

06;07

Электролюминесцентные слои на основе $\text{ZnS}:\text{Cu}$, осажденного в матрицы пористого анодного Al_2O_3

© Р.Г. Валеев¹, Д.И. Петухов^{1,2}, А.И. Чукавин¹, А.Н. Бельтюков¹¹ Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: rishatvaleev@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 сентября 2015 г.

Предложено использование в качестве светоизлучающего слоя электролюминесцентных источников света новый нанокompозитного материала: наноструктуры легированного медью сульфида цинка в матрице пористого оксида алюминия. Осаждение материала проведено методом вакуумно-термического напыления. Исследованы микроструктура слоев, распределение примеси в слое электролюминофора, спектры электролюминесценции при различных концентрациях меди в $\text{ZnS}:\text{Cu}$.

Светоизлучающие электролюминесцентные панели на основе порошков и тонких пленок электролюминофоров нашли широкое применение, в основном в устройствах символьного отображения информации, панелях подсветки рекламных конструкций. Последние разработки позволили создать тонкопленочные панели постоянного тока с питанием от обычных батарей, что позволяет их использовать в коммерческих приложениях [1].

Основными материалами для электролюминесцентных источников света (ЭЛИС) являются легированные медью, хлором, марганцем и другими элементами порошки и пленки сульфида цинка. От концентрации и типа легирующего элемента зависят длина волны и интенсивность излучения, т.е. существуют условия, при которых возможно создание источника излучения белого света [2]. Но наряду с несомненными достоинствами электролюминесцентных источников света, такими как простота технологии их создания и, как следствие, низкая стоимость, возможность производства панелей больших размеров, имеются и существенные недостатки: высокое энергопотребление и необходимость

специфических источников питания, а также малое время их работы (до 1000 h по сравнению со светодиодами, которые являются практически „вечными“). Это происходит вследствие деградации рабочего слоя из-за специфического принципа работы таких устройств в экстремально высоких электрических полях (предпробойная люминесценция). Повысить эффективность и увеличить срок работы может применение в электролюминесцентных слоях наноразмерных частиц люминофоров [2]. Классические ЭЛИС состоят из люминофорного слоя, размещенного между обкладками проводника, и имеют, как правило, два диэлектрических буферных слоя [3]. Диэлектрик, выполняя роль носителя наночастиц люминофора, может защитить материал от влияния внешних воздействий и тем самым повысить эксплуатационные характеристики ЭЛИС. Также следует отметить, что формирование упорядоченного массива наноструктур материала люминофора одинакового размера и формы позволяет представить каждую наночастицу в качестве отдельного излучателя света, при этом когерентное сложение излучения от каждого источника приведет к существенному увеличению интенсивности света [4].

Вакуумно-термический метод широко применяется при создании микроэлектронных устройств. Ранее для формирования нанокомпозитов полупроводников в диэлектрических матрицах нами было предложено использовать осаждение материалов на пористую поверхность анодного оксида алюминия (АОА) [5]. Экспериментальные подходы, применяемые для формирования матриц пористого Al_2O_3 , позволяют получать пленки с уникальной пористой структурой, параметры которой (диаметр, длина и расстояние между соседними порами) можно варьировать в процессе синтеза [6]. В данном случае материал, достигая пористого АОА, закрепленного на подложкодержателе, формирует наноструктуры, размер и форма которых задаются геометрическими характеристиками пористой структуры матрицы (диаметр пор и расстояние между ними).

Таким образом, целью данной работы является получение люминофорного слоя ЭЛИС на основе нанокомпозитов $ZnS:Cu@Al_2O_3$, а также исследование микроструктуры слоев, распределения примеси в слое электролюминофора, спектров электролюминесценции при различных концентрациях меди в $ZnS:Cu$.

Матрицы анодного оксида алюминия были синтезированы методом двухстадийного анодного окисления [6]. Сульфид цинка, легированный медью, напылялся на пористую поверхность АОА методом дискретного

