

Светоизлучающие нанокompозиты на основе ZnS : Cu, осажденного в матрицы пористого анодного Al₂O₃

© Р.Г. Валеев*, Д.И. Петухов*+, А.И. Чукавин*, А.Н. Бельтюков*

* Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук, 426000 Ижевск, Россия

+ ГОУ ВО „Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова“ (факультет наук о материалах), 119991 Москва, Россия

E-mail: rishatvaleev@mail.ru

(Получена 19 июня 2015 г. Принята к печати 9 июля 2015 г.)

Предложен новый нанокompозитный материал для перспективных электролюминесцентных источников света: легированный медью сульфид цинка, осажденный методом вакуумно-термического напыления в матрицы анодного оксида алюминия. Проведено исследование структуры химических связей, что позволило определить механизмы, ответственные за появление в данных материалах УФ-фотолюминесценции и электролюминесценции в электрическом поле с амплитудой 220 В и частотой 50 Гц. Это позволит использовать предложенный нанокompозит в электролюминесцентных источниках света, включенных в обычную электрическую сеть.

1. Введение

Светоизлучающие электролюминесцентные панели на основе порошков и тонких пленок электролюминофоров нашли широкое применение, в основном, в устройствах символического отображения информации, панелях подсветки рекламных конструкций. Одним из основных недостатков таких устройств является использование для их работы высокочастотных (до 400 Гц) и высоковольтных (до 1000 В) источников питания переменного тока. 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. Установлено, что 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, о которых говорилось выше (высокое энергопотребление и необходимость специфических источников питания), а также малое время их работы (до 1000 ч., 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) [3]. Повысить эффективность и увеличить срок работы может применение в электролюминесцентных слоях наноразмерных частиц люминофоров [2]. Если

подробнее изучить схемы формирования ЭЛИС, можно отметить, что они состоят не только из люминофорного слоя, размещенного между обкладками проводника, но и имеют, как правило, два диэлектрических буферных слоя [4]. Они необходимы для накопления (подобно конденсатору) заряда вблизи границы раздела диэлектрик/проводник, благодаря чему создается большая напряженность электрического поля между проводящими обкладками. Чем более развита поверхность диэлектрика, тем больше напряженность создаваемого поля [5]. Кроме того, 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 [6].

Вакуумно-термический метод широко применяется при создании микрoэлектронных устройств [7]. Ранее в наших работах для формирования нанокompозитов полупроводников в диэлектрических матрицах было предложено использовать осаждение материалов на пористую поверхность анодного оксида алюминия (АОА) [8–10]. Экспериментальные подходы, применяемые для формирования матриц пористого Al₂O₃, позволяют получать пленки с уникальной пористой структурой, параметры которой (диаметр, длина и расстояние между соседними порами) можно варьировать в процессе синтеза [11]. 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 меж-

ду ними). Обычно синтез пористого АОА проводится путем анодирования дорогостоящих коммерческих пластин алюминия (99.999%), тогда как в данной работе впервые предложено использовать пластины алюминия, полученные методом холодной прокатки алюминиевых гранул (99.999%), применение которых существенно удешевляет стоимость.

Таким образом, цель данной работы — получение люминофорного слоя ЭЛИС на основе нанокмозитов $ZnS : Cu@Al_2O_3$, а также исследование его фото- и электролюминесцентных свойств, характеристик химических связей. Последнее позволило подтвердить механизмы, приводящие к появлению излучательных свойств предложенного материала.

2. Материалы и методы

Матрицы анодного оксида алюминия были синтезированы методом двухстадийного анодного окисления [12,13]. В качестве исходного материала была использована алюминиевая пластина толщиной около 0.5 мм, полученная методом холодной прокатки алюминиевых гранул (99.999%). Затем, с целью снятия упругих напряжений, возникающих при прокатке и для увеличения размера кристаллитов алюминия, пластины отжигались в муфельной печи на воздухе в течение 10 ч при 500°C. Финишной стадией подготовки является механическая, а затем — электрохимическая (в смеси CrO_3 и H_3PO_4) полировки до зеркального блеска. Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием источника постоянного тока АКИП-1134-300-5 при фиксированном напряжении 80 В. Катодом служила проволока из нержавеющей стали. Электролит, температура которого поддерживалась в диапазоне от 2 до 4°C, во время процесса анодизации перемешивался.

