

На правах рукописи

БАХМЕТЬЕВ ВАДИМ ВЛАДИМИРОВИЧ



**СИНТЕЗ И НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ
ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ
НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА**

02.00.21 - Химия твердого тела

02.00.04 - Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК**

Санкт-Петербург
2005 г.

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет).

Научный руководитель -

Доктор химических наук, профессор

Корсаков

Владимир Георгиевич

Научный консультант -

Кандидат химических наук, доцент

Сычев

Максим Максимович

Официальные оппоненты -

Доктор химических наук,
профессор

Батяев

Игорь Матвеевич

Кандидат химических наук,
доцент

Рубец

Владимир Павлович

Ведущая организация - Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской Академии наук, Санкт-Петербург.

Защита состоится «29» июня 2005 г. в 11³⁰ час., ауд. 61 на заседании диссертационного совета Д.212.230.09 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет).

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр. д.26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Ученый совет.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке института.

Автореферат разослан «25» мая 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.хим.наук, ст.н.сотрудник



А.А. Малков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В связи с развитием мобильной электроники в настоящее время наблюдается активное расширение сферы практического применения электролюминесцентных источников света (ЭЛИС) на основе порошковых электролюминофоров переменного тока. ЭЛИС применяются для подсветки жидкокристаллических дисплеев в различных электронных приборах: мобильных телефонах, карманных персональных компьютерах и др.

Среди электролюминофоров (ЭЛФ), выпускаемых российской и зарубежной промышленностью, наиболее высокой яркостью и стабильностью обладают цинк-сульфидные люминофоры зеленого цвета свечения. В то же время в связи с появлением мобильной электроники с электролюминесцентной подсветкой экрана появилась потребность в расширении гаммы цветов ЭЛИС, в частности, разработки устройств синего цвета свечения повышенной яркости и стабильности, работающих при пониженных напряжениях. Однако при синтезе электролюминофоров, удовлетворяющих современным требованиям, возникает ряд проблем, которые связаны с недостаточностью данных о влиянии таких параметров, как температурный режим, атмосфера синтеза, и др. на электрооптические свойства люминофоров, их эффективность и дефектную структуру.

Кроме того, для дальнейшего совершенствования технологии электролюминофоров и изделий на их основе большое значение имеет исследование поверхностных свойств люминофора, которые во многом определяют электрофизические процессы в твердом теле, включая перенос заряда и люминесценцию. Поиск закономерностей изменения поверхностных свойств люминофора в зависимости от условий синтеза и корреляций этих свойств с электрооптическими характеристиками ЭЛФ позволит существенно повысить эффективность люминесценции и даст дополнительный метод контроля качества.

Важной задачей также является поиск новых нетепловых методов энергетического воздействия на электролюминофор, являющийся вследствие условий синтеза неравновесной системой. Уменьшение степени неравновесности позволит повысить яркость и стабильность электролюминесценции. Перспективным направлением в этом отношении является использование современных радиационных технологий.

Таким образом, **актуальным** является исследование влияния различных факторов на электрооптические и поверхностные характеристики цинк-сульфидных электролюминофоров, разработка методов направленного регулирования поверхностных и объемных свойств люминофоров и оптимизация условий синтеза.

Работа проводилась в соответствии планом научно-исследовательских работ Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) по научному направлению «Создание функциональных композитов для электроники методами химии твердых веществ» на 1999-2003 гг. (з/н 1.16.99Ф «Теоретическое и экспериментальное моделирование и формирование наноструктур на функционально и энергетически неоднородной поверхности»), а также при поддержке грантов Комитета по науке и высшей школе Администрации Санкт-Петербурга М01-3.6К-172 (2001 г.), М03-3.6К-192 (2003 г.) и гранта в сфере научной и научно-технической деятельности по прикладной химии (2004 г.).

Цель работы. Физико-химическое обоснование методов повышения яркости и стабильности, регулирования цветовых характеристик, а также контроля качества цинк-сульфидных электролюминофоров.

В работе решались следующие задачи:

- Исследование влияния условий синтеза, в частности атмосферы и других факторов, на состав, совершенство кристаллической структуры и электрооптические свойства электролюминофоров.
- Поиск закономерностей изменения поверхностных свойств люминофора в зависимости от условий синтеза, а также корреляций этих свойств с электрооптическими характеристиками люминофоров.
- Исследование влияния электронно-лучевого модифицирования на поверхностные и электрооптические свойства электролюминофоров и их стабильность.
- Разработка гибкой лабораторной технологии синтеза цинк-сульфидных электролюминофоров повышенной яркости и стабильности с регулируемыми цветовыми характеристиками.

Научная новизна

- Найдены корреляции между составом шихты, содержанием вакансий серы и цинка и донорно-акцепторными свойствами поверхности люминофоров ZnS:Cu,Al и ZnS:Cu , что позволило идентифицировать вероятный состав функциональных групп. Содержание центров адсорбции в области pK_a 12...15 (функциональные группы Zn-OH), согласуется с содержанием вакансий серы $V_S^\bullet$, центров в области pK_a - 5...0 (поверхностные атомы серы) - с содержанием вакансий цинка V_{Zn}' , а центров в области pK_a 2...5 (функциональные группы $\text{Cu}_x\text{S-OH}$) - с содержанием меди (коэффициент корреляции + 0,96).

- Показано, что содержание серы в атмосфере синтеза влияет на содержание меди в синтезированных люминофорах и дефектность структуры. При повышении содержания меди в люминофоре ZnS:Cu количество вакансий $V_S^\bullet$ и V_{Zn}' уменьшается, а интенсивность свечения проходит через максимум. Для люминофора ZnS:Cu,Al минимальное содержание вакансий $V_S^\bullet$ и V_{Zn}' и максимальная интенсивность электролюминесценции соответствуют содержанию меди « 0,07 массовых %.

- Установлен механизм влияния облучения электролюминофоров ZnS:Cu,Al электронами с энергией 900 кэВ на интенсивность излучения, связанный с распадом твердого раствора, увеличением количества (поверхности) гетеропереходов $\text{ZnS-Cu}_x\text{S}$ и содержания центров свечения, а также с изменением дефектной структуры. Рост содержания «синих» центров свечения ($\text{Cu}_{Zn}' \text{ Cu}_i^\bullet$) при облучении люминофора ZnS:Cu приводит к смещению спектра в синюю область, повышению интенсивности излучения и периода полуспада яркости.

