

06;07;12

Структура, свойства и механизм электролюминесценции пленок ZnS:Cu, полученных химическим методом

© В.С. Хомченко, Л.В. Завьялова, Н.Н. Рощина, Г.С. Свечников, И.В. Прокопенко, В.Е. Родионов, П.М. Литвин, О.С. Литвин, Ю.А. Цыркунов

Институт физики полупроводников НАН Украины,
03028 Киев, Украина

(Поступило в Редакцию 6 сентября 2001 г. В окончательной редакции 26 февраля 2002 г.)

Пленки ZnS:Cu изготовлены химическим безвакуумным методом путем совместного пиролиза дитиокарбаматов цинка и меди при температуре подложки в диапазоне 260–300°C. Исследование структуры пленок показало, что они являются поликристаллическими, гексагонального типа, с преобладающей ориентацией в направлении (0001). Исследованы вольт-яркостные, вольт-зарядовые характеристики пленок, волны яркости, спектры электролюминесценции и деградационные характеристики светоизлучающих структур. Обсужден механизм возбуждения электролюминесценции и характер деградации. Сделан вывод о перспективности применения MOCVD-метода для изготовления электролюминесцентных пленок ZnS:Cu.

Введение

ZnS:Cu является одним из наиболее распространенных порошковых электролюминофоров с сине-зеленым цветом свечения. Однако тонкопленочные электролюминофоры такого состава, полученные традиционными вакуумными методами, до недавнего времени считались непригодными для практического применения по причине быстрой их деградации. Низкую эффективность работы электролюминесцентных тонкопленочных структур на их основе связывали с миграцией ионов меди, а также с рекомбинационным механизмом излучения. Полученные по усовершенствованной вакуумной технологии достаточно ярких, стабильных излучателей на основе пленок SrS и ZnS, легированных медью [1,2], с наиболее эффективным для пленок ударным механизмом электролюминесценции показало перспективность работ, направленных на поиск новых методов изготовления пленок.

В то же время широкое распространение при изготовлении электролюминесцентных (ЭЛ) излучателей на основе пленок ZnS:Mn получили химические методы, основанные на термическом разложении металлоорганических соединений (MOCVD) [3]. Одним из них, наиболее простым и достаточно перспективным, является метод получения различных полупроводниковых пленок из хелатных металлоорганических соединений [4–6]. Из этих прекурсоров, в числе прочих тонкопленочных элементов и структур, изготовлены ЭЛ излучатели на основе пленок ZnS:Mn с высокими значениями яркости и светоотдачи [5,6]. Пленки получены при температуре подложки (T_s) в диапазоне 240–300°C в результате совместного пиролиза дитиокарбаматов цинка и марганца, взятых в определенных соотношениях.

В работе [7] нами впервые сообщалось о получении пленок ZnS:Cu с яркой фотолуминесценцией синего, зеленого и желтого цветов свечения. Они получены таким же образом, как и пленки ZnS:Mn, т.е. путем совместного пиролиза дитиокарбаматов цинка и меди.

По сравнению с аналогичными пленками, полученными традиционным методом электронно-лучевого испарения в вакууме (ЕВЕ-методом), они имеют преимущество в более упорядоченной структуре и менее рельефной поверхности. Эти положительные результаты, полученные в работе [7], дали основание для дальнейшей разработки химического метода и исследования свойств пленок в зависимости от условий их формирования. Получение пленок ZnS:Cu из дитиокарбаматов существенно отличается от получения пленок ЕВЕ-методом: медь вводится без соактиватора, имеется значительное количество свободной серы и кислорода. Это обуславливает вероятность образования фазы Cu_2S или ZnO и возникновение гетеропереходов, например типа Cu_2S-ZnS . В таком случае не исключены условия для нежелательного инжекционного механизма возбуждения электролюминесценции.