После первой стадии окисления (1 ч) образовавшуюся на поверхности Al оксидную пленку селективно растворяли в смеси 20 г/л CrO_3 и 35 мл/л H_3PO_4 при 70°C. В результате были получены Al-подложки с упорядоченной шероховатостью поверхности, которые подвергали повторному анодному окислению в тех же условиях в течение 5 ч.

Сульфид цинка, легированный медью (5 ат.%) напылялся на пористую поверхность АОА методом дискретного термического испарения порошка, в условиях высокого (не хуже 10^{-5} Па) вакуума [14]. Для формирования верхнего контакта электролюминесцентного источника на поверхность $ZnS : Cu$ осаждали слой прозрачного проводника ITO (Indium-Tin Oxide, $In_2O_3 \times SnO_2$).

Характеристики химических связей, а также элементный состав люминесцентного слоя был аттестован на рентгеноэлектронном спектрометре Specs. Обработка спектров проводилась с помощью пакета программ CasaXPS. Изображения поверхности и скола образца получены на сканирующем электронном микро-

скопе Supra 50 VP (LEO), оснащенный системой рентгеновского микроанализа Oxford INCA Energy+. Спектры люминесценции были получены на люминесцентном спектрометре LS 55 (Perkin-Elmer) с возбуждением с длиной волны 330 нм в диапазоне длин волн излучения от 350 до 680 нм. Электролюминесценция исследовалась с помощью спектрометра Renishaw InVia (Великобритания) с возбуждением переменным током напряжением 220 В и частотой 50 Гц.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена схема формирования электролюминесцентного источника света на базе предложенного люминофорного слоя. На пористую пленку АОА, полученную анодным окислением пластины алюминия при фиксированном напряжении 80 В, методом термического напыления порошка осаждается $ZnS : Cu$. Попадая при осаждении в поры матрицы, материал зарастает их, в итоге образуя практически сплошную пленку на по-

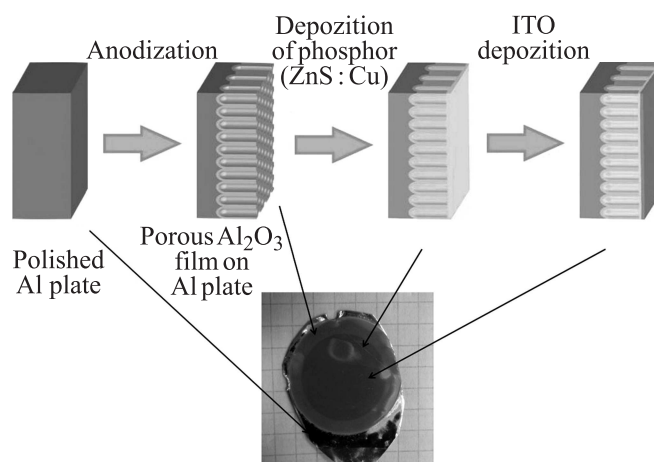


Рис. 1. Схема формирования ЭЛИС с использованием композита $ZnS : Cu@Al_2O_3$ в качестве люминофорного слоя.

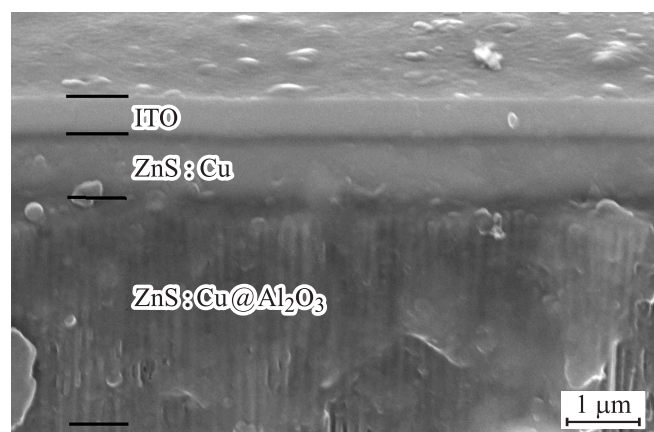


Рис. 2. Изображение сканирующей электронной микроскопии образца ЭЛИС.