Практическая значимость

- Разработана лабораторная технология синтеза эффективных и стабильных электролюминофоров с регулируемыми цветовыми координатами в соответствии с потребностями рынка. Синтезированные электролюминофоры использованы в опытных образцах гибких электролюминесцентных дисплеев синего и зеленого цветов свечения с высокими светотехническими характеристиками (имеется акт об испытаниях ОАО «Омега»).

- Разработана методика электронно-лучевого модифицирования, позволяющая существенно повысить яркость и стабильность излучения электролюминофоров и регулировать цвет свечения. Найдена зависимость интенсивности излучения от дозы облучения с максимумом при 50 кГр, при которой интенсивность излучения возрастает более чем в два раза. Электронно-лучевым модифицированием получен электролюминофор синего цвета свечения повышенной яркости и стабильности.

- Установленные корреляции между содержанием донорно-акцепторных центров на поверхности и свойствами люминофоров могут быть использованы для контроля качества и прогнозирования характеристик электролюминесцентных источников света.

- Результаты работы использованы в лабораторном практикуме кафедры химической технологии материалов и изделий электронной техники СПбГТИ(ТУ).

Апробация работы. Результаты работы были представлены: на VIII Всероссийской межвузовской научно-технической конференции «Микроэлектроника и информатика- 2001» (Москва, 2001); на III Международной конференции «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии» (Санкт-Петербург, 2001); на Международной конференции по люминесценции (Москва, 2001); на XX Международном симпозиуме «Передовые дисплейные технологии» (Минск, 2001); на конференции по электронным дисплеям «EDC02» (Нагасаки, 2002); на Международном симпозиуме общества информационных дисплеев «SID'02» (Бостон, 2002); на III Международной конференции по информационным дисплеям «1МЮ'03» (Тэгу, 2003); на Научно-практической конференции «Химические нанотехнологии и функциональные наноматериалы» (Санкт-Петербург, 2003); на XXII Международной конференции по твердотельным пленкам и поверхностям (Хамамацу, 2004); на Международном семинаре «Оптика дисплеев '04» (Санкт-Петербург, 2004); на I Международном симпозиуме по исследованиям нановидения (Хамамацу, 2005).

Публикации. Результаты исследований опубликованы в 16-ти работах, в том числе пяти статьях в российских и зарубежных журналах и сборниках статей, и тезисах одиннадцати докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 161 странице машинописного текста и содержит 49 рисунков и 12 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и четырех приложений. Библиографический список состоит из 104 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

В обзоре рассмотрена зонная структура цинк-сульфидных люминофоров и механизм их электролюминесценции. Проанализированы литературные данные о центрах люминесценции в люминофорах состава $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$ и $\text{ZnS}:\text{Cu}$. Рассмотрено влияние технологии синтеза на свойства цинк-сульфидных электролюминофоров.

На основании проведенного анализа литературы сделан вывод о том, что для улучшения электрооптических свойств цинк-сульфидных порошковых электролюминофоров необходимо использование новых видов нетеплового энергетического воздействия на люминофор.

Проанализированы данные о свойствах поверхности цинк-сульфидных электролюминофоров и сделан вывод о недостаточной изученности природы донорно-акцепторных центров адсорбции. Рассмотрены различные способы исследования поверхностных свойств твердых тел. Показано, что из существующих индикаторный метод является наиболее информативным и в то же время достаточно простым и удобным.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись электролюминофоры состава $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$ и $\text{ZnS}:\text{Cu}$, синтезированные из сульфида цинка (ЗАО НПФ «Люминофор», г. Ставрополь) и других исходных веществ люминофорной степени чистоты. Технология синтеза ЭЛФ включала приготовление шихты на основе сульфида цинка, легирующих веществ (соединений меди и алюминия), а также плавней для создания минерализующей атмосферы. Шихту прокаливали в кварцевом тигле, затем проводили низкотемпературный отжиг люминофора на воздухе для дополнительного распада пересыщенного твердого раствора сульфида меди в сульфиде цинка и образования гетеропереходов $\text{ZnS}-\text{Cu}_x\text{S}$, отмывку люминофора от поверхностного слоя сульфида меди и сушку.

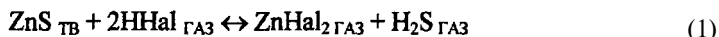
Электронно-лучевое модифицирование электролюминофоров осуществлялось с использованием промышленного среднеэнергетического резонансно-трансформаторного ускорителя электронов РТЭ-1В. Энергия электронов составляла 900 кэВ при токе луча 1 мА. Доза облучения варьировалась в диапазоне 25... 100 кГр.

Для измерения яркостных и спектральных характеристик из синтезированных люминофоров изготавливались электролюминесцентные источники света. ЭЛИС возбуждали переменным током от генератора ГЗ-34 и измеряли яркость свечения радиометром ИЛ 1700. Спектральные характеристики измеряли спектрофлуориметром СДЛ-2 и с использованием написанных нами программ в Microsoft® Excel разлагали спектры на составляющие методом Аленцева - Фока, рассчитывали координаты цветности и световые эквиваленты.

Поверхностные свойства синтезированных электролюминофоров исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов. Содержание меди в готовых люминофорах определяли методом атомно-абсорбционного анализа. Распределение частиц по размерам исследовали растровой электронной микроскопией.

