭЛС без термического отжига.

Исследовались ТПЭЛС МДПДМ-типа, полученные электронно-лучевым напылением полупроводниковых (П) пленок ZnS:Mn и пленок диэлектриков (Д) $\text{SiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ на стеклянные или сапфировые подложки, покрытые проводящим слоем In_2O_3 (М) и прогретые до температуры $T_{\text{п}} = 100 - 150^\circ\text{C}$. Толщина слоя ZnS:Mn $\sim 0.6 \mu\text{m}$, концентрация Mn $\sim 0.8 \text{ вес.}\%$. Толщины нижнего и верхнего диэлектриков были порядка $0.3 \mu\text{m}$. Структуры изготавливались в едином технологическом цикле, а перед напылением верхнего электрода — слоя Al (М) проводились либо 15-минутная обработка их импульсным излучением лазера ЛГИ-21 ($\lambda = 337 \text{ nm}$, $E_{\text{и}} = 10^{-3} \text{ J/cm}^2$, $f = 50 \text{ Hz}$), либо термический отжиг в вакууме в течение одного часа при температурах 300, 400 и 500°C . Полученные 3 типа структур — без отжига и прошедшие термический отжиг либо УФ-обработку (УФ-отжиг) — являлись объектами исследований.

Исследовались спектры фотолюминесценции и электролюминесценции, зависимости яркости и эффективности электролюминесценции, определяемой как отношение яркости структуры к протекающему через нее току, а также переносимого заряда от величины

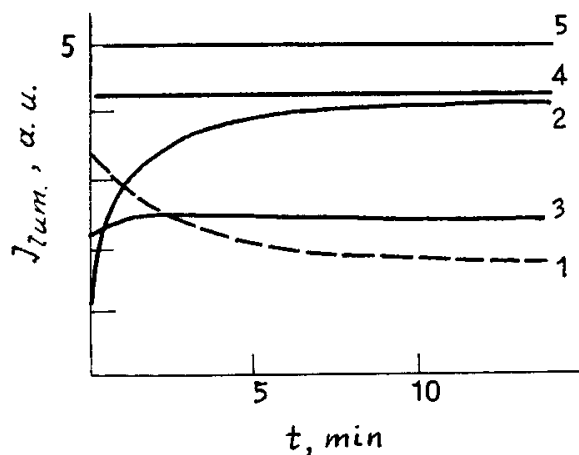


Рис. 1. Влияние времени импульсного УФ-облучения ($E_{\text{и}} = 10^{-3} \text{ J/cm}^2$, $f = 50 \text{ Hz}$) на интенсивность фотолюминесценции в области 585 nm (2-5) и 450 nm (1) исходных пленок ZnS:Mn (1, 2) и после термического отжига при температуре 300, 400 и 500°C (соответственно 3, 4 и 5).

приложенного напряжения, кинетические характеристики свечения в различных спектральных областях. При измерении вольт-яркостных и вольт-зарядовых характеристик применялись стандартные методики, спектрометр КСВУ-23 использовался при исследовании спектральных характеристик свечения. Фотолюминесценция возбуждалась импульсным излучением лазера ЛГИ-21, а электролюминесценция — синусоидальным напряжением частотой 40–5000 Hz или же знакопеременными импульсами напряжения с длительностью импульсов 10–40 μs . Такие же импульсы использовались и при исследовании кинетики свечения; временное разрешение при этом было $\leq 10^{-6} \text{ s}$.

Исследования показали, что в спектрах фотолюминесценции всех типов структур доминирует полоса излучения ионов Mn^{2+} , поскольку излучение вне марганцевой полосы, в том числе и так называемое самоактивированное излучение в области $\sim 450 \text{ nm}$, на 2 порядка величины слабее. Установлено, что УФ-обработка, как и термический отжиг, не приводит к значительным изменениям кинетики свечения. Найдено, что эффект УФ-отжига пленок ZnS:Mn, т.е. увеличение

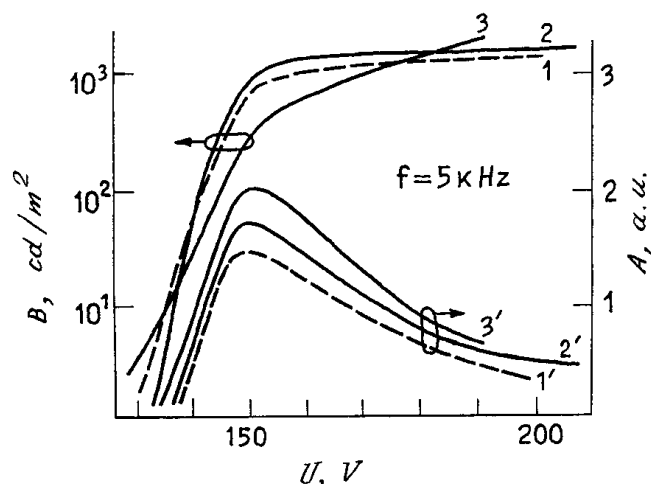


Рис. 2. Зависимость яркости B (1–3) и эффективности A электролюминесценции (1'–3') от величины напряжения ($f = 5$ kHz) для исходных ТПЭЛС (1, 1') и после УФ-обработки в течение 15 min (2, 2') или термического отжига при температуре 500°C , 1 h (3, 3').