Состав материала люминофора, осажденного в матрицу пористого Al₂O₃

Элемент	Площадь под пиком, S_i	Чувствительность, I_i	Концентрация,	
			$C = (S_i \cdot I_i / (S_{Zn} \cdot I_{Zn} + S_{Cu} \cdot I_{Cu} + S_S \cdot I_S)) \cdot 100, \%$	
			ZnS : Cu-наноструктуры	ZnS : Cu-порошок
Zn	398.19	4.8	44.3	45.2
S	3093.6	0.54	50.6	50.1
Cu	46.33	4.2	5.1	4.7

верхности АОА. Затем образец помещался в установку магнетронного напыления, где производилось осаждение прозрачно-проводящего слоя ИТО. На микрофотографии скола (рис. 2) видны все слои образца.

На рис. 3 представлены рентгеноэлектронные спектры элементов люминофорного слоя, полученного термическим осаждением порошка ZnS : Cu (5 ат.%), после травления ионами Ag⁺ в течение 10 мин. Энергетические положения максимумов спектров алюминия (74.9 эВ) и кислорода (531.8 эВ) показывают образование между ними химической связи, соответствующей Al₂O₃ (не представлены на рисунке). Энергия связи цинка (1022 эВ) соответствует его химической связи с серой (161.9 эВ). На спектре меди наблюдается два максимума с положениями 933.0 и 934.6 эВ. Энергия связи 934.6 эВ может быть отнесена к Cu, образующему частицы CuS, тогда как энергия связи 933 эВ — образованию химических связей при замещении атомами меди атомов цинка

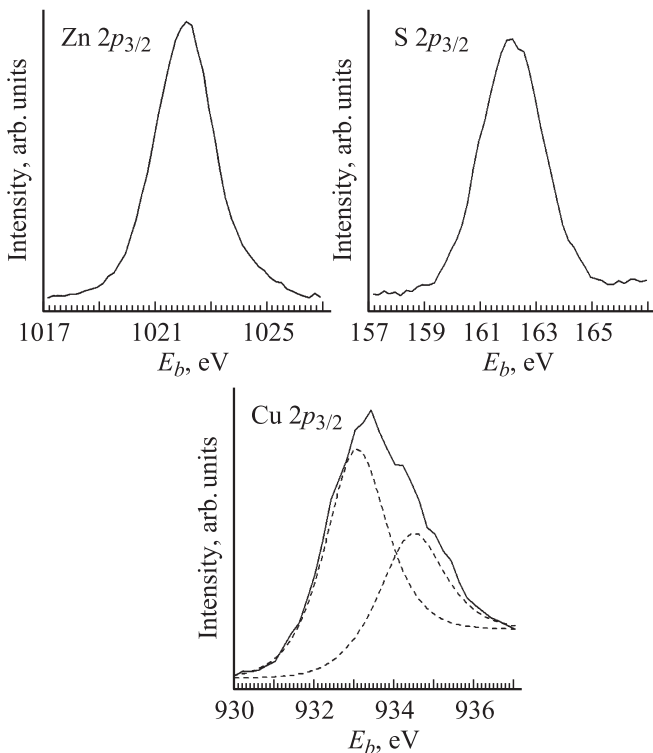


Рис. 3. Рентгеноэлектронные спектры элементов материала люминофора ZnS : Cu.

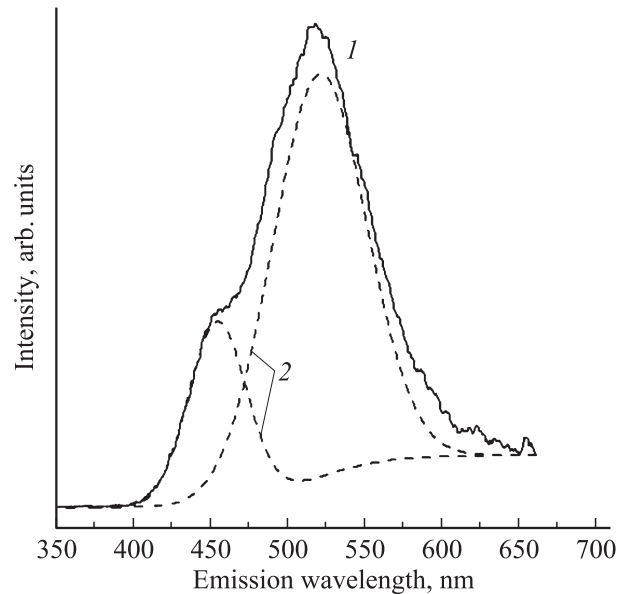


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции люминофорного слоя ZnS : Cu@Al₂O₃: 1 — экспериментальный спектр, 2 — элементы разложения на составляющие гауссианы методом Ньютона.