Влияние атмосферы и термического режима синтеза на свойства электролюминофора ZnS:Cu,Al

Известно, что пары серы в атмосфере синтеза влияют на дефектность и стехиометрию кристаллов люминофора, предотвращая образование в кристаллах вакансий серы $V_S^\bullet$. Есть данные по влиянию атмосферы для метода синтеза с введением смеси газов. В данной работе сера вводится в шихту и испаряется в процессе нагрева, оказывая влияние на протекание реакции рекристаллизации:



Для такой системы роль атмосферы подробно не исследовалась, поэтому был синтезирован ряд образцов ZnS:Cu,Al с содержанием серы в диапазоне 0...3,3 массовых %. Так как скорость протекания газозафазных реакций в процессе роста зерен ЭЛФ зависит от давления паров серы, то соответственно будет меняться химический состав и эффективность люминесценции. Как видно из рисунка 1, введение серы приводит к существенному увеличению содержания активатора в люминофоре, очевидно за счет ускорения массопереноса в газовой фазе, что подтверждается тем фактом, что средний размер частиц ЭЛФ при этом также увеличивается с 20 до 29 мкм. После достижения максимального значения 0,12 массовых % содержание меди в ЭЛФ снижается при дальнейшем росте содержания серы, что вероятно связано с тем, что при содержании серы 1,6 массовых % достигается наиболее высокая скорость протекания реакции (1). Зависимость интенсивности электролюминесценции при увеличении содержания серы также немонотонна (рисунок 1). При этом максимальная интенсивность наблюдается при содержании серы, отличном от того, при котором содержание меди в люминофоре максимально. Поскольку яркость является светотехнической величиной, зависящей от спектра свечения, который существенно меняется, люминофоры характеризовали именно интенсивностью, отражающей эффективность электролюминесценции (ЭЛ) при данных условиях возбуждения.

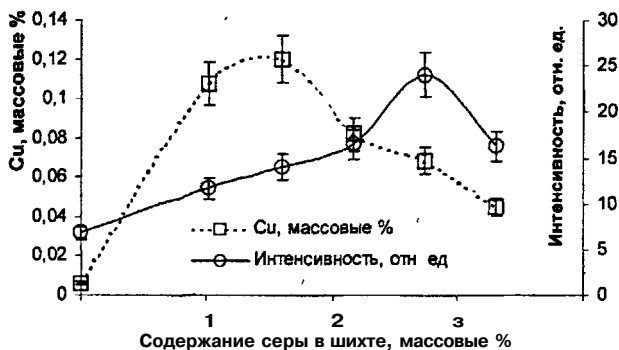


Рис. 1. Влияние серы на интенсивность ЭЛ и содержание меди в люминофоре

Разложение спектров ЭЛ на составляющие методом Аленцева - Фока позволило выделить три полосы: «зеленую», «синюю» и «фиолетовую» (рисунок 2). Основу «зеленой» полосы по литературным данным составляет излучение центров

свечения ($\text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{HalS}^*$) и ($\text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{Al}_{\text{Zn}}^*$). «Синюю» полосу составляет излучение ассоциатов ($\text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{Cu}_i^*$). Слабая «фиолетовая» полоса связана с переходами электронов из зоны проводимости на уровни однократно ионизованных вакансий цинка V_{Zn}' и с уровней вакансий серы V_{S}^* в валентную зону, т. е. она характеризует дефектность кристаллической решетки. Присутствие серы в атмосфере синтеза приводит к снижению количества вакансий серы и соответственно интенсивности «фиолетовой» полосы, однако при некотором избытке серы вероятно происходит образование уже вакансий цинка и интенсивность полосы опять возрастает.

Максимальную интенсивность «зеленой» полосы и минимальную интенсивность «синей» имеет образец, обладающий максимальной общей интенсивностью электролюминесценции, т.е. он является наиболее «зеленым» в данной серии. Этот же образец характеризуется минимальной интенсивностью «фиолетовой» полосы (рисунок 2). Корреляция интенсивностей «зеленого» и «синего» максимумов с дефектностью кристаллов люминофоров (положительная для «синего» максимума и отрицательная для «зеленого») может быть связана с тем, что при понижении совершенства кристалла увеличивается не только количество точечных дефектов, но и содержание дислокаций, наличие которых способствует образованию на них ассоциатов ($\text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{Si}^*$), являющихся центрами синего свечения. Увеличение содержания «синих» центров относительно «зеленых» приводит к сдвигу спектров люминесценции в синюю область.

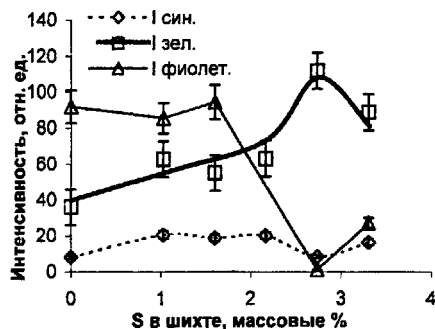


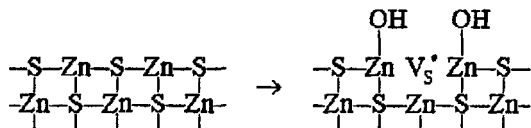
Рис. 2. Влияние серы на интенсивность полос, выделенных в спектрах электролюминесценции ZnS:Cu,Al



Рис. 3. Влияние серы на содержание центров с pK_a 12,8 и Σq_{pKa} на поверхности электролюминофоров ZnS:Cu,Al

Аналогичный сдвиг спектров происходит также в том случае, если синтезировать люминофор с оптимальным содержанием серы (2,75 массовых %), но в открытом тигле. При этом происходит приблизительно такое же увеличение содержания меди в люминофоре, как и при уменьшении содержания серы в шихте. Отсюда следует, что синтез люминофора в незамкнутой системе приводит к сдвигу спектра электролюминесценции в синюю область и снижению интенсивности электролюминесценции не в результате влияния кислорода, а за счет удалением паров серы из области реакции.

Таким образом, существует определенное оптимальное содержание меди в электролюминофоре, при котором достигаются максимальная интенсивность ЭЛ и минимальная дефектность кристаллов. Поскольку содержание структурных дефектов в объеме и на поверхности кристалла должны быть взаимосвязаны, то исследовали также поверхностные свойства синтезированных образцов. Из рисунка 3 видно, что образец, имеющий максимальную интенсивность электролюминесценции, имеет близкое к минимальному значению суммарного содержания активных центров Σq_{pka} . Поскольку центры адсорбции являются местами с теми или иными нарушениями регулярности строения кристалла, они являются или связаны со структурными дефектами и снижение суммарного количества активных центров при введении серы должно отражать снижение дефектности кристаллов, в первую очередь количества вакансий серы. Если говорить об отдельных типах центров, то введение серы приводит к снижению количества бренстедовских основных центров с pK_a 12,8 (рисунок 3), которые составляют значительную долю от общего количества. Можно предположить, что эти центры относятся к ОН-группам, принадлежащим атомам цинка, расположенным рядом с вакансиями серы. При образовании на поверхности кристаллов ZnS вакансий серы происходят разрывы связей Zn-S с последующей гидратацией атомов цинка, соседствующих с вакансиями $V_S^{\bullet}$ согласно схеме:



Введение серы приводит к уменьшению количества $V_S^{\bullet}$ в люминофоре, и следовательно, к уменьшению содержания этих центров на поверхности люминофора.