В связи с этим актуальным является установление механизма электролюминесценции исследуемых пленок, который можно считать определяющим критерием в оценке качества и пригодности пленок ZnS:Cu для их практического применения. Цель данной работы заключается в исследовании структуры, электролюминесцентных и электрических свойств пленок, позволяющих установить механизм возбуждения свечения и оценить перспективность использования пленок ZnS:Cu, полученных совместным пиролизом дитиокарбаматов цинка и меди, для изготовления ЭЛ излучателей.

Объекты исследований и методики эксперимента

В процессе эксперимента исследовали МДПДМ электролюминесцентные структуры (металл–диэлектрик–полупроводник–диэлектрик–металл) двух типов: на стеклянных и керамических подложках. Эти излучатели отличались материалами вспомогательных слоев, а также направлением вывода излучения. В структурах прямого

типа, на стеклянных подложках, излучение выводили через подложку, в структурах инверсного типа, на керамических подложках, — через верхний прозрачный электрод. Образцы представляли собой многослойные тонкопленочные ЭЛ структуры сэндвичевого типа, обычно используемые для исследования электролюминесценции. В них излучающий слой ZnS:Cu с двумя диэлектриками заключен между электродами, один из которых прозрачен и используется для вывода излучения. В качестве электродов в структуре прямого типа использовали In_2O_3 и Al: диэлектриками служили пленки SiO_2 , Al_2O_3 , а также их комбинации. Суммарная толщина диэлектриков равнялась примерно толщине электролюминесцентного слоя ($\sim 0.5 \mu\text{m}$). Проводящие и диэлектрические пленки наносили методом электронно-лучевого или термического испарения в вакууме. В структурах инверсного типа одним из изоляторов служил толстый ($\sim 40 \mu\text{m}$) слой сегнетоэлектрической керамики BaTiO_3 , который наносили по специальной методике [8] на металлические электроды керамической подложки. В качестве второго электрода использовали пленку полупрозрачного золота.

Пленки ZnS:Cu получали путем пульверизации 0.1 М пиридинового раствора дитиокарбаматов цинка и меди на нагретые до $260\text{--}300^\circ\text{C}$ подложки аналогично [7]. Метод характеризуется сравнительно высокой скоростью роста пленки — $40\text{--}120 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ и позволяет непосредственно в процессе роста вводить легирующие примеси металлов в любых соотношениях.

Кристаллическая структура пленок исследовалась методом дифракции рентгеновских лучей на рентгеновском спектрометре ДРОН-3М при использовании CuK_α излучения. Исследование морфологии поверхности пленок осуществляли с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NanoScope IIIa фирмы Digital Instruments. Электролюминесценцию возбуждали синусоидальным напряжением частотой 2 kHz. Спектры регистрировались фотоэлектрически при помощи спектрального комплекса КСВУ. Измерение интенсивности излучения осуществляли с помощью фотометра ФП4-БПУ. Измерения зависимости заряда от напряжения осуществляли по схеме Sower-Tower [3].

Полученные результаты

На рис. 1 представлена рентгенодифрактограмма, типичная для исследуемых пленок ZnS:Cu, полученных из дитиокарбаматов цинка и меди. Как видно, пленки представляют собой поликристаллический ZnS гексагональной фазы. Присутствие дифракционных максимумов, указывающих на наличие кубической фазы ZnS, фаз Cu_2S или ZnO, не зарегистрировано.

Исследование морфологии поверхности проводилось для пленок ZnS:Cu, осажденных на стеклянных и керамических подложках в одном технологическом цикле. Гистограмма на рис. 2 отражает распределение размеров

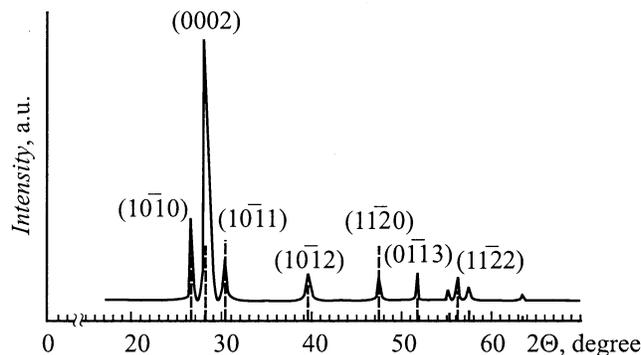


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма пленок ZnS:Cu, полученных на стекле при $T_s = 280^\circ\text{C}$ (сплошная линия) и диаграмма дифракционной картины типичного ZnS гексагональной фазы (штриховая линия).