в кристаллической решетке ZnS, которые ответственны за появление интенсивной люминесценции в фосфорах ZnS : Cu [15].

Для оценки стехиометрии состава люминофорного слоя по методике [16] были рассчитаны концентрации химических элементов. Результаты представлены в таблице. Видно, что материал люминофора после термического осаждения в поры анодной матрицы сохраняет свою стехиометрию.

УФ-фотолюминесценция исследовалась на образце до нанесения верхнего контакта. На рис. 4 представлен спектр люминесценции, на котором можно выделить два основных максимума с длинами волн 450 и 520 нм. Появление излучения с длиной волны 450 нм можно объяснить люминесценцией ZnS, вызванной рекомбинацией носителей заряда на вакансиях Zn, тогда как пик с длиной волны 520 нм принадлежит излучению материала люминофора. В частности, данное положение пика люминесценции хорошо согласуется с концентрационной зависимостью длины волны излучения от содержания Cu [15]. Кроме того, при высокой концен-

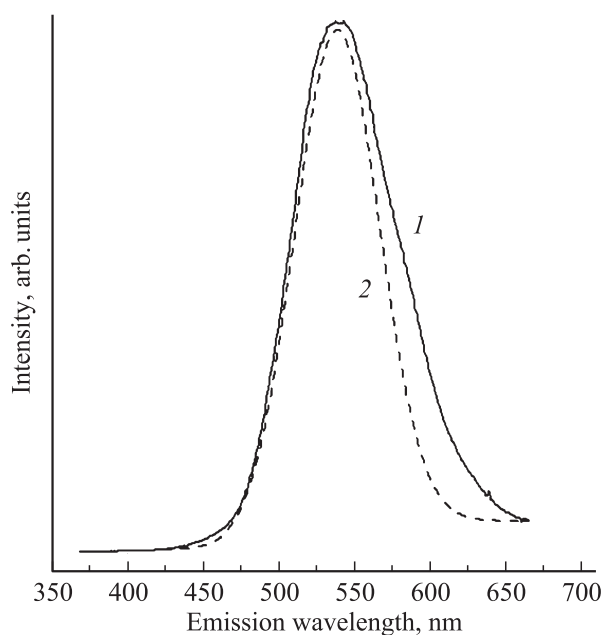


Рис. 5. Спектр электролюминесценции ЭЛИС на базе люминофорного слоя $\text{ZnS}:\text{Cu@Al}_2\text{O}_3$. 1 — экспериментальный спектр, 2 — аппроксимация спектра функцией гаусса методом Ньютона.

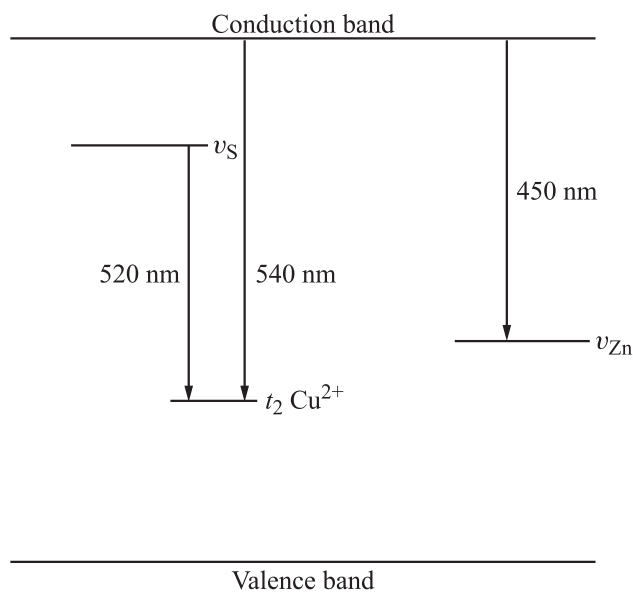


Рис. 6. Структура энергетических уровней люминофора $\text{ZnS}:\text{Cu}$.

трации меди происходит более активное образование частиц CuS , что приводит к уменьшению интенсивности люминесценции [15].

При возбуждении люминесценции электрическим полем (рис. 5) максимум излучения сдвигается в сторону больших длин волн до значения в 540 нм. Вероятно, это связано с возбуждением люминесценции, вызванной рассеянием носителей заряда, вырванных из зоны проводимости, на дефектных уровнях t_2 меди [17], которая

начинает преобладать над люминесценцией, связанной с вакансиями цинка и фосфора (рис. 6).

