

Люминесцирующие пленки ZnS:Cu, полученные химическим методом

© С.В. Свечников, Л.В. Завьялова[¶], Н.Н. Рощина, В.Е. Родионов, В.С. Хомченко, Л.И. Бережинский, И.В. Прокопенко, П.М. Литвин, О.С. Литвин, Ю.В. Коломзаров*, Ю.А. Цыркунов*

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

* Специальное конструкторско-технологическое бюро Института физики полупроводников
Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

(Получена 21 марта 2000 г. Принята к печати 30 марта 2000 г.)

Впервые химическим безвакуумным методом получены пленки ZnS:Cu с яркой фотолюминесценцией. Они изготовлены путем совместного пиролиза дитиокарбаматов цинка и меди на стеклянных и керамических подложках, нагретых до 260–300°C. Для этих пленок характерна плотная упаковка практически идентичных зерен, размеры которых зависят от типа подложки. Спектры фото- и электролюминесценции содержат типичные для меди полосы: голубую, зеленую и желтую. Соотношение интенсивности полос зависит от условий приготовления пленок и их возбуждения, что позволяет изменять цвет свечения излучателей в широком диапазоне — от голубого до белого.

Тонкие пленки ZnS:Cu в качестве излучателей зеленого и синего свечения представляют значительный интерес для создания различного типа оптоэлектронных устройств. Эффективность работы таких излучателей определяется свойствами пленок, зависящими от способа их изготовления. Полученные известными вакуумными способами пленки ZnS:Cu пока не нашли практического применения по причине быстрой, по сравнению с пленками ZnS:Mn, деградации тонкопленочных электролюминесцентных структур (ТПЭЛС) на их основе.

Недавно [1,2] было показано, что ТПЭЛС на основе сегнетокерамики со слоем ZnS:Cu, изготовленным электронно-лучевым испарением в вакууме (методом ЕВЕ) с последующим отжигом, характеризуются более медленной (с большими на 1–2 порядка временами) по сравнению с обычной для ZnS:Cu деградацией электролюминесцентного слоя. Это позволяет считать их перспективными для практического применения.

Вместе с тем в настоящее время широкое распространение при изготовлении ТПЭЛС на основе пленок ZnS:Mn получили химические методы и прежде всего метод химического разложения металлоорганических соединений (МОСVD) [3]. Одним из них, наиболее простым и достаточно перспективным, является метод получения пленок различных полупроводниковых материалов из хелатных металлоорганических соединений (МОС) [4–6]. Из этих прекурсоров в числе прочих тонкопленочных элементов и структур изготовлены электролюминесцентные излучатели на основе пленок ZnS:Mn с большими значениями яркости и светоотдачи [4,5]. Пленки получены при температуре 240–300°C в результате совместного пиролиза дитиокарбаматов цинка и марганца, взятых в определенных соотношениях.

Цель данной работы — исследование возможности получения электролюминесцентных пленок ZnS:Cu аналогичным безвакуумным химическим методом из хелатных

МОС цинка и меди, исследование их кристаллической структуры и спектров излучения.

1. Объекты исследований и методики эксперимента

Хелатные МОС цинка и меди [7], используемые в данной работе, относятся к классу металлоорганических соединений, для которых характерно наличие сложных анионов — лигандов. Анионы — лиганды присоединяются к металлу — комплексообразователю одновременно двумя своими составными частями, формируя хелатное кольцо, через химические элементы, образующие внутреннюю сферу комплексообразователя. В состав внутренней сферы, окружающей непосредственно металл, могут входить атомы серы, селена, теллура, а также кислорода. Мы использовали серосодержащие соединения, дитиокарбаматы [8], которые применялись нами в работе [4], а позднее авторами работы [9] для получения пленок CdS и CdZnS.

При нанесении пленок ZnS:Cu, легированных непосредственно в процессе роста, так же как и в работе [5] для ZnS:Mn, мы применяли одноступенчатые соединения ZnL₂ и CuL, где L — серосодержащий дитиокарбаматный лиганд. При получении пленок ZnS использовали одно исходное вещество, для пленок ZnS:Cu — два вещества. В качестве растворителя использовали пиридин.

