

# Гамма- и электронно-лучевое модифицирование цинкосульфидных люминофоров

© М.М. Сычев<sup>¶</sup>, Е.В. Комаров, Л.В. Григорьев<sup>\*¶¶</sup>, С.В. Мякин<sup>+</sup>,  
И.В. Васильева<sup>+</sup>, А.И. Кузнецов, В.П. Усачева<sup>†¶¶¶</sup>

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный университет,  
198504 Петергоф, Россия

<sup>+</sup> Технологический центр „РАДИАНТ“,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>†</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 28 декабря 2005 г. Принята к печати 24 января 2006 г.)

Исследовано воздействие  $\gamma$ -лучей и электронного пучка на электролюминесценцию люминофоров  $\text{ZnS:Cu,Br}$  и  $\text{ZnS:Cu,Al,Br}$ . Облучение обоих образцов  $\gamma$ -квантами и образца  $\text{ZnS:Cu,Br}$  электронным пучком позволяет повысить яркость свечения на 20–35% при оптимальной дозе 5–10 Мрад. При этом в спектре люминесценции всех образцов увеличивается относительная интенсивность „зеленой“ полосы, предположительно вследствие диссоциации донорно-акцепторных пар  $\text{Cu}_i - \text{Cu}_{\text{Zn}}$  и  $\text{Br}_{\text{Zn}} - \text{V}_{\text{Zn}}$ . Таким образом, облучение позволяет регулировать яркость и цвет свечения люминофоров, что может быть использовано для нехимической литографии люминесцентных слоев.

PACS: 61.80.Cb, 61.80.Ed, 61.82.Fk, 78.60.Fi, 81.40.Tv

## 1. Введение

Для совершенствования работы электролюминесцентных устройств необходима, в частности, разработка люминофоров, способных ярко светиться при низких напряжениях возбуждения, что позволяет снизить энергопотребление и увеличить срок службы изделий [1]. Обычный подход к оптимизации цинкосульфидных электролюминофоров — это регулирование температурно-временного режима синтеза и отжига люминофоров. В процессе синтеза происходит диффузия активатора (Cu) в матрицу люминофора с образованием твердого раствора  $\text{ZnS:Cu}$ . При охлаждении после высокотемпературного синтеза растворимость меди уменьшается, и твердый раствор частично распадается с образованием гетеропереходов  $\text{ZnS-Cu}_x\text{S}$ , где под действием внешнего электрического поля происходит инжекция носителей [1,2]. Отжиг после синтеза содействует дополнительному распаду твердого раствора, формированию новых гетеропереходов и повышению эффективности люминофоров. Как показано в работе [3], при превышении определенных температур и времен отжига роста яркости свечения больше не происходит или она даже снижается. Таким образом, сугубо термическое воздействие на систему ограничено, так как при этом она продолжает находиться в неравновесном состоянии; соответственно существует возможность дальнейшего повышения эффективности за счет нетепловых воздействий.

В наших предыдущих работах было показано, что электронно-лучевое модифицирование прошедшего отжига в оптимальных условиях образца цинкосульфидного люминофора позволяет добиться дополнительного распада твердого раствора  $\text{ZnS-Cu}$  и существенного повышения яркости электролюминесценции [4]. Цель данной работы состояла в проверке возможности повысить эффективность электролюминесценции (ЭЛ) цинкосульфидных люминофоров  $\gamma$ -облучением и в сравнении этих результатов с эффектом электронно-лучевой обработки.

## 2. Методы исследований

Активированные медью цинкосульфидные электролюминофоры синтезировали в соответствии с методикой, изложенной в работе [5]. Для сравнения изготовили два образца: соактивированный бромом люминофор ( $\text{ZnS:Cu,Br}$ ) зелено-голубого цвета свечения и соактивированный алюминием и бромом люминофор ( $\text{ZnS:Cu,Al,Br}$ ) зеленого цвета свечения.

Спектры электролюминесценции измеряли в режиме возбуждения (180 В, 400 Гц) с использованием спектрофлюориметра СДЛ-2. Яркость электролюминесценции измеряли на частоте 400 Гц яркометром ИЛ-1700. Содержание меди в образцах определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе „КВАНТ-АФА“.