зерен для пленок обоих типов. АСМ изображения приведены для сравнительно низкотемпературных ($\sim 260^\circ\text{C}$) пленок ZnS:Cu (вставки на рис. 2). Значения высот точек поверхности переданы оттенками серого; белый цвет соответствует максимальному значению, равному 200 nm.

Спектры фото- и электролюминесценции получены для пленок ZnS:Cu, осажденных на различных подложках и в различных технологических условиях.

Зависимость яркости (B) от возбуждающего напряжения для ЭЛ структур на основе керамики и стекла представлены на рис. 3 (кривые 1, 2). Обе зависимости имеют пороговое напряжение, область крутого роста яркости и выход на насыщение. Вольт-яркостные характеристики в зависимости от времени наработки электролюминес-

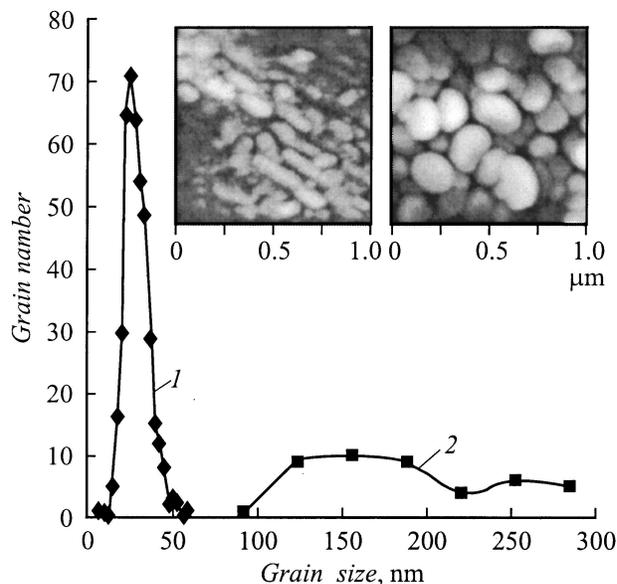


Рис. 2. Гистограмма распределения размеров зерен пленок ZnS:Cu на подложках из BaTiO_3 (1) и стекла (2) и АСМ изображения поверхности соответствующих пленок.

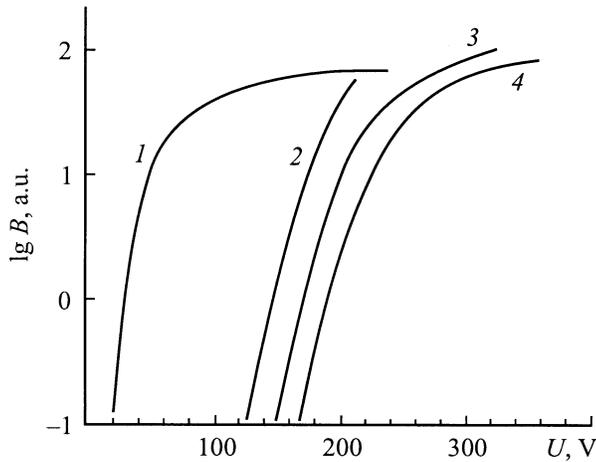


Рис. 3. Вольт-яркостные характеристики структур на подложках из сегнетокерамики (1) и из стекла (2–4) в зависимости от времени эксплуатации. 2 — непосредственно после изготовления, 3 — через 1 h, 4 — через 4 h.