Термический анализ соединений ZnL₂ и CuL показал, что они имеют одинаковые стадии превращения вещества под действием температуры. Однако все критические температуры (плавления, разложения и кристаллизации продуктов разложения) для CuL имеют более низкие (на 30–60°C), чем для ZnL₂, значения.

Осаждение пленок ZnS:Cu производили на воздухе в проточном негерметичном реакторе. Подложки размещали на плоском горизонтально расположенном нагревателе. Распыление производили с использованием распыляющего устройства, расположенного над под-

[¶] Факс: (004)2658342
E-mail: Zavyalov@i.com.ua

ложкой, с помощью сжатого воздуха при давлении $(0.6-1.2) \cdot 10^5$ Па. Время осаждения пленки толщиной $0.5-1.0$ мкм составляет $5-20$ мин в зависимости от скорости распыления и температуры подложки. Концентрации основного исходного вещества — дитиокарбамата цинка $[(C_2H_5)_2NCS_2]_2Zn$ составляет 4 вес %, т.е. соответствует ~ 0.1 М раствору, скорость распыления $1-2$ мл/мин, температура подложки $220-300^\circ\text{C}$.

Исследование зависимости скорости роста пленок от температуры подложки показало, что в диапазоне $220-300^\circ\text{C}$ для пленок ZnS скорость роста изменяется в пределах от 5 до $20 \text{ \AA}/\text{с}$, а для пленок Cu_2S — в пределах от 3 до $15 \text{ \AA}/\text{с}$.

Вследствие этого различия в скоростях роста содержание Cu в исходном растворе (C_s) выбирается существенно отличным от содержания Cu в пленке (C_f); аналогично [6]

$$C_s = (V_1/V_2)C_f,$$

где V_1 и V_2 — скорости роста пленок ZnS и Cu_2S соответственно при постоянных значениях температуры подложки и интенсивности потока исходного вещества. Полученные экспериментально значения V_1/V_2 позволяют рассчитать с достаточной точностью соотношения исходных веществ, обеспечивающих заданную концентрацию меди в пленках сульфида цинка.

Исследование электролюминесценции проводилось на структурах двух типов: обычная МДПДМ структура (металл–диэлектрик–полупроводник–диэлектрик–металл) на стеклянной подложке, когда излучение выводится через подложку, и инверсная МДПДМ структура на керамической подложке, когда излучение выводится через прозрачный верхний электрод, аналогично [2]. В качестве электродов в структуре обычного типа использовали In_2O_3 и Al; диэлектриками служили пленки SiO_2 , Al_2O_3 толщиной 80 и 100 нм. Толщина электролюминесцентного слоя в структурах обоих типов составляла ~ 0.5 мкм. Все рабочие слои, кроме электролюминесцентного, наносили методом электронно-лучевого или термического испарения в вакууме.

В структуре инверсного типа изолятором служил толстый слой сегнетоэлектрической керамики BaTiO_3 (~ 40 мкм), который наносили по специальной методике [2] на металлические электроды, осажденные на керамические подложки.

Для возбуждения фотолюминесценции использовали азотный лазер (длина волны излучения $\lambda = 337$ нм), а электролюминесценцию возбуждали синусоидальным напряжением частотой 2 кГц. Исследование морфологии поверхности пленок осуществляли с помощью сканирующего зондового микроскопа Nanoscope D3000 фирмы Digital Instruments.