интенсивности фотолюминесценции ионов Mn^{2+} в процессе ее возбуждения, значительный (рис. 1) для исходных пленок $\text{ZnS}:\text{Mn}$ (кривая 2), уменьшается (кривые 3–5) после термического отжига или повышения температуры напыления. УФ-отжиг пленки $\text{ZnS}:\text{Mn}$ ($T_{\text{н}} = 120^\circ\text{C}$) в течение 15 min эквивалентен термическому отжигу при 400°C в течение одного часа (ср. кривые 2 и 4 на рис. 1). Одновременно с увеличением при УФ-обработке пленок $\text{ZnS}:\text{Mn}$ фотолюминесценции ионов Mn^{2+} наблюдается уменьшение самоактивированного излучения (кривая 1), которое обычно связывают с собственными центрами свечения ZnS , в состав которых входят дефекты типа $(\text{Zn}_i - \text{V}_{\text{Zn}})$ [4]. Отметим, что в нелегированных пленках ZnS , напротив, УФ-отжиг увеличивает интенсивность самоактивированного излучения.

В спектрах электролюминесценции исследованных структур также доминирует марганцевое излучение; УФ-отжиг, как и термический отжиг, не приводит к существенным изменениям в спектрах или кинетике свечения. На рис. 2 приведены вольт-яркостные характеристики

(кривые 1–3) и зависимости эффективности электролюминесценции (кривые 1'–3') от величины напряжения для исходных ($T_{\text{п}} = 120^{\circ}\text{C}$) структур (кривые 1, 1') и подверженных дополнительному УФ-отжигу (15 min, кривые 2, 2' или обычному термическому отжигу (кривые 3, 3')). Видно, что используемый УФ-отжиг приводит к увеличению яркости и эффективности электролюминесценции, крутизны вольт-яркостных характеристик (ср. кривые 1 и 2), запасу электрической прочности. ТПЭЛС, подвергнутые стандартному термическому отжигу при $T_0 = 500^{\circ}\text{C}$ (кривые 3, 3'), имеют более высокие значения яркости и эффективности электролюминесценции, однако меньшую крутизну вольт-яркостных характеристик и малый запас электрической прочности, по-видимому, вследствие ухудшения при термическом отжиге свойств слоев диэлектриков. Поэтому обычно термический отжиг проводят до нанесения верхнего диэлектрика.

Известно [2], что легирование ZnS марганцем, который является эффективным центром люминесценции в ZnS, изоэлектронно замещая атом цинка в катионной подрешетке, происходит более эффективно при наличии в последней пустот — вакансий цинка (V_{Zn}), куда и встраивается марганец, о чем свидетельствует наблюдаемое при легировании ZnS марганцем уменьшение самоактивированного излучения. Наблюдаемое в процессе УФ-отжига увеличение самоактивированного излучения в нелегированных пленках ZnS и, наоборот, уменьшение его в пленках ZnS:Mn, свидетельствует о стимуляции УФ-квантами процессов образования дефектов V_{Zn} и, следовательно, диффузии ионов марганца, образующих дополнительные центры свечения. Известно [5], что энергии активации таких процессов значительно уменьшаются в сильно разупорядоченных решетках, поэтому процессы могут быть существенными и при облучении импульсами УФ-квантов допороговой мощности [6].

Предполагается, что обнаруженный эффект влияния импульсов УФ-излучения допороговой мощности на свойства пленок ZnS:Mn, напыленных при $T_{\text{п}} < 150^{\circ}\text{C}$ и, следовательно, имеющих значительное количество неравновесных дефектов, в том числе и включений атомов марганца, обусловлен фотостимуляцией процессов образования дефектов типа V_{Zn} и диффузии Mn с образованием дополнительных центров свечения. При этом уменьшается количество мелких состояний, влияющих на яркость и эффективность электролюминесценции, крутизну вольт-яркостной характеристики, стабильность работы ТПЭЛС.

Оптимизация условий УФ-отжига не проводилась, а из полученных результатов следует, что 15-минутное облучение ТПЭЛС импульсами лазера ЛГИ-21 эквивалентно термическому отжигу ТПЭЛС при 400°С в вакууме в течение 1 h. Таким образом, показана возможность замены термического отжига кратковременным избирательным УФ-отжигом, что, упрощая и удешевляя технологию изготовления ТПЭЛС, позволяет получать их с приемлемыми характеристиками на дешевых легкоплавких подложках.

Автор выражает благодарность Л.И. Велигуре за помощь в изготовлении исследованных структур.

Список литературы

- [1] *Ono Y.F.* Electroluminescent Displays. Singapore: World Scientific, 1995. P. 187.
- [2] *United States Patent 4, 442, 136 10/1984* Jonson.
- [3] *Велигура Л.И., Кононец Я.Ф., Остроухова О.А.* // Тез. Междунар. конф. по люминесценции. М.: ФИАН, 1994. С. 232.
- [4] *Nichols J.E., Devis J.J., Covenott B.C.* // J. Phys. C. Solid. State Phys. 1979. V. 12. P. 370.
- [5] *Емельянов В.И.* // Изв. Рос. АН. Сер. физ. 1992. Т. 56. № 4. С. 147.
- [6] *Прудников Р.В., Кашкаров П.К., Кашкаров В.Ю.* // Вестн. Моск. ун-та. 3. Физика и астрономия. 1995. Т. 36. С. 61.