центной структуры на основе пленок ZnS:Cu на стеклянной подложке представлены на рис. 3 кривыми 2–4 при частоте возбуждающего напряжения 2 kHz, в 30 раз превышающей обычную рабочую частоту (60 Hz). Форсированный режим эксплуатации, основанный на том, что скорость деградации возрастает сверхлинейно с ростом частоты [9], выбран для уменьшения побочного эффекта от вредного воздействия влаги окружающего воздуха на незагерметизированные образцы за счет сокращения времени такого воздействия.

Вольт-зарядовые характеристики $Q(U)$, отражающие зависимость числа носителей от напряжения возбуждения для обоих типов ЭЛ структур, представлены на рис. 4, *a, b* для двух состояний: до появления электролюминесценции (напряжение U_0 , $B = 0$) и в рабочем режиме (вторая кривая).

Вид волн яркости исследуемых ЭЛ пленок ZnS:Cu при возбуждении синусоидальным напряжением U представлен на рис. 5.

Обсуждение результатов

Исследование рентгеновских спектров пленок ZnS:Cu, полученных совместным пиролизом дитиокарбаматов цинка и меди, показало, что они представляют собой поликристаллический ZnS гексагонального типа. Из сопоставления соотношения интенсивности пика отражения (0002) и пиков других отражений на дифрактограмме исследуемой пленки с соответствующим соотношением пиков дифрактограммы поликристаллического порошка ZnS видно, что пик отражения (0002) значительно выше остальных. Этот факт свидетельствует о наличии преобладающей ориентации кристаллитов в исследуемой пленке в направлении $\langle 0001 \rangle$. Данный тип кристаллической

структуры пленок ZnS, полученных исследуемым методом, при сходных параметрах процесса нанесения наблюдался в работах других авторов [10,11,12]. Наличие дополнительной фазы, такой, например, как Cu_2S или ZnO, не обнаружено, что дает основания предполагать отсутствие в материале пленок областей неоднородностей состава, приводящих к неоднородности электрического поля, которое проявляется в ускоренной деградации электролюминесценции. Поэтому можно ожидать, что исследуемые пленки, не содержащие дополнительной фазы и достаточно однородные по составу, не должны быть подвержены быстрой деградации.

Исследование морфологии поверхности пленок, осажденных на керамических и стеклянных подложках (рис. 2), показало, что в отличие от пленок, полученных при $T_S = 300^\circ\text{C}$ [7], исследуемые пленки, полученные

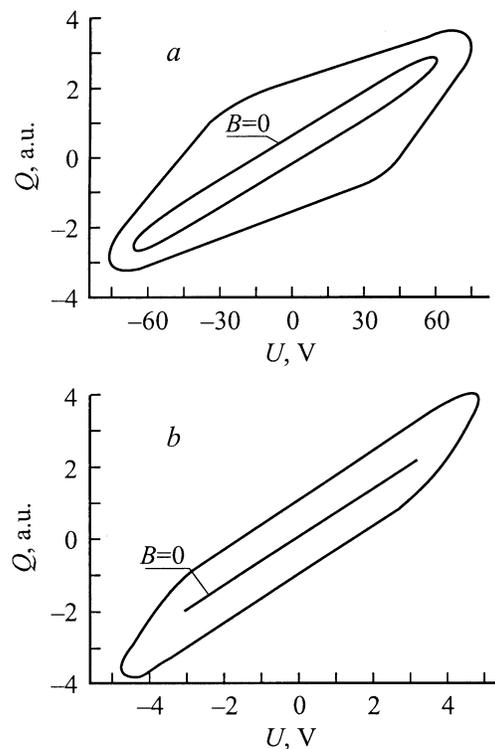


Рис. 4. Вольт-зарядовые характеристики электролюминесцентных пленок ZnS:Cu, полученных на подложках из сегнетокерамики (a) и стекла (b).