2. Полученные результаты и их обсуждение

Полученные по описанной выше технологии пленки ZnS:Cu исследовались с целью оценки их пригодности для использования в качестве электролюминесцентных

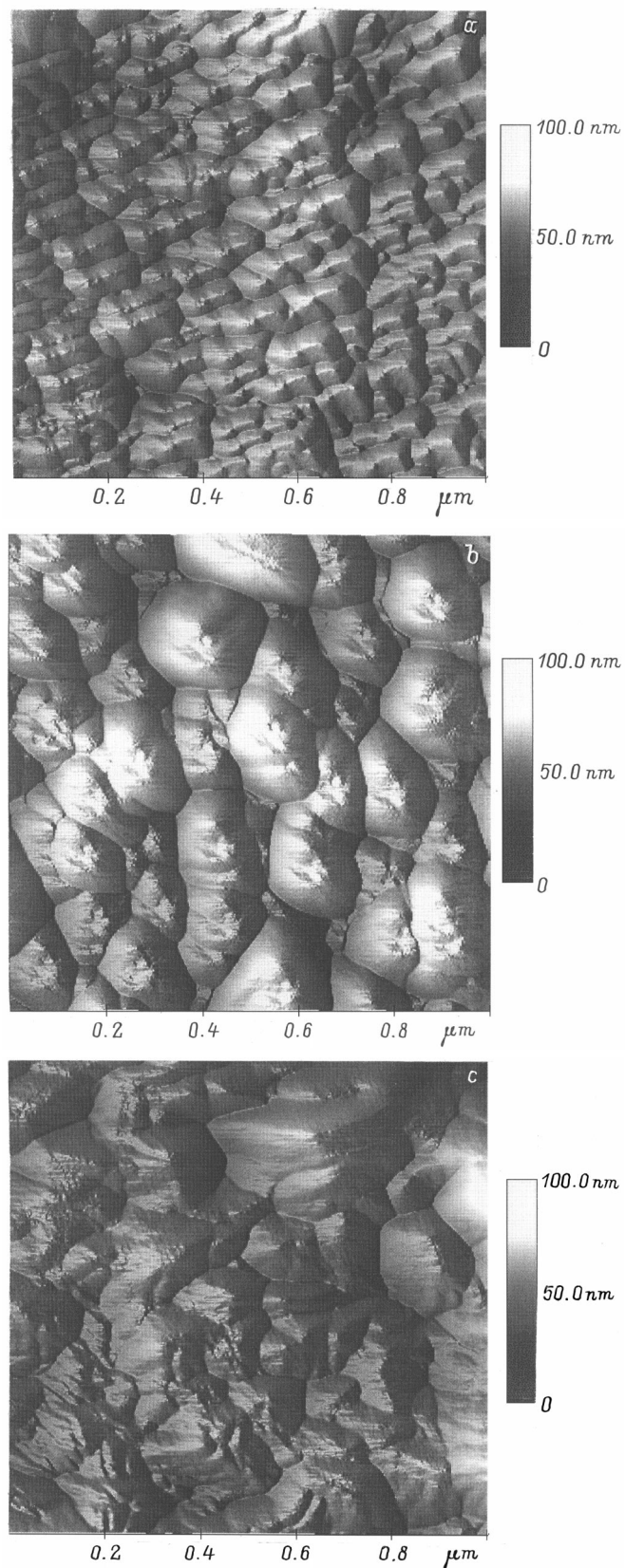


Рис. 1. Изображение поверхности пленок ZnS:Cu, полученное с помощью сканирующей зондовой микроскопии: *a, b* — пленки нанесены методом MOCVD на подложки из керамики и стекла соответственно; *c* — пленки нанесены методом ЕВЕ на подложки из керамики.