Таким образом, интенсивность электролюминесценции ЭЛФ хорошо коррелирует с суммарным содержанием активных центров на поверхности люминофоров и концентрацией структурных дефектов (вакансии цинка $V_{Zn}^{\bullet}$ и серы $V_S^{\bullet}$) в кристаллах люминофора. Отсюда следует, что метод РЦА можно использовать для оценки структурного совершенства кристаллов и эффективности электролюминесценции.

Для подтверждения установленных корреляций исследовали влияние термического отжига, так как в этом случае происходит только снижение количества структурных дефектов и соответственно рост интенсивности электролюминесценции, а химический состав люминофоров не меняется. Положение максимумов в спектрах электролюминесценции при отжиге также не изменяется, однако происходит небольшое уменьшение полуширины спектров, что отражает снижение их дефектности. Установленная ранее связь между дефектностью структуры и поверхностными свойствами электролюминофоров полностью справедлива и в этом случае - в результате отжига происходит значительное уменьшение как общего количества центров, так и количества бренстедовских основных центров, связанных с наличием вакансий серы - рисунок 4, а образец с минимальным суммарным содержанием активных центров на поверхности имеет максимальную интенсивность свечения.

Можно предположить, что центры с pK_a 14,2, также как и с pK_a 12,8, относятся к ОН-группам, принадлежащим атомам цинка, расположенным рядом с вакансиями серы. По-видимому, бренстедовские основания Zn-ОН образуют ряд центров

в области pK_a 12... 15. Кроме того, наблюдается аналогичное снижение центров в области pK_a - 5...0. Можно полагать, что данные центры могут относиться к атомам серы, расположенным рядом с вакансиями цинка.



Рис. 4. Влияние отжига на распределение центров адсорбции ZnS:Cu,Al ЭЛФ

В работе также исследовали влияние температуры синтеза на свойства электролюминофоров ZnS:Cu,Al. Максимальная интенсивность электролюминесценции достигается при 950 °С (рисунок 5). Причиной этого может являться то, что при более низких температурах замедляется процесс диффузии, обеспечивающий равномерное внедрение меди в кристаллы ZnS, формирование центров люминесценции, а также отжиг дефектов. Действительно, рост интенсивности ЭЛ с увеличением температуры синтеза сопровождается существенным снижением суммарного содержания активных центров.

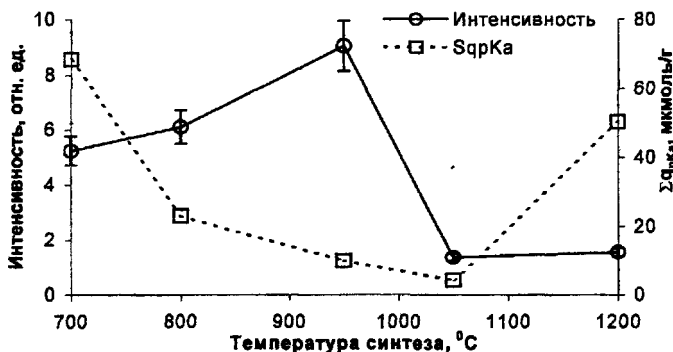


Рис. 5. Влияние температуры синтеза на интенсивности ЭЛ и Σq_{pKa}

При температурах, превышающих 1020 °С, происходит образование вюрцитной модификации ZnS, обладающей более низкой интенсивностью электролюминесценции, чем сфалеритная. Существенное увеличение Σq_{pKa} для области высоких температур может объясняться увеличением дефектности кристаллов в связи с не-

которым разупорядочиванием за счет того, что кристаллы содержат области как вюрцитной, так и сфалеритной структуры. Несовпадение минимума Σq_{pKa} с максимумом интенсивности ЭЛ вероятно связано с тем, что при повышении температуры синтеза фаза вюрцита образуется в первую очередь в объеме кристаллов люминофора, и уже потом - на поверхности частиц.

Таким образом, показано, что метод РЦА позволяет оценивать количество структурных дефектов определенных типов на поверхности ЭЛФ, что подтверждается как спектроскопическими данными, так и измерениями интенсивности ЭЛ. Представляло интерес также применить метод для оценки химического состава поверхности, поскольку он обладает очень высокой чувствительностью (порядка 0,3 %). Для этого необходимы образцы с различным содержанием меди и не содержащие алюминия, который осложняет интерпретацию результатов.

Влияния меди на свойства электролюминофора ZnS:Cu

Исследовали свойства электролюминофоров ZnS:Cu, не содержащих алюминий, с различной концентрацией меди. Как следует из рисунка 6, при увеличении концентрации меди в шихте происходит смещение спектра электролюминесценции из «синей» области в «зеленую», что говорит об изменении относительных количеств соответствующих центров свечения в люминофорах.