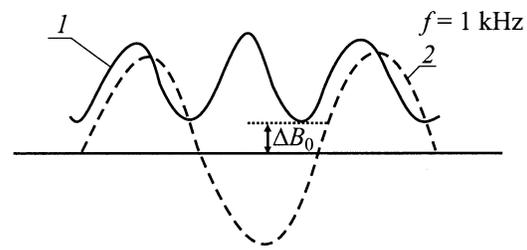


Рис. 5. Форма волны яркости ЭЛ структуры на подложке из стекла (1) и волна возбуждающего напряжения (2).

при 260°C, состоят из неограниченных зерен, слабо прилегающих друг к другу. Из сравнения АСМ изображения пленок, осажденных на BaTiO₃ и стекле, следует существенное различие в их структуре.

Поверхность пленок ZnS:Cu на керамике состоит из мелких нанокристаллических зерен размером около 25 nm, которые в свою очередь образуют конгломераты в виде зерен размерами от 70 до 400 nm (здесь и далее в качестве размера зерна приводится большой диаметр эллипса, который наиболее близко передает форму зерна). Установлено, что на количество и форму таких конгломератов определяющее влияние оказывает рельеф поверхности самой подложки BaTiO₃, состоящей из микрокристаллических зерен размерами 7–9 μm. На более плоской, практически горизонтальной поверхности отдельного зерна керамики нанокристаллические зерна пленки ZnS:Cu могут образовывать отдельные небольшие конгломераты симметричной формы размерами около 70 nm, в то время как на склонах зерен керамики нанокристаллиты ZnS образуют продолговатые зерна с ориентацией поперек склона. Это, вероятнее всего, обусловлено „сползанием“ пленки за счет стекания молекул исходных веществ по склонам зерен подложки. Пленки ZnS на гладкой поверхности зерна керамической подложки характеризуются шероховатостью $R_q = 8–13$ nm, которая оценивалась по известной формуле [13].

Поликристаллическая поверхность пленок ZnS:Cu, нанесенных на стеклянную подложку, образована зернами размером от 80 до 300 nm и достаточно однородна по площади. Из гистограммы распределения зерен по размерам следует, что наиболее типичными являются размеры порядка 150 и 250 nm. Шероховатость поверхности пленок на стекле примерно в два раза выше, чем для пленок на керамике и составляет в среднем 23 nm. Такие отличия в морфологии поверхности обуславливаются различием основных термодинамических параметров на поверхностях различных подложек, что приводит к различию процессов массопереноса и процессов роста пленки в плоскости формирующегося слоя.

Исследование спектров фото- и электролюминесценции показало, что при одинаковых значениях концентрации активатора и температуры подложки эти спектры заметно отличаются для различных подложек. Так, если в спектре излучения пленок на керамической подложке преобладает желтая полоса ($\lambda_{\max} = 570$ nm), то в спектре пленок на стеклянной подложке — зеленая ($\lambda_{\max} = 520$ nm). Наличие синих (420, 445 и 485 nm), зеленой (520 nm) и желтой (570 nm) полос излучения определяет желтовато-зеленый, близкий к белому, цвет излучения тонкопленочных ЭЛ структур.

Структурные и излучательные свойства электролюминесцентных пленок коррелируют между собой. Так, пленки ZnS:Cu, состоящие из мелких кристаллитов, содержат излучательные центры преимущественно с желтым цветом свечения. В пленках с более крупными, более совершенными по структуре кристаллитами обеспечиваются условия для более высокоэнергетического

излучения — зеленого и голубого. Различие в соотношении интенсивности полос в спектрах излучения двух типов ЭЛ устройств, т.е. на керамике и стекле, по-видимому, связано также с различиями в кристаллической структуре пленок. Различие размеров и типа зерен в пленках на стеклянной и керамической подложках приводит к различию условий внедрения меди, появлению центров свечения с тем или иным компенсирующим ее заряд (Cu⁺) дефектом структуры, а также к различию условий возбуждения.