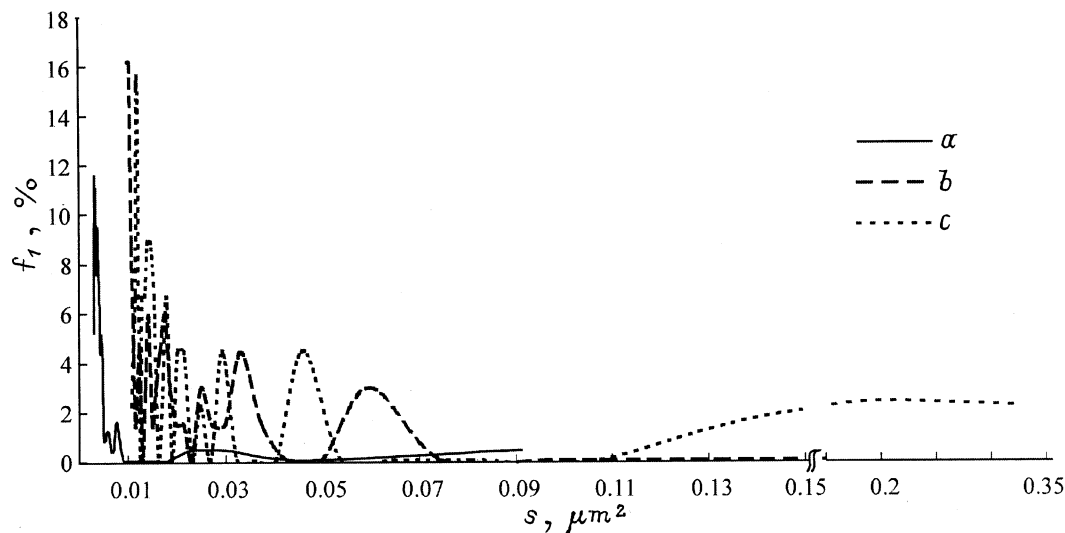


Рис. 2. Распределение количества зерен по площади: *a, b* — пленки нанесены методом MOCVD на подложки из керамики и стекла соответственно; *c* — пленки нанесены методом EBE на подложки из керамики.

излучателей и по структурным параметрам сравнивались с пленками, полученными электронно-лучевым испарением в вакууме [2]. Морфология поверхности пленок изучалась в связи с тем, что однородность кристаллической структуры пленок является необходимым условием для получения равномерного устойчивого их свечения.

Исследование морфологии поверхности пленок ZnS:Cu, полученных на разных подложках, показало, что MOCVD-пленки на поликристаллических подложках из керамики (размер зерен подложки 7–9 мкм) представляют собой сросшиеся кристаллиты идентичной продолговатой формы размерами 0.07×0.15 мкм, имеющие квазипараллельную ориентацию относительно друг друга с нечетко выраженной огранкой (рис. 1, *a*). В результате осаждения на подложки из стекла образуются пленки, поверхность которых состоит из микрокристаллических зерен, существенно отличающихся друг от друга по размерам в диапазоне от 0.10 до 0.30 мкм (рис. 1, *b*) и без какой-либо преимущественной формы и ориентации.

При нанесении пленок ZnS:Cu на подложки из керамики методом EBE образуются пленки в виде микрокристаллического агрегата с неравномерно сросшимися микрокристаллическими индивидами без собственной огранки, т. е. пленки состоят из ксеноморфных микрокристаллических зерен (рис. 1, *c*). Кроме того наблюдаются разного рода наплывы на границах отдельных зерен. Отметим, что неравномерность распределения кристаллитов не устраняется даже после высокотемпературного ($\sim 800^\circ\text{C}$, 1 ч) отжига в атмосфере серы пленок, нанесенных методом EBE, хотя размер кристаллитов существенно растет. Распределение их размеров на поверхности пленки весьма неоднородное, что иллюстрируется рис. 2, на котором приведено распределение количества зерен f_1 по их площади s для всех трех рассматриваемых случаев нанесения пленок.

На рис. 3 показана степень развитости микрорельефа в виде распределения по высоте h количества точек (пикселей) f_2 на изображениях поверхности пленок, представленных на рис. 1. Кривые получены в результате статистической обработки результатов измерений, проведенных на сканирующем зондовом микроскопе. На рис. 3 высота соответствует расстоянию от исследуемой точки поверхности до точки, занимающей самое низкое положение. Количество точек выражено в процентном отношении подсчитанных точек к общему количеству точек — пикселей всего изображения, равному 256×256 , т. е. к 65536 точкам. Из рис. 1–3 следует, что наименьшие размеры и наиболее однородное распределение как по площади, так и по высоте рельефа имеют MOCVD-пленки на керамике. Это можно объяснить тем, что исследуемый химический метод является термодина-