Электронно-лучевая обработка производилась при помощи резонансно-трансформаторного ускорителя электронов РТЭ-1В. Порошок помещался в полиэтиленовый пакет и подвергался сканированию электронным лучом. Энергия электронов составляла 900 кэВ, доза облучения

<sup>¶</sup> E-mail: msychoy@yahoo.com

<sup>¶¶</sup> E-mail: lvgrigoryev@mail.ru

<sup>¶¶¶</sup> E-mail: Val.Usacheva@mail.ioffe.ru

варьировалась от 2.5 до 15 Мрад. Образцы при этом не нагревались.

Для  $\gamma$ -лучевой обработки использовалась установка „Исследователь“. В качестве источника  $\gamma$ -лучей в ней используется изотоп  $^{60}\text{Co}$  со средней энергией квантов 1.25 МэВ. Образцы порошка помещались в стеклянные емкости и подвергались облучению дозами от 1 до 20 Мрад.

### 3. Облучение электролюминофора ZnS:Cu,Br

Влияние  $\gamma$ - и электронного облучения на люминофор ZnS:Cu,Br проиллюстрировано на рис. 1. Как следует из рисунка,  $\gamma$ -облучение повышает яркость электролюминесценции на 30–35% при дозе 5–15 Мрад. Воздействие электронным лучом также увеличивает яркость, причем ее рост и оптимальная доза (10 Мрад) фактически аналогичны результатам  $\gamma$ -облучения. Дальнейшее увеличение дозы в обоих случаях приводит к снижению яркости, вероятно, из-за накопления радиационных дефектов.

Более детальное представление о вызванных облучением изменениях можно получить из анализа вольт-яркостных характеристик, представленных на рис. 2, а также спектров люминесценции. Линейные участки вольт-яркостных кривых мы аппроксимировали следующим уравнением

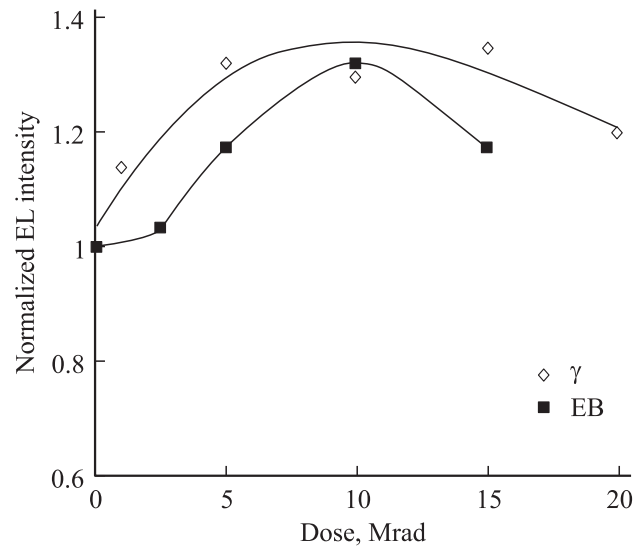
$$L = K(U - U_0), \quad (1)$$

где  $L$  — яркость электролюминесценции,  $U$  — напряжение возбуждения,  $U_0$  — пороговое напряжение,  $K$  — коэффициент крутизны вольт-яркостной характеристики. Низкие величины порогового напряжения позволяют понизить рабочее напряжение электролюминесцентного устройства, а высокие значения коэффициента крутизны — эффективно регулировать его яркость. Величины  $U_0$  и  $K$  сведены в табл. 1, там же представлены значения светового эквивалента  $W$ . Как следует из табл. 1, обработка  $\gamma$ -лучами практически не влияет на пороговое напряжение люминофора ZnS:Cu,Br, но существенно увеличивает коэффициент крутизны вольт-яркостной характеристики. Причина такого увеличения понятна из рис. 3 и 4. Из рис. 3 ясно, что  $\gamma$ -облучение вызвало длинноволновое смещение спектра электролюминесценции.