Вид вольт-яркостных характеристик (рис. 3) (наличие порогового напряжения, области резко нелинейного роста яркости и выхода на насыщение) типичен для стандартных ЭЛ структур с ударным механизмом возбуждения [3]. Как видно из сопоставления характеристик, пороговое напряжение для структур на основе керамики составляет 20 V, на основе стекла — 110 V. Различны также значения запаса электрической прочности таких ЭЛ структур, который характеризует стабильность их и определяется протяженностью участка максимальной яркости. Как видно из сопоставления кривых 1 и 2, ЭЛ структуры на основе керамики в отличие от ЭЛ структур на стекле имеют большой запас электрической прочности (~150 V). Для исходных структур на основе стекла (кривая 2) участок насыщения яркости отсутствует и появляется только после формовки в ускоренном режиме в течение нескольких часов (кривые 3, 4).

Из рис. 3 (кривые 3, 4) также видно, что в первые часы работы наблюдается смещение вольт-яркостной характеристики в сторону более высоких напряжений, которое впоследствии замедляется. Эти характеристики имеют сходство с характеристиками широко используемых пленочных электролюминофоров на основе ZnS:Mn, ZnS:Tb [3]. Из них следует, что в ходе процесса ускоренной наработки происходит не деградация структур, а стабилизация характеристик. Это свидетельствует о возможности получения стабильных излучателей на основе пленок ZnS:Cu.

Исследование вольт-зарядовых характеристик $Q(U)$ пленок ZnS:Cu на керамике и стекле (рис. 4, *a, b* соответственно) показало, что появление свечения сопровождается их резким изменением. Вместо вытянутого эллипса на керамике и прямой линии на стекле появляются параллелограммы. При этом в допороговой области напряжений наклон зависимости $Q(U)$ определяет суммарную емкость структуры, а выше порога — емкость диэлектриков (прямая с большим наклоном). По характеру зависимости величины заряда от напряжения $Q(U)$ в случае структур на основе керамики (наличие заряда до появления электролюминесценции) можно сделать вывод о существовании паразитного заряда (утечки). Это может быть обусловлено использованием в качестве диэлектрика сегнетокерамики или дефектами электролюминесцентной структуры.

Наличие двух различных зависимостей заряда от напряжения в допороговых и послепороговых для яркости областях интерпретируется с учетом различных

эквивалентных схем исследуемых пленок для этих двух состояний. В допороговой области зависимость заряда, протекающего через образец, от напряжения линейна и наклон ее соответствует интегральной емкости структуры. Эквивалентная схема ячейки может быть представлена как последовательное соединение емкости диэлектриков (C_D) и пленки ZnS (C_{ZnS}). В соответствии с различием диэлектрической проницаемости ϵ емкость $C_D > C_{ZnS}$. Это различие особенно велико для структур на основе керамики, поскольку в этом случае используются сегнетоэлектрические слои с высоким значением ϵ порядка 1600 (для традиционных диэлектриков значение $\epsilon \sim 8-10$). Эквивалентная схема в этом случае аналогична емкостному делителю. Поэтому доля напряжения на электролюминесцентном слое при одинаковом приложенном напряжении в случае структур на керамике оказывается значительно большей. Это и приводит к сдвигу порогового напряжения для таких структур в сторону низких напряжений, хотя напряженность поля для обеих структур остается примерно одинаковой и составляет $4-7 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Из емкостных измерений следует, что ЭЛ слой не содержит областей концентрации поля, связанных с наличием барьерного слоя, например типа Мотта-Шоттки или с включениями проводящей фазы (Cu_2S , ZnO).

Вольт-яркостные и вольт-зарядовые характеристики пленок имеют сходный характер: рост яркости с повышением напряжения сопровождается ростом заряда. Однако рост яркости от напряжения является более резким, чем рост заряда.