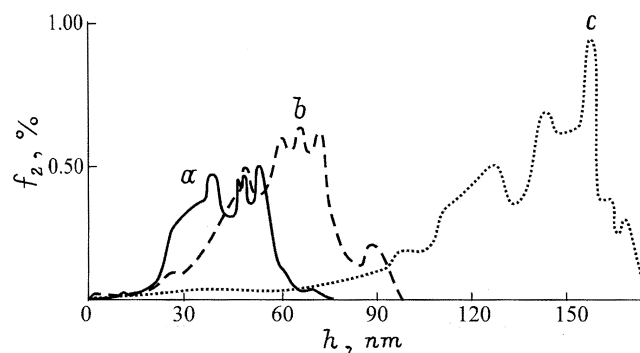


Рис. 3. Распределение по высоте количества точек поверхности пленок ZnS:Cu, полученное путем статистической обработки данных сканирующей зондовой микроскопии: *a, b* — пленки нанесены методом MOCVD на подложки из керамики и стекла соответственно; *c* — пленки нанесены методом EBE на подложки из керамики.

Спектральный состав излучения пленок ZnS:Cu

Фотолюминесценция		Электролюминесценция				Тип центра	Литература
стеклянная подложка		стеклянная подложка		керамическая подложка			
λ_{\max} , нм	I , отн. ед.	λ_{\max} , нм	I , отн. ед.	λ_{\max} , нм	I , отн. ед.		
420	0.78	420	0.02	420	0.2	Cu	[10],[11]
		445	0.30	445	0.3	Cu	[12]
		490	0.85	485	0.5	Самоактивированный или примесный	—
525	1.00	520	1.00	520	0.3	Cu	[12]
		575	0.67	570	1.0	Cu и самоактивированный	[1],[13],[14] [15]

мически более равновесным, чем метод ЕВЕ, а при нанесении на поликристаллические подложки из керамики на их поверхности первоначально имеется значительно больше центров кристаллизации, чем на подложках из стекла.

Обнаружено, что излучательные свойства пленок наиболее сильно зависят от концентрации меди и условий формирования пленок — температуры и структуры подложки. Мы нашли, что в интервале температур подложки 220–300°C зависимость интенсивности люминесценции пленок ZnS:Cu от температуры подложки резко немонотонна. Изменение температуры в интервале 220–260°C практически не влияет на слабую интенсивность люминесценции, тогда как увеличение температуры от 260 до 300°C приводит к росту интенсивности излучения в зависимости от концентрации меди на 2–3 порядка величины. Концентрацию меди в растворе (C_s) варьировали от 0.05 до 1.60 вес%. В результате обнаружено, что интенсивность фотолюминесценции пленок в этом интервале концентраций растет непрерывно, а для электролюминесценции рост яркости ограничен концентрацией 0.20 вес%. При более высоких значениях концентрации активатора, от 0.30 до 1.60 вес% Cu, интенсивность электролюминесценции снизилась практически до нуля.

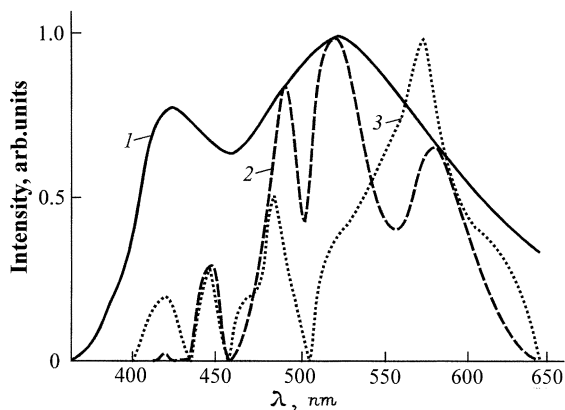


Рис. 4. Спектры фото- (1) и электролюминесценции (2, 3) пленок ZnS:Cu на стекле (1, 2) и на керамике (3).