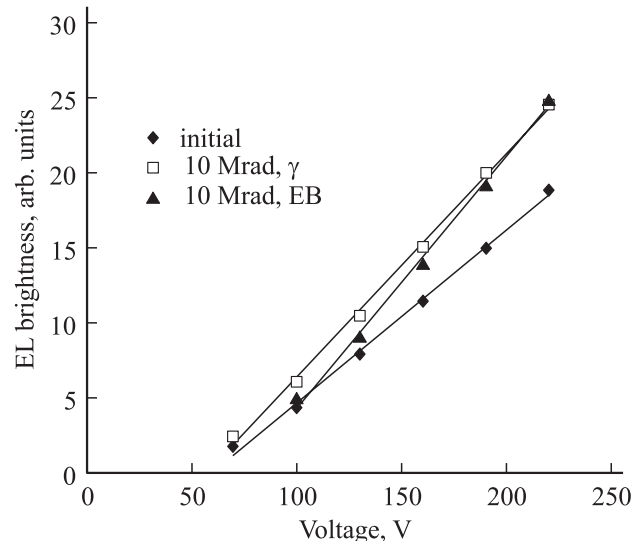
При разложении спектра ЭЛ исходного люминофора (рис. 4, кривая 1) методом Аленцева—Фока видно, что

**Таблица 1.** Изменение свойств люминофора ZnS:Cu,Br после облучения

| Образец                          | $K$ , кд/м <sup>2</sup> В | $U_0$ , В | $W$ , лм/В |
|----------------------------------|---------------------------|-----------|------------|
| Исходный                         | 0.12                      | 59        | 223        |
| $\gamma$ -облученный (5 Мрад)    | 0.15                      | 57        | 282        |
| Облученный электронами (10 Мрад) | 0.17                      | 74        | 277        |



**Рис. 1.** Зависимости нормализованной яркости электролюминесценции люминофора ZnS:Cu,Br от дозы  $\gamma$ - и электронного облучения.



**Рис. 2.** Влияние  $\gamma$ - и электронного облучения на вольт-яркостные характеристики ZnS:Cu,Br.

спектр состоит из двух основных полос с максимумами при 455 (2) и 500 (3) нм (2.7 и 2.5 эВ соответственно). Известно, что эти полосы обусловлены присутствием двух типов люминесцентных центров в люминофорах ZnS:Cu, соактивированных галогеном [6]. „Синяя“ полоса связана с донорно-акцепторными парами  $\text{Cu}_i - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ , а „зеленая“ — с парами  $\text{Br}_s - \text{Cu}_{\text{Zn}}$ .

Сравнение рис. 3 и 4 показывает, что после  $\gamma$ -облучения в спектре значительно снижается относительная интенсивность „синей“ полосы. Это может быть вызвано тем, что ассоциаты  $\text{Cu}_i - \text{Cu}_{\text{Zn}}$  менее устойчивы к облучению  $\gamma$ -квантами и диссоциируют, в результате

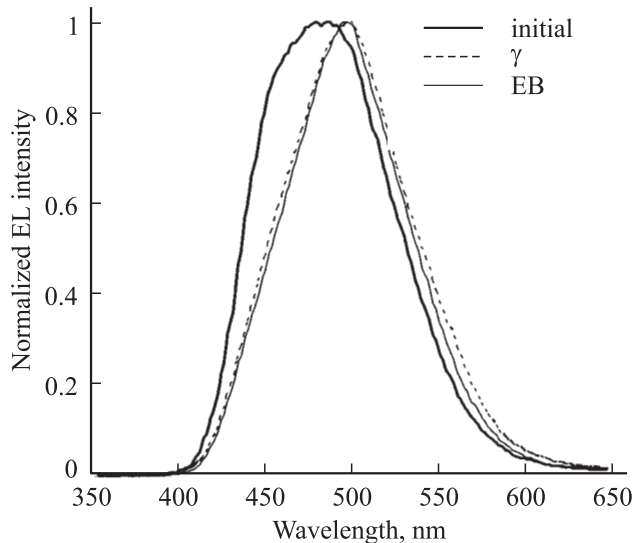


Рис. 3. Влияние  $\gamma$ - и электронного облучения на спектры электролюминесценции люминофоров ZnS:Cu,Br.