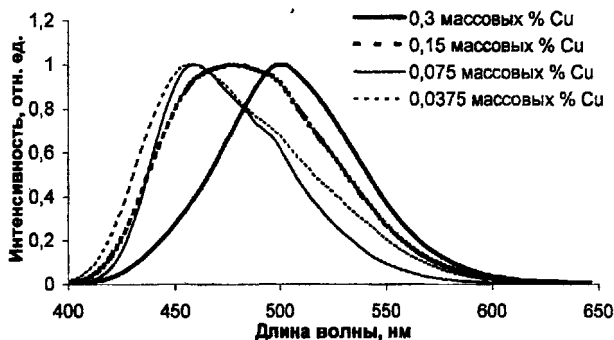


Рис. 6. Зависимость спектров ЭЛ люминофоров ZnS:Cu от содержания меди в шихте

Изменение спектров люминесценции является причиной того, что поведение зависимостей яркости и интенсивности электролюминесценции от содержания меди не совпадает (рисунок 7). Максимальная интенсивность наблюдается при содержании меди отличном от того, при котором наблюдается максимальная яркость. В то время как яркость при увеличении содержания меди выходит на насыщение, то интенсивность имеет максимум при 0,075 массовых % меди, а затем снижается. Причиной повышения интенсивности на начальном участке графика, очевидно, является образование дополнительных центров свечения и новых гетеропереходов $ZnS-Cu_xS$. При дальнейшем увеличении содержания фазы Cu_xS несколько гетеропереходов оказываются включенными последовательно, что приводит к снижению падения напряжения на каждом из них, уменьшению выхода электронов в каждом акте возбу-

ждения и снижению интенсивности электролюминесценции. Кроме того, Cu_xS поглощает свет, излучаемый «синими» и «зелеными» центрами свечения, поскольку имеет ширину запрещенной зоны 0,95...1,25 эВ. Это объясняет существование оптимума содержания меди, при котором достигается оптимальное для данной системы содержание фазы Cu_xS и высокая интенсивность электролюминесценции. Концентрация меди в готовых люминофорах возрастает медленнее, чем ее содержание в шихте и в области концентраций 0,038...0,3 массовых % на насыщение она не выходит. Оптимальному содержанию меди в шихте соответствует содержание меди в люминофоре $ZnS:Cu$ 0,045 массовых %, что меньше, чем для системы $ZnS:Cu,Al$ вследствие того, что алюминий способствует повышению растворимости меди и активное образование преципитатов сульфида меди начинается при больших концентрациях меди, соответственно и яркость таких люминофоров выше, так как больше центров люминесценции.

Разложение спектров электролюминофоров $ZnS:Cu$ на составляющие методом Алленцева - Фока показало, что также, как и в случае люминофора $ZnS:Cu,Al$, в спектрах возможно выделить «фиолетовую», «синюю» и «зеленую» полосы, основу последней составляет излучение центров $(Cu_{Zn}' Hal_s')$. В соответствии с литературными данными, возрастание интенсивности «зеленой» полосы относительно «синей» при увеличении содержания меди (рисунок 8) обусловлено увеличением количества центров тушения, влияющих на синее свечение (центры $(Cu_{Zn}' Cu_i')$), а также тем, что увеличение притока атомов меди в узлы решетки ZnS из фазы Cu_xS , компенсирует отток атомов меди из узлов цинка в междоузлия решетки ZnS при охлаждении люминофора, и предотвращает уменьшение количества «зеленых» центров свечения. Однако это входит в противоречие с результатами, полученными в разделе по люминофору $ZnS:Cu,Al$, поскольку, в соответствии с рисунком 1, максимальное содержание меди в готовом люминофоре не совпадает с максимумом интенсивности «зеленой» и минимумом интенсивности «синей» полосы.

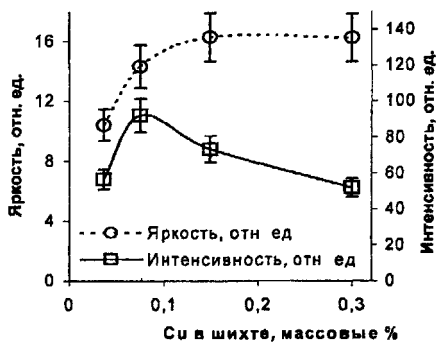


Рис. 7. Зависимость яркости и интенсивности электролюминесценции люминофора $ZnS:Cu$ от содержания меди

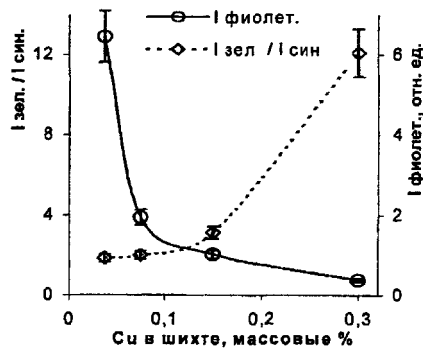
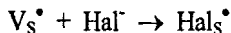


Рис. 8. Отношение интенсивностей «зеленой» и «синей» полос и интенсивность «фиолетовой» полосы

Уменьшение интенсивности «фиолетовой» полосы при увеличении содержания меди в шихте (рисунок 8) вероятно отражает уменьшение содержания $V_S^\bullet$ в соответствии с реакцией:



Это подтверждается тем, что по данным рисунков 8 и 9 содержание центров с pK_a в области 12...15 хорошо коррелирует с интенсивностью «фиолетового» максимума. Сдвиг спектров электролюминесценции люминофора ZnS:Cu в зеленую область при уменьшении дефектности кристаллов (рисунки 6 и 8) согласуется с аналогичными результатами, полученными в данной работе для люминофора состава ZnS:Cu,Al, что подтверждает наши выводы о влиянии совершенства кристаллической структуры частиц на цвет свечения люминофоров.

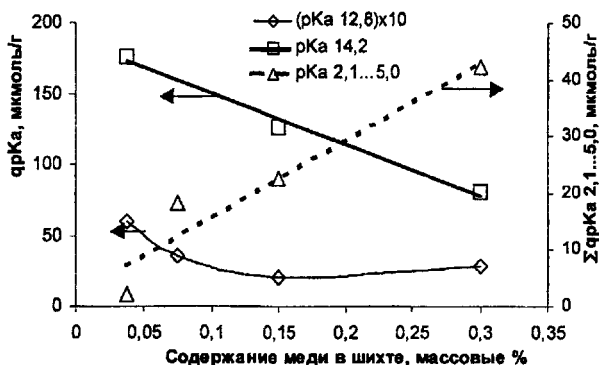


Рис. 9. Влияние меди на содержание различных центров адсорбции

Как следует из анализа спектров РЦА электролюминофоров ZnS:Cu, содержание отдельных центров в области pK_a 2...5, а также их общее количество в данной области хорошо коррелируют с содержанием меди в люминофоре (коэффициенты корреляции + 0,95...+ 0,99). По-видимому, этот ряд брэнстедовских кислотных центров принадлежит к фазе Cu_xS , и они представляют собой ОН-группы, связанные с поверхностными атомами серы, входящими в состав сульфида меди: Cu_xS-OH . Таким образом, появляется возможность чувствительного количественного анализа химического состава поверхности люминофоров определенного типа.