Установлено, что спектральный состав излучения зависит от условий приготовления пленок и возбуждения в них излучения. Характерный для меди зелено-голубой цвет фотолюминесценции наиболее отчетливо проявляется при температуре подложки $\sim 300^\circ\text{C}$ и концентрации меди ≥ 0.2 вес%. Спектр фотолюминесценции состоит из широкой асимметричной полосы с максимумами при $\lambda_{\max} = 420$ и 525 нм (рис. 4, кривая 1). Соотношение интенсивности полос определяется температурой подложки и концентрацией меди в пленках и может изменяться в широких пределах, обуславливая голубой или зеленый цвет излучения. Спектры электролюминесценции находятся в том же диапазоне длин волн, что и спектры фотолюминесценции для пленок ZnS:Cu, полученных при одинаковой концентрации активатора и одной и той же температуре осаждения, но существенно отличаются по соотношению интенсивности полос и их количеству. Они представляют собой разрешенные на полосы полушириной ~ 30 нм спектры фотолюминесценции (рис. 4, кривые 2, 3). Эти кривые иллюстрируют также влияние типа подложки — аморфная (стекло) или поликристаллическая (керамика) — на спектры электролюминесценции. Так, если в спектре излучения пленок ZnS:Cu, нанесенных на керамическую подложку, преобладает желтая полоса ($\lambda_{\max} = 570$ нм), то в спектре таких же пленок, нанесенных на стеклянные подложки, превалирует зеленая ($\lambda_{\max} = 520$ нм). Наличие при этом синих, зеленых и желтых полос определяет практически белый цвет излучения электролюминесцентных структур на стеклянной подложке и желто-зеленый на керамической.

Спектральный состав излучения исследуемых пленок ZnS:Cu в зависимости от типов возбуждения и материала подложки представлен в таблице. В ней приведены длины волн (λ_{\max}), относительные интенсивности (I) полос в спектрах излучения пленок ZnS:Cu и идентификация центров свечения в соответствии с литературными данными.

Приведенные в таблице данные позволяют заключить, что полосы излучения 420, 445 и 520 нм обусловлены

центрами, связанными с медью, тогда как в формировании желтой полосы (570 нм) возможно участие как центров меди, так и самоактивированных центров свечения. В литературе имеются сведения о наблюдении такой спектральной полосы как в самоактивированных [15], так и в легированных медью [1,13,14] пленках сернистого цинка. Относительно полосы излучения $\lambda_{\max} = 485$ нм можно с определенной уверенностью утверждать, что она не относится к излучению центров меди. Эта полоса, по имеющимся у нас данным, может быть отнесена к самоактивированному свечению ZnS или, возможно, к свечению неизвестных примесных центров. Наличие синих, зеленых, желтых полос излучения свидетельствует о наличии в пленках ZnS:Cu различных типов центров свечения, связанных с медью, в которых компенсация заряда Cu^+ осуществляется различными дефектами структуры ZnS. Появление таких центров обусловлено отсутствием соактиватора, как правило, вводимого для компенсации заряда меди в связи с неизовалентным характером внедрения ее в ZnS.

Обнаруженные нами различия в соотношении интенсивностей полос в спектрах излучения структур на стеклянной и керамической подложках, по-видимому, могут быть обусловлены различием кристаллической структуры (размеров зерен), а значит, и структурных дефектов в этих пленках (рис. 1, *a, b*). Для пленок ZnS:Cu, полученных методом ЕВЕ, такая зависимость недавно также обнаружена [11].

Наблюдаемые особенности спектров излучения при фото- и электровозбуждении могут быть обусловлены различной пространственной локализацией энергии возбуждения по объему пленки при наличии различного типа неоднородно распределенных центров свечения, а также различными способами передачи энергии возбуждения центрами свечения при различных типах возбуждения.