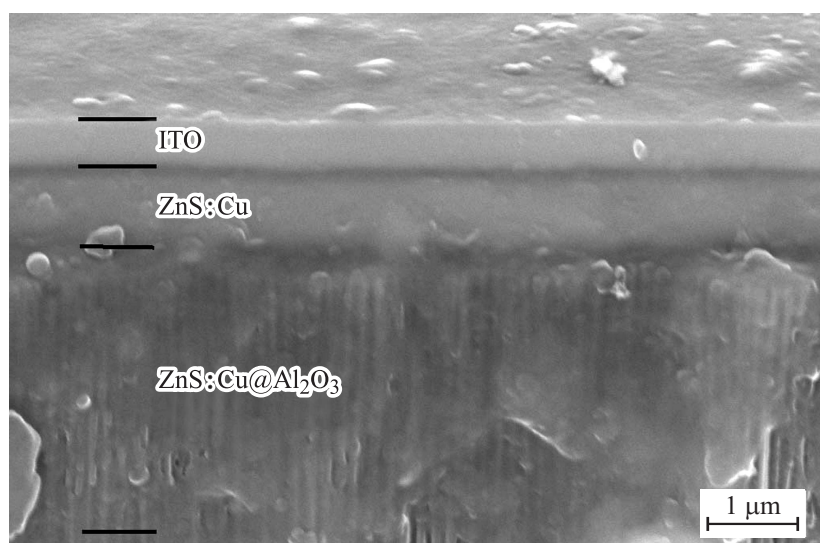


Рис. 1. Типичное СЭМ-изображение скола образца ЭЛИС.

термического испарения смеси порошков ZnS (99.99) и Cu (99.99%) в условиях высокого (не хуже 10^{-5} Pa) вакуума. Для формирования верхнего контакта электролюминесцентного источника на поверхность ZnS:Cu осаждали слой прозрачного проводника ITO (Indium-Tin Oxide, $\text{In}_2\text{O}_3 \times \text{SnO}_2$).

На пористые пленки АОА, полученные анодным окислением пластин алюминия при фиксированном напряжении 80 V, был осажден ZnS:Cu с атомным процентным содержанием меди 5 и 10%. Температура подложки при осаждении составляла 200°C. На микрофотографии, представленной на рис. 1, видно, что, попадая при осаждении в поры матрицы, материал зарастивает их, в итоге образуя практически сплошную пленку на поверхности АОА. После проведения послойного анализа химического состава люминофорного слоя с целью изучения равномерности распределения меди по толщине на образцы проводилось осаждение прозрачно-проводящего слоя ITO.

На рис. 2 представлены концентрационные распределения цинка, серы и меди в толщине слоя около 10 nm, полученные методом рентге-

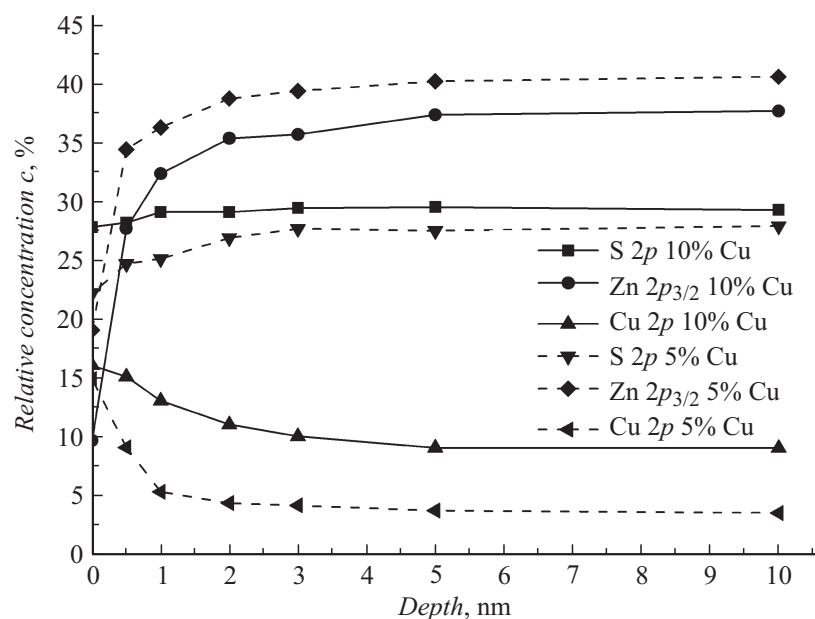


Рис. 2. Распределение Zn, S и Cu по толщине люминофорного слоя для образцов ZnS:5% Cu (сплошная линия) и ZnS:10% Cu (штриховая линия).

ноэлектронной спектроскопии (РЭС) на спектрометре Specs. Обработка спектров проводилась с помощью пакета программ CasaXPS. Видно, что поверхность обогащена медью, содержание которой выравнивается после 2–3 min травления и в целом повторяет стехиометрию, заданную смесью порошков ZnS и Cu.