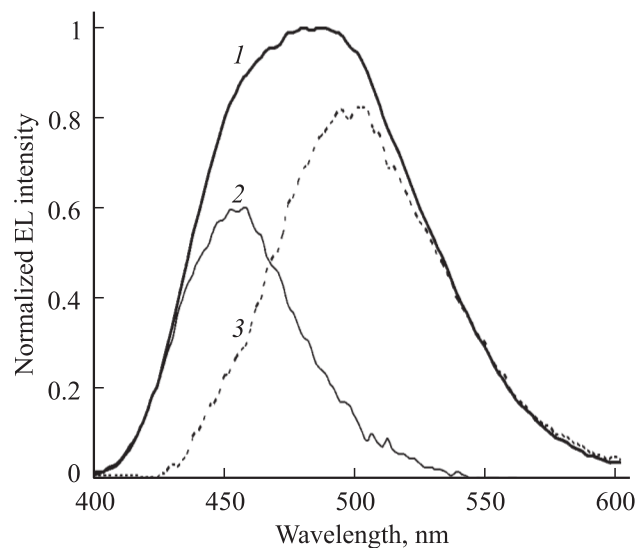


Рис. 4. Разложение спектра электролюминесценции ZnS:Cu,Br (1) на полосы (2, 3).

чего излучение сдвигается в „зеленую“ область, к которой человеческий глаз более чувствителен. Последний столбец в табл. 1 показывает, что  $\gamma$ -облучение увеличило световой эквивалент ( $W$ ) на 26% — практически на ту же величину, на которую увеличился коэффициент крутизны. Учитывая, что пороговое напряжение практически не изменилось, можно сделать вывод, что увеличение яркости электролюминесценции ZnS:Cu,Br после  $\gamma$ -облучения происходит исключительно за счет перераспределения излучения в „зеленую“ область, а повышения эффективности ЭЛ не происходит.

Подобное изменение спектра электролюминесценции и увеличения люмен-эквивалента  $W$  имеет место и

в случае электронного облучения ZnS:Cu,Br. Однако увеличение коэффициента крутизны  $K$  на 45% в этом случае значительно выше, чем изменение люмен-эквивалента  $W$  (24%). Таким образом, можно заключить, что в случае электронно-лучевой обработки, кроме диссоциации „синих“ центров, имеет место какой-то дополнительный процесс, который увеличивает эффективность люминофора. В наших работах ранее было показано, что это — разложение твердого раствора ZnS—Cu с формированием дополнительных гетеропереходов ZnS—Cu<sub>x</sub>S. Очевидно, в данном случае имеет место тот же самый процесс. В случае  $\gamma$ -облучения ZnS:Cu,Br такой механизм отсутствует, вероятно, вследствие того, что формирование дислокаций малоэффективно, в то время как такие дислокации необходимы как места для зарождения фазы сульфида меди.

Пороговое напряжение  $U_0$  в случае электронно-лучевой обработки увеличилось (табл. 1), вероятно, из-за окисления поверхности сульфида цинка озоном, произведенным ускоренными электронами. Таким образом, облученный электронами люминофор намного ярче исходного, но только при высоких напряжениях.

#### 4. Облучение электролюминофора ZnS:Cu,Al,Br

Результаты по влиянию  $\gamma$ - и электронно-лучевого модифицирования на яркость ЭЛ ZnS:Cu,Al,Br представлены на рис. 5. Из рисунка следует, что, как и в случае ZnS:Cu,Br,  $\gamma$ -облучение образца ZnS:Cu,Al,Br увеличило его яркость, хотя и в меньшей степени. Оптимальная доза в данном случае составила 5 Мрад. В случае электронно-лучевой обработки яркость электролюминесценции уменьшилась. Величины порогового напряжения  $U_0$  и коэффициента крутизны  $K$  для исходного и облученных образцов представлены в табл. 2.