Таким образом, показано, что впервые химическим безвакуумным МOCVD-методом из хелатных металлорганических соединений — дитиокарбаматов цинка и меди — путем совместного их пиролиза при температуре 260–300°C получены электролюминесцентные пленки ZnS:Cu. Установлено, что они имеют более упорядоченную структуру и менее рельефную поверхность, чем пленки, полученные методом электронно-лучевого испарения в вакууме. Структура пленок, нанесенных на гладкую поверхность аморфных подложек стекла, характеризуется более крупными кристаллитами, чем на шероховатой поверхности поликристаллической керамики. Обнаружена сильная зависимость интенсивности излучения от температуры подложки и концентрации меди. Предпочтительной для получения пленок является температура 300°C. Концентрационные зависимости фото- и электролюминесценции различны. Для электролюминесценции предпочтительное содержание меди составляет $C_s \approx 0.2$ вес%. В результате исследования спектров фото- и электролюминесценции установлено, что пленки содержат характерные для меди центры синего, зеленого и желтого излучения.

Список литературы

- [1] V.S. Khomchenko, V.E. Rodionov, Yu.A. Tzyrkunov. *Proc. 7th Int. Symp. SID* (Minsk, Belarus, 1998) p. 218.
- [2] L.I. Berezhinsky, V.S. Khomchenko, V.E. Rodionov, Yu.A. Tzyrkunov. *Book of Ext. Abstr. 5th Int. Conf. Sci. Technol. of Display Phosphors* (San Diego, USA, 1999).
- [3] Y.A. Ono. *Electroluminescent Displays* (London, World Scientific Publ. Co, 1995) p. 170.
- [4] L.F. Zharovsky, L.V. Zavyalova, G.S. Svechnikov. *Thin Sol. Films*, **128** (3,4), 241 (1985).
- [5] L.V. Zavyalova, A.I. Beletski, G.S. Svechnikov. *Semicond. Sci. Technol.*, **14**, 446 (1999).
- [6] L.V. Zavyalova, G.S. Svechnikov. *Displays*, **18**, 73 (1997).
- [7] И. Стары. *Экстракция хелатов* (М., Мир, 1964) с. 392.
- [8] В.М. Бырько. *Дитиокарбаматы* (М., Наука, 1984) с. 342.
- [9] D.M. Frigo, O. Khan, P.O. Brien. *J. Cryst. Growth*, **96**, 989 (1989).
- [10] Jinman Huang, Yi Yang et al. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 18 (1997).
- [11] V. Khomchenko, V. Rodionov, P. Lytvyn, O. Lytvyn, I. Prokopenko, Yu. Tzyrkunov. *Proc. 8th Int. Simp. SID* (Novy Svet, Ukraine, 1999).
- [12] Г.А. Жолкевич, В.Д. Дудник, *Опт. и спектр.*, **20**, 687 (1966).
- [13] А.М. Гурвич. *Введение в физику кристаллофосфоров* (М., Наука, 1971).
- [14] Dong-II KIM, Sung-Ho Choi, Chong-Ook Park. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron. (Korea)*, **9**, 31 (1998).
- [15] R. Mach, G.U. Reinsperger et al. *J. Cryst. Growth*, **117**, 1002 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Growth of ZnS : Cu luminescent thin films by a chemical method

S.V. Svechnikov, L.V. Zavyalova, N.N. Roshina, V.E. Rodionov, V.S. Khomchenko, L.I. Berezhinsky, I.V. Prokopenko, P.M. Lytvyn, O.S. Lytvyn, Yu.V. Kolomzarov*, Yu.A. Tzyrkunov*

Institute of Physics of Semiconductor, National Academy of Sciences of Ukraine, 252650 Kiev, Ukraine

* Special Technological and Design Office of Institute of Physics of Semiconductor, National Academy of Sciences of Ukraine, 252650 Kiev, Ukraine

Abstract For the first time bright photoluminescent ZnS : Cu thin films have been produced with a nonvacuum chemical method. This films were grown by simultaneous pyrolysis of zinc and copper dithiocarbamates on glass and ceramic substrates at the temperature 260–300°C. Structural and luminescence properties were investigated. Films structure depended on the substrate employed. The photo- and electroluminescence spectra contained the bands typical for copper: the blue, the green, and the yellow. The ratio of the band intensities is determined by conditions of obtaining the films. This makes it possible to change the emission color from blue up to white.