Электронно-лучевое модифицирование электролюминофоров

Остывание люминофора после синтеза происходит в условиях, далеких от термодинамического равновесия, поэтому распад образовавшегося твердого раствора меди в сульфиде цинка происходит не полностью, что с одной стороны, не позволяет достичь высокой яркости, а с другой стороны - снижает стабильность свойств электролюминофоров. Поэтому для повышения яркости и стабильности электролюминофоров необходимо стимулировать дополнительный распад пересыщенного твердого раствора. Для этой цели в данной работе предложено использовать облу-

чение электролюминофоров электронами с энергией 900 кэВ. Выбор энергии был обусловлен обеспечением равномерного облучения по всей толщине слоя образца. Электронно-лучевой обработке подвергали образцы ZnS:Cu,Al зеленого (образец № 15) и зелено-синего (№ 1) цветов свечения.

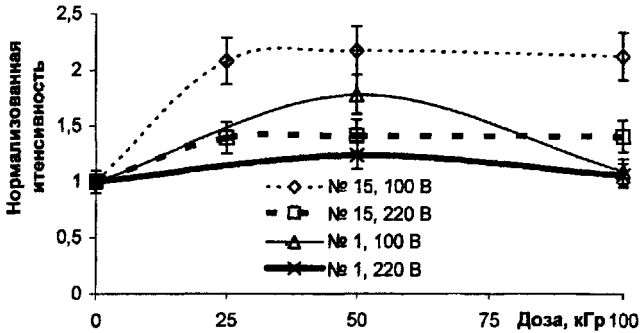


Рис. 10. Интенсивность ЭЛ образцов ZnS:Cu,Al в зависимости от дозы облучения

Из рисунка 10 видно, что как и ожидалось, в результате облучения интенсивность электролюминесценции образцов существенно возрастает. Наибольшее возрастание интенсивности для обоих образцов достигается при дозе облучения 50 кГр. Очевидно, при больших дозах происходит накопление точечных и линейных дефектов, служащих местами безизлучательной рекомбинации, что приводит к снижению интенсивности. В результате облучения также увеличилась крутизна вольт-яркостных характеристик, что важно для эффективного регулирования яркости ЭЛИС. Возможно также образование или разрушение центров люминесценции, однако в данном случае спектры электролюминесценции практически не изменились.

Таким образом, не представляется возможным сделать однозначный вывод, о причинах прироста интенсивности ЭЛ. Интересно отметить, что интенсивность возрастает в большей степени при низком возбуждающем напряжении. Это может объясняться тем, что облучение электронами дает больший эффект в случае крупных частиц люминофора, имеющих более низкое пороговое напряжение возбуждения, и которые за счет этого вносят основной вклад в свечение при низких напряжениях. Определяющим отличием между крупными и мелкими частицами может являться большее содержание меди в последних. Данное предположение подтверждается тем, что прирост яркости больше для образца № 15, содержащего меньшее количество меди. Можно предположить, что существует некоторое оптимальное количество меди в люминофоре, при котором положительный эффект облучения максимален. Это подтверждается результатами облучения образцов ZnS:Cu с разным количеством активатора.

Облучению дозой 50 кГр подвергались 4 образца, с различным содержанием меди. Данные о влиянии облучения на световые эквиваленты и интенсивность электролюминесценции образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Изменение характеристик ZnS:Cu ЭЛФ в результате электронно-лучевой обработки

Содержание меди в шихте, массовые %	0,038	0,075	0,15	0,3
Световой эквивалент до облучения, лм/Вт	209	248	306	307
Световой эквивалент после облучения, лм/Вт	200	237	241	319
Возрастание интенсивности при облучении, %	8,9	20,3	46,8	8,9

Наибольшее повышение интенсивности (почти 50 %) достигается при содержании меди в шихте 0,15 массовых % и значительно превосходит образцы с меньшим или большим содержанием меди. Увеличение прироста интенсивности ЭЛ с ростом концентрации меди для первых трех образцов люминофоров объясняется тем, что чем больше меди в шихте, тем более пересыщенный раствор получается после синтеза и тем неравновеснее будет система и, соответственно, больше возможности улучшения ее характеристик дополнительным энергетическим воздействием. При дальнейшем увеличении содержания меди образующаяся фаза сульфида меди частично выделяется на поверхности зерен люминофора и, будучи непрозрачной, снижает интенсивность свечения.

Значительный сдвиг в синюю область излучения люминофора с содержанием меди в шихте 0,15 массовых % (см. величины световых эквивалентов и рисунок 11) можно объяснить распадом твердого раствора и выделением сульфида меди. Известно, что на начальной стадии выделения этой фазы образуются ассоциаты из двух атомов меди, образующие «синие» центры свечения ($\text{Cu}_{2n}'\text{Cu}_i'$). Спектры люминофоров с меньшим содержанием меди в шихте уже лежат в «синей» области, поэтому образование дополнительных «синих» центров свечения их не изменяет. В люминофорах же с большим содержанием меди имеются центры тушения, которые гасят «синюю» полосу.

Таким образом, облучение оказывает наибольшее влияние на яркостные, энергетические и спектральные характеристики люминофора ZnS:Cu, синтезированного из шихты с содержанием меди 0,15 массовых %. Это указывает на возможность сохранения и даже увеличения яркости электролюминофоров при смещении максимума спектра излучения в коротковолновую область.

Для исследования стабильности свойств облученных и необлученных электролюминофоров ZnS:Cu на их основе были изготовлены ЭЛИС и подвергнуты ускоренному старению в течение 100 ч. На рисунке 11 показано изменение спектра электролюминесценции люминофора ZnS:Cu (0,15 массовых % меди в шихте) после облучения и старения. На рисунке 12 показаны зависимости периода полупада яркости облученных и необлученных люминофоров от содержания меди. Спектр необлученного образца при старении уширяется с длинноволновой стороны, что приводит к смещению цвета свечения в зеленую область. Это явление связано с диффузией междоузельных атомов меди в процессе старения, приводящей к распаду «синих» центров свечения.