Как можно видеть из данных, представленных в табл. 2, коэффициент крутизны образца ZnS:Cu,Al,Br значительно выше, а пороговое напряжение ниже по сравнению с образцом ZnS:Cu,Br (см. табл. 1). Это связано с тем, что, как известно, введение алюминия в качестве соактиватора в дополнение к брому увеличивает растворимость меди [2] — ее содержание, по данным химического анализа, увеличилось с 0.045 до 0.125 масс%. В спектре электролюминесценции в этом случае преобладает „зеленая“ полоса (см. рис. 6), которая связана с донорно-акцепторными парами Al<sub>Zn</sub>—Cu<sub>Zn</sub> [6].

Таблица 2. Изменение свойств люминофора ZnS:Cu,Al,Br после облучения

| Образец                          | $K$ , кд/м <sup>2</sup> В | $U_0$ , В | $W$ , лм/В |
|----------------------------------|---------------------------|-----------|------------|
| Исходный                         | 0.39                      | 48        | 335        |
| $\gamma$ -облученный (5 Мрад)    | 0.46                      | 45        | 364        |
| Облученный электронами (10 Мрад) | 0.37                      | 54        | 394        |

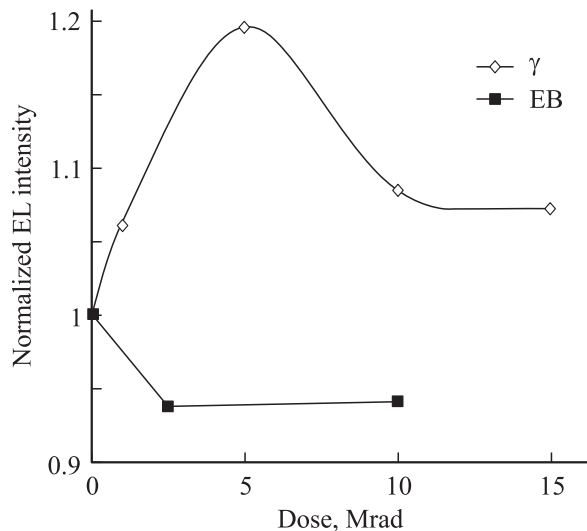


Рис. 5. Влияние дозы облучения на яркость электролюминесценции ZnS:Cu,Al,Br.

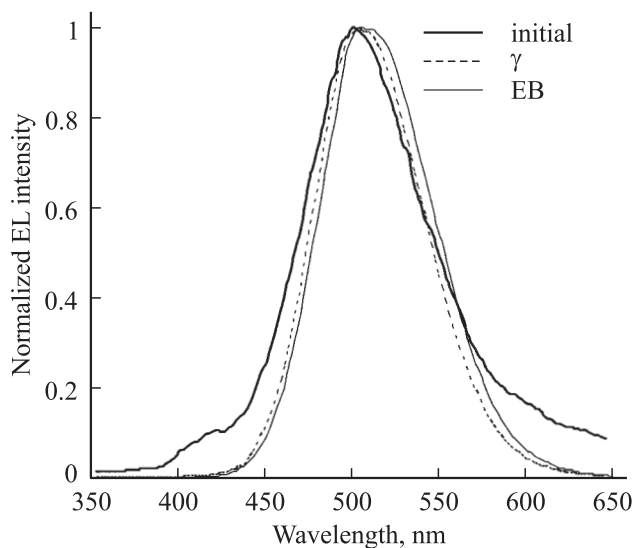


Рис. 6. Спектры электролюминесценции исходного и облученных образцов ZnS:Cu,Al,Br.

В спектре также присутствует „синяя“ полоса, подобная полосе люминофора, соактивированного бромом, и „желто-зеленая“ полоса с максимумом при 555 нм (2.2 эВ), вероятно, связанная с центрами  $\text{Br}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$  [7].

Как видно из рис. 6, и  $\gamma$ -, и электронно-лучевая обработка приводят к уменьшению относительной интенсивности синей полосы подобно тому, как это было в случае образцов ZnS:Cu,Br. Относительная интенсивность „желто-зеленой“ полосы тоже уменьшается. Это позволяет предположить, что данные центры также диссоциируют при облучении. В целом можно сделать вывод, что центры свечения, содержащие межузельные атомы и вакансии, менее устойчивы в сравнении с парами  $\text{Al}_{\text{Zn}}-\text{Cu}_{\text{Zn}}$  и  $\text{Br}_{\text{S}}-\text{Cu}_{\text{Zn}}$ .