Электролюминесценция изготовленных ЭЛИС исследовалась с помощью спектрометра Renishaw InVia (Великобритания) с возбуждением переменным током напряжением 220 V и частотой 50 Hz. На спектрах, представленных на рис. 3, имеется максимум излучения в 540 nm, что соответствует возбуждению люминесценции, вызванной рассеянием носителей заряда, вырванных из зоны проводимости, на дефектных уровнях $t_2\text{Cu}$ [7]. При этом видно, что интенсивность излучения растет с увеличением концентрации меди в слое люминофора, что также закономерно: растет количество дефектных уровней t_2 .

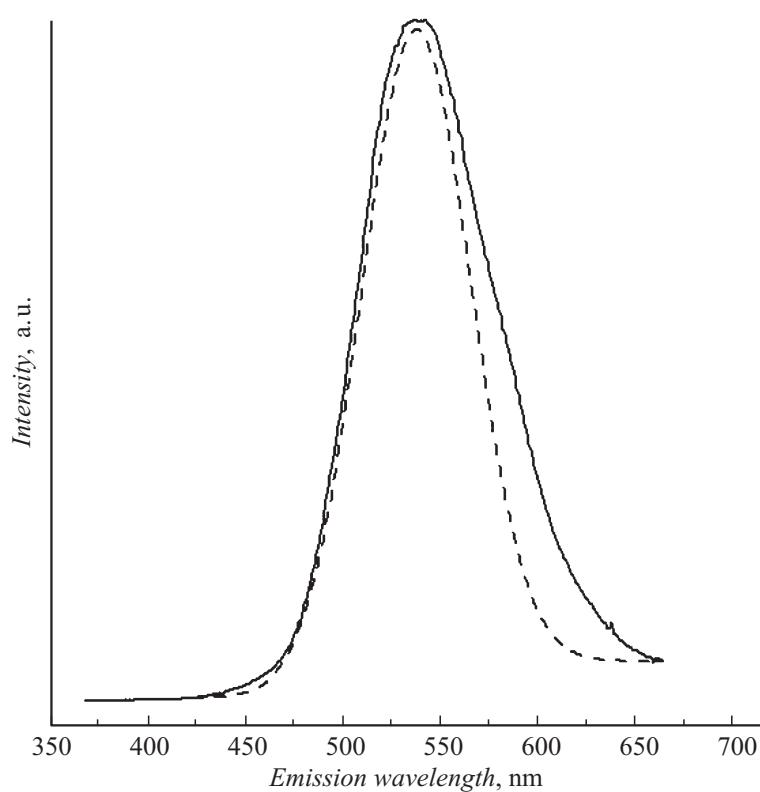


Рис. 3. Спектры электролюминесценции ЭЛИС на базе люминофорных слоев ZnS:Cu в матрице пористого Al_2O_3 : ZnS:5% Cu (сплошная линия) и ZnS:5% Cu (штриховая линия).

Таким образом, в работе предложены новый материал и методика его использования в качестве активного слоя электролюминесцентных источников света: нанокompозит легированного сульфида цинка, осажденного методом термического испарения в поры матриц анодного оксида алюминия. Исследования состава и структуры химических связей материала методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что при осаждении стехиометрия наноструктур ZnS:Cu, образованных в порах матрицы, хорошо соответствует стехиометрии,

рассчитанной при изготовлении смеси порошков ZnS и Cu. При возбуждении люминесценции электрическим полем напряжением 220 V и частотой 50 Hz максимум излучения достигается в зеленой области спектра при длине волны 540 nm, что связано с рассеянием носителей заряда на дефектных уровнях $t_2\text{Cu}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 15-19-10002).

Список литературы

- [1] http://www.surelight.com/files/EL_Parallel_Panel_Technical_Data_sheet.pdf.
- [2] Fang X., Zhai T., Gautam U.K., Li L., Wu L., Bando Y., Goldberg D. // Prog. Mater. Sci. 2009. V. 56. P. 175–287.
- [3] Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н., Ветошкин В.М., Романов Э.А., Елисеев А.А. // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 6. С. 153–155.
- [4] Xu H.J., Li X.J. // Semicond. Sci. Technol. 2009. V. 24. P. 075008(6).
- [5] Valeev R., Romanov E., Beltukov A., Mukhgalin V., Roslyakov I., Eliseev A. // Phys. Stat. Sol. C. 2012. V. 9. N 6. P. 1462–1465.
- [6] Jeong M.-C., Oh B.-Y., Ham M.-H., Myoung J.-M. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 202105(3).
- [7] Murugadoss G. // Particuology. 2013. V. 11. P. 566–573.