Период полупада яркости с ростом содержания меди в шихте увеличивает. Это происходит за счет того, что у люминофоров с большим содержанием меди спектры электролюминесценции смешаются в зеленую область (смотри рисунок 6)

и, следовательно, больше световой энергии испускается более стабильными «зелеными» центрами люминесценции. Электронно-лучевая обработка приводит к увеличению периода полуспада яркости электролюминофоров, т.е. к улучшению стабильности, за исключением образца с максимальным содержанием меди в шихте (см. рисунок 12). При старении же облученных образцов спектры люминесценции практически не изменяются (рисунок 11). Повышение стабильности спектральных характеристик и увеличение периода полуспада яркости образцов с содержанием меди в шихте 0,15 массовых % и менее (рисунок 12) после облучения связано с тем, что образующиеся при облучении «синие» центры не успевают распасться в процессе старения. Для люминофора с большим содержанием меди как уже говорилось происходит выделение фазы Cu_xS на поверхности частиц в результате облучения, что негативно сказывается на стабильности.

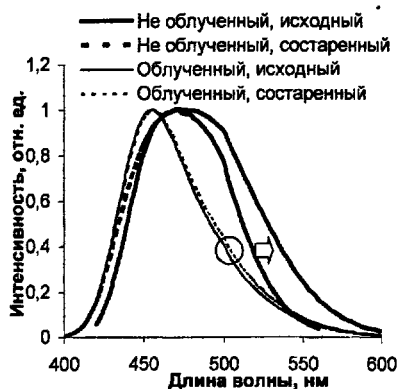


Рис. 11. Влияние облучения и старения на спектры люминофора ZnS:Cu

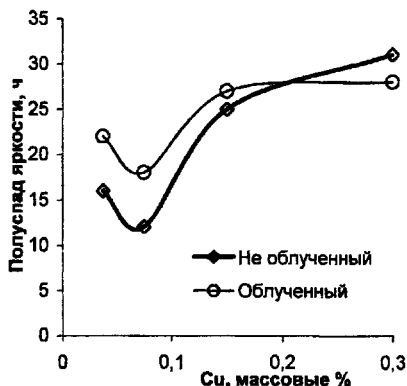


Рис. 12. Влияние облучения на стабильность люминофоров ZnS:Cu

Исследование влияния облучения электронами на поверхностные свойства электролюминофоров ZnS:Cu показало, что суммарное содержание активных центров в области pK_a 2...5, относящихся к поверхностной фазе Cu_xS , для образцов с различным содержанием меди уменьшается на 20...40 %. Это, вероятно, связано с перераспределением примеси в объем материала и относительным обогащением поверхности сульфидом цинка. Содержание центров с pK_a в области - 5...0, отражающих наличие вакансий цинка, в результате облучения возрастает. При этом содержание центров с pK_a в области 12...15, отражающих наличие вакансий серы, уменьшается. Это может быть связано с тем, что при распаде твердого раствора ZnS:Cu в фазу Cu_xS ($x = 1,8...2$) переходит приблизительно в два раза меньше атомов серы, чем атомов меди. В результате образуется избыток вакансий серы относительно вакансий цинка.

Резюмируя, электронно-лучевая обработка позволяет существенно повысить интенсивность электролюминесценции и стабильность свойств цинк-сульфидных электролюминофоров, а также регулировать их цветовые характеристики.

Таим образом, в результате проделанной работы разработаны электролюминофоры повышенной яркости и стабильности с достаточно широким спектром цветов свечения - рисунок 13. Кроме того, на основе этих люминофоров можно изготавливать электролюминесцентные источники света с изменяемым цветом свечения за счет изменения частоты возбуждающего напряжения. Разработанные люминофоры были использованы для изготовления опытных образцов гибких электролюминесцентных дисплеев синего и зеленого цветов свечения с высокими светотехническими характеристиками (таблица 2), о чем имеется соответствующий акт испытания. По результатам работы в лабораторный практикум кафедры химической технологии материалов и изделий электронной техники СПбГТИ(ТУ) внедрена лабораторная работа «Синтез и исследование свойств цинк-сульфидного люминофора».

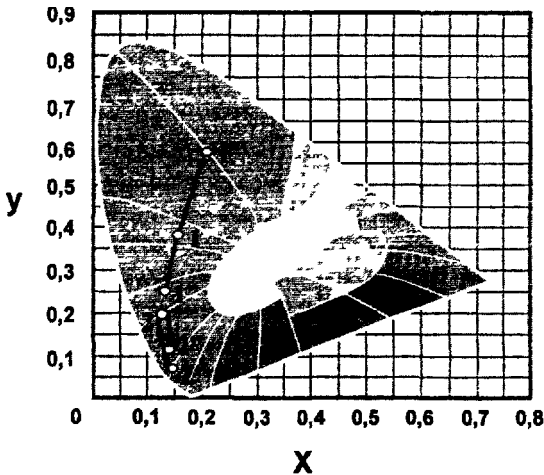


Рис. 13. Влияние различных факторов на координаты цветности ЭЛФ:

1, 1', 1'' – ZnS:Cu,Al; 2, 2', 2'' – ZnS:Cu;

1 → 1' – увеличение содержания серы в атмосфере синтеза;

1 → 1'' – увеличение частоты возбуждения с 400 до 2500 Гц;

2 → 2' – уменьшение содержания меди;

2 → 2'' – электронно-лучевое модифицирование

Таблица 2

Характеристики опытных образцов ЭЛИС на основе разработанных ЭЛФ

Характеристика	Цвет свечения дисплея	
	Синий	Зеленый
Толщина образца, мм	$0,35 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,05$
Удельная масса, мг/см ²	40	34
Минимальный радиус изгиба, мм	20	20
Яркость в режиме 220 В, 400 Гц, кд/м ²	65 ± 5	120 ± 10
Электрическая прочность, В	310	340
Потребляемая мощность, мВт/см ²	3,5	3,9

ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности влияния химического состава, атмосферы и температуры синтеза на электрооптические и поверхностные свойства цинк-сульфидных электролюминофоров и прослежена взаимосвязь этих характеристик.