Из результатов, представленных в табл. 2, следует, что после  $\gamma$ -облучения ZnS:Cu,Al,Br пороговое напряжение  $U_0$  почти не изменилось, а коэффициент крутизны  $K$  увеличился на  $\sim 20\%$ . Световой эквивалент  $W$  в результате  $\gamma$ -обработки увеличился на  $\sim 10\%$ . Таким образом, можно считать, что увеличение яркости в основном связано с изменением спектра.

Для образца, облученного электронами, пороговое напряжение увеличивается, как и в случае образцов состава ZnS:Cu,Br. Однако в данном случае обработка электронами не только не улучшила яркость, а даже несколько ее уменьшила, несмотря на увеличение светового эквивалента, вероятно, вследствие радиационных повреждений. Таким образом, в этом случае разложение твердого раствора  $\text{ZnS}-\text{Cu}_x\text{S}$  не происходит, вероятно, вследствие того, что алюминий улучшает растворимость меди в ZnS и тем самым стабилизирует систему.

## 5. Заключение

Таким образом,  $\gamma$ - и электронно-лучевое модифицирование позволяют направленно регулировать яркость и спектр электролюминесценции цинкосульфидных люминофоров. Этот эффект можно использовать для литографии люминесцентных слоев в технологии дисплеев и других оптоэлектронных устройств. Такой метод не требует применения дорогих и вредных химических реактивов, а, главное, позволяет уменьшить размер пикселей, так как  $\gamma$ -облучение и электронный пучок позволяют модифицировать области очень небольшого размера.

## Список литературы

- [1] *Электролюминесцентные источники света*, под ред. И.К. Верещагина (М., Энергоатомиздат, 1990) с. 167.
- [2] *Прикладная электролюминесценция*, под ред. М.В. Фока (М., Сов. радио, 1974).
- [3] В.В. Бахметьев. Автореф. канд. дис. (СПб., 2005).
- [4] В.В. Бахметьев, М.М. Сычев, С.В. Мякин, Л.В. Хаванова, И.В. Васильева, В.Г. Корсаков, А.И. Кузнецов. *Опт. журн.*, **70** (7), 74 (2003).
- [5] M.M. Sychoy. In: *Advances in Photonic Materials and Devices* (A CerS, Ohio, 2005) v. 163, p. 50.
- [6] *Phosphor Hand Book*, ed. by S. Shinoya, W.M. Yen (CRC Press, N. Y., 1999) p. 320.
- [7] J.S. Lewis, M.R. Davidson, P.R. Holloway. *J. Appl. Phys.*, **92** (11), 6653 (2002).

Редактор Т.А. Полянская

## Gamma- and electron-beam modification of zinc sulfide phosphors

*M.M. Sychov, E.V. Komarov, L.V. Grigoriev\**,  
*S.V. Mjakin<sup>+</sup>, I.V. Vasilieva<sup>+</sup>, A.I. Kuznetsov,*  
*V.P. Usacheva<sup>†</sup>*

St. Petersburg State Institute of Technology  
(Technical University),  
190013 St. Petersburg, Russia

\* St. Petersburg State University,  
198504 Peterhoff, Russia

<sup>+</sup> Technology Center „RADIANT“,  
St. Petersburg, Russia

<sup>†</sup> Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Effect of gamma-rays and electron-beam on the electroluminescence of ZnS:Cu,Br and ZnS:Cu,Al,Br phosphors is reported. Irradiation of both phosphors with gamma-quanta and ZnS:Cu,Br with electrons resulted in 20–35% improvement of brightness at the optimum dose of 5–10 Mrad. In the luminescence spectra of all irradiated samples increase of relative intensity of „green“ band was observed, supposedly due to the dissociation of  $Cu_i-Cu_{Zn}$  and  $Br_{Zn}-V_{Zn}$  donor-acceptor pairs. Thus, the irradiation makes it possible to control the brightness and colour of luminescent of zinc sulfide phosphors, what may be used for the non-chemical patterning of luminescent layers.