Исследование формы волн яркости (рис. 5) для структуры на стеклянной подложке показало, что излучение практически синфазно напряжению (U). Наличие постоянной составляющей свечения ΔB_0 обусловлено перекрытием пиков яркости за счет длительного затухания их в течение полупериода напряжения. Такой вид волн яркости характерен для классического пленочного люминофора ZnS:Mn с ударным механизмом излучения [3]. В отличие от этого для порошковых электролюминофоров на основе ZnS:Cu с рекомбинационным механизмом электролюминесценции за полупериод действия поля наблюдаются не один, а два пика яркости: один — синфазный максимум напряжения, другой — его нулевому значению.

Анализ ЭЛ характеристик исследуемых тонкопленочных структур, приведенный выше, показывает, что все они свидетельствуют в пользу ударного механизма возбуждения ионов Cu^+ горячими электронами.

Заключение

Таким образом, исследование структуры электрических и электролюминесцентных свойств пленок ZnS:Cu, полученных химическим методом путем совместного пиролиза дитиокарбаматов цинка и меди, дает основание заключить, что они однородны по составу и

не содержат области концентрации поля. Анализ электролюминесцентных характеристик исследуемых тонкопленочных структур показал, что механизм излучения ЭЛ пленок — ударное возбуждение центров свечения горячими электронами, так как свечение имеет место при высоких напряженностях электрического поля — порядка $5 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$; вольт-яркостная характеристика имеет пороговое напряжение и область резко нелинейного роста яркости; наблюдается корреляция между зависимостью яркости и числа носителей от напряжения; излучение происходит одновременно с возбуждением электролюминесцентного слоя. В ходе ускоренной обработки имеет место смещение электролюминесцентных характеристик в сторону более высоких напряжений, что характерно для процессов формовки или стабилизации стандартных, изготовленных вакуумными методами электролюминесцентных структур на основе ZnS:Mn, ZnS:Tb. Установление этих фактов дает основание полагать, что исследуемые пленки ZnS:Cu перспективны для дальнейшей разработки химического метода их получения с целью использования в электролюминесцентных дисплеях.

Список литературы

- [1] *Sey-Shing Sun, Dickey E., Kane J., Niel Yocom P.* // JDRC. Vol. 301. Toronto, 1997.
- [2] *Berezhinsky L.J., Khomchenko V.S., Rodionov V.E., Tzyrkunov Yu.A.* Book of Extended Abstracts 5th Intern. Conf. on the Science and Technology of Display Phosphors. San Diego (California), 1999.
- [3] *Ono Y.A.* Electroluminescent Displays. London: World Scientific Publ. Co, 1995.
- [4] *Zharovsky L.F., Zavyalova L.V., Svechnikov G.S.* // Thin Solid Films. 1985. Vol. 128. N 3, 4. P. 241.
- [5] *Zavyalova L.V., Svechnikov G.S.* // Displays. 1997. Vol. 18. P. 73.
- [6] *Zavyalova L.V., Beletski A.I., Svechnikov G.S.* // Semicond Sci. Technol. 1999. Vol. 14. P. 446-449.
- [7] *Свечников С.В., Завьялова Л.В., Рощина Н.Н. и др.* // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 10. С. 1178-1182.
- [8] *Rodionov V.E.* // Ukr. Patent. 1997. Vol. 1288. P. 15210.
- [9] *Khomchenko V.S., Kononec Ja.F., Vlasenko N.A. et al.* // J. Crystal Growth. 1990. Vol. 101. P. 994.
- [10] *Holloway Paul H., Yu J.-E., Rack Phillip et al.* MRS Symposium Proc. Flat Panel Display Materials. San Francisco (California), 1994. Vol. 345. P. 289.
- [11] *Yamaduchi T., Yamamoto Y., Tanaka T. et al.* // Thin Solid Films. 1996. Vol. 281-282. P. 375.
- [12] *Bessergenev V.G., Belyi V.I., Rastorguev A.A. et al.* // Thin Solid Films. 1996. Vol. 279. P. 135.
- [13] *Арутюнов П.А., Толстухина А.Л.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 3. С. 524.