4. Заключение

Предложен 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 $\text{ZnS}:\text{Cu}$, образованных в порах матрицы, соответствует стехиометрии исходного порошка. На рентгеноэлектронных спектрах Cu наблюдается два максимума с энергиями связи 934.6 и 933 эВ, соответствующие химической связи при образовании соединения CuS и встраивании меди в решетку ZnS вместо атомов Zn . На спектре фотолюминесценции имеется два основных максимума с длинами волн 450 и 520 нм, которые связаны с рекомбинацией носителей заряда на вакансиях Zn и излучением, связанным с образованием наночастиц CuS . При возбуждении люминесценции электрическим полем излучение сдвинуто в зеленую область и имеет максимум при длине волны 540 нм, что, вероятно, связано с рассеянием носителей заряда на дефектных уровнях t_2 меди.

Работа выполнена в рамках проекта РФФ № 15-19-10002.

Список литературы

- [1] http://www.surelight.com/files/EL_Parallel_Panel_Technical_Data_sheet.pdf
- [2] X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Goldberg. *Progr. Mater. Sci.*, **56**, 175 (2011).
- [3] И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев, Л.А. Косяченко, С.М. Кокин. *Электролюминесцентные источники света* (М., Энергоатомиздат, 1990) гл. 1, с. 22.
- [4] И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев, Л.А. Косяченко, С.М. Кокин. *Электролюминесцентные источники света* (М., Энергоатомиздат, 1990) гл. 2, с. 51.
- [5] Y. Yang, J.M. Huang, S.Y. Liu, J.C. Shen. *J. Mater. Chem.*, **7**, 131 (1997).
- [6] H.J. Xu, X.J. Li. *Semicond. Sci. Technol.*, **24**, 075 008 (2009).
- [7] В.Е. Минайчев. *Нанесение пленок в вакууме* (М., Высш. шк., 1989) с. 3.
- [8] Р.Г. Валеев, А.Н. Деев, Э.А. Романов, В.В. Кривенцов, А.Н. Бельтюков, А.А. Елисеев, К.С. Напольский, Н.А. Мезенцев. *Поверхность*, № 8, 31 (2010).
- [9] Р.Г. Валеев, Д.В. Сурнин, А.Н. Бельтюков, В.М. Ветошкин, В.В. Кривенцов, Я.В. Зубавичус, А.А. Елисеев, Н.А. Мезенцев. *ЖСХ*, **51**, 135 (2010).
- [10] R. Valeev, E. Romanov, A. Beltukov, V. Mukhgalin, I. Roslyakov, A. Eliseev. *Phys. Status Solidi C*, **9** (6), 1462 (2012).
- [11] M.-C. Jeong, B.-Y. Oh, M.-H. Nam, J.-M. Myoung. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 202 105 (2006).

- [12] H. Masuda, M. Satoh. Jpn. J. Appl. Phys., **35**, L126 (1996).
- [13] S. Shingubara, O. Okino, Y. Sayama, H. Sakaue, T. Takahagi. Jpn. J. Appl. Phys., **36**, 7791 (1997).
- [14] Р.Г. Валеев, П.Н. Крылов, Э.А. Романов. Поверхность, № 1, 41 (2007).
- [15] W.Q. Peng, G.W. Cong, S.C. Qu, Z.G. Wang. Optical Mater., **29**, 313 (2006).
- [16] Д. Бриггс, М.П. Сих. *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (М., Мир, 1987) с. 497.
- [17] G. Murugadoss. Particuology, **11**, 566 (2013).

Редактор А.Н. Смирнов

Light emitting nanocomposites based on ZnS : Cu deposited into porous Al₂O₃ matrices

R.G. Valeev*, D.I. Petukhov*⁺, A.I. Chukavin*, A.N. Beltiukov*

* Physical-Technical Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 426000 Izhevsk, Russia

+ Materials Sciences Department of the Lomonosov's Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

Abstract A new nanocomposite material — ZnS doped by Cu thermally deposited into porous anodic alumina matrix — has been proposed for perspective electroluminescent light sources. The investigations of structure of chemical bonds were allows to establish the mechanism of appearance of UV-luminescence and electroluminescence under electric field voltage 220 V and 50 Hz. These results will allow using developed nanocomposite in electroluminescent light sources connected to usual AC network.