2. Показано, что введение серы в атмосферу синтеза приводит к экстремальному возрастанию содержания меди в ZnS:Cu,Al ЭЛФ в зависимости от ее количества вследствие изменения скорости газофазных процессов. Интенсивность электролюминесценции также изменяется экстремально, однако положения экстремумов не совпадают. Максимальное структурное совершенство кристаллов и интенсивность электролюминесценции достигаются при оптимальном содержании меди 0,070 массовых %. Для ZnS:Cu люминофора оптимальное содержание меди составляет 0,045 массовых %.

3. Предложена модель донорно-акцепторных центров поверхности для системы $\text{ZnS-Cu}_x\text{S-ZnO}$. Центры в области pK_a 2...5 были отнесены к группам $\text{Cu}_x\text{S-OH}$, их количество хорошо коррелирует с содержанием меди в синтезированных образцах ЭЛФ (коэффициент корреляции +0,96). Таким образом появляется возможность прецизионного химического анализа поверхности люминофоров в рамках определенных серий образцов.

4. Найдена взаимосвязь между дефектностью кристаллов электролюминофоров и донорно-акцепторными свойствами поверхности. Показано, что содержание центров в области pK_a 12...15, отнесенных к группам Zn-OH , может характеризовать количество вакансий серы $\text{V}_S^\bullet$, а содержание центров с pK_a - 5...0, представляющих собой, вероятно, поверхностные атомы серы с нескомпенсированной валентностью - количество вакансий цинка V_{Zn}' . Установленные корреляции могут быть использованы для контроля качества и прогнозирования свойств люминофоров.

5. Разработан метод модифицирования цинк-сульфидных электролюминофоров электронами средних энергий. При оптимальной дозе 50 кГр более чем в два раза повышена интенсивность электролюминесценции «зеленого» ZnS:Cu,Al люминофора. Модифицирование «сине-зеленого» ZnS:Cu люминофора также приводит к возрастанию интенсивности с одновременным смещением спектра излучения в синюю область и увеличением периода полуспада яркости. Это позволяет использовать радиационное модифицирование для получения «синего» электролюминофора повышенной яркости и стабильности.

6. Предложен механизм электронно-лучевой активации, который заключается в том, что воздействие среднеэнергетических электронов приводит к распаду пересыщенного твердого раствора ZnS:Cu с образованием дополнительных $\text{ZnS-Cu}_x\text{S}$ гетеропереходов, а также «синих» центров свечения $(\text{Cu}_{Zn}' \text{ Cu}_i^\bullet)$.

7. Разработанная технология синтеза электролюминофоров позволяет регулировать цветовые координаты в широком диапазоне. Оптимизация температурно-временного режима позволила получать кристаллы с пониженной дефектностью и высокой яркостью. При этом люминофор имеет меньший по сравнению с аналогами размер частиц, что позволяет повысить равномерность свечения ЭЛИС. С использованием разработанных ЭЛФ изготовлены опытные образцы электролюминесцентных дисплеев с высокими характеристиками.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г., Каштан С.Ф., Пешкова Н.А., Федорова В.В. Зависимость свойств цинк-сульфидных электролюминофоров от условий их синтеза // Современные естественно-научные основы в материаловедении и экологии: Сб. науч. тр. / ПГУПС. - СПб., 2000. - С. 80 - 84.
2. Бахметьев В.В., Калинина Е.Н., Сычев М.М., Корсаков В.Г., Черемисина О.А. Поверхностные свойства сульфида цинка и электролюминофора на его основе // Новые исследования в материаловедении и экологии: Сб. науч. тр. / ПГУПС. - СПб., 2001. - Вып. 1. - С. 61 - 65.
3. Бахметьев В.В., Алексеев С.А., Калинина Е.Н., Яночкина А.В., Мартынова Л.В., Крашенинникова М.В. Гибкий электролюминесцентный источник света // 8-я Всероссийская межвуз. НТК «Микроэлектроника и информатика - 2001»: Тез. докл. / МИЭТ-М., 2001. - С.45.
4. Бахметьев В.В., Калинина Е.Н., Сычев М.М., Корсаков В.Г., Черемисина О.А., Каленьтеева Ю.А. Взаимосвязь условий синтеза с донорно-акцепторными свойствами поверхности и электролюминесценцией цинк-сульфидного люминофора // 3-я Международная конференция «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии»: Тез. докл. / СПбГУ-СПб., 2001. - С. 150 - 152.
5. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Калинина Е.Н., Корсаков В.Г., Черемисина О.А. Поверхностные свойства и люминесценция «зеленого» электролюминофора // Международная конференция по люминесценции, посвященная 110-летию со дня рождения академика С.И. Вавилова, 17-19 октября 2001 г.: Тез. докл. / ФИАН - М., 2001. - С. 240.
6. Sychov M.M., Bakhmet'ev V.V., Kalinina E.N., Havanova L.V., Cheremisina O.A., Korsakov V.G., Kuznetsov A.I. Surface Properties of Zinc Sulfide and ZnS:Cu,Al Powder Phosphor //10th SID Symposium Advanced Display Technologies: Abs. book. - Minsk, Belarus, 2001. - P. 120 - 123.
7. Sychov M.M., Bakhmet'ev V.V., Mjakin S.V., Nakanishi Y., Vasil'eva I.V., Havanova L.V., Cheremisina O.A., Korsakov V.G. Modification of the EL Properties of Zinc Sulfide Powder Phosphors by Electron Beam Irradiation // Electronics Display Conference (EDC'02): Abs. book. - Nagasaki, Japan, 2002. - P. 67 - 71.
8. Sychov M.M., Nakanishi Y., Bakhmet'ev V.V., Korsakov V.G., Sergeeva N.M., Zakharova N.V., Mjakin S.V., Vasil'eva I.V. Control of EL Powder Phosphor Properties // Society for Information Display 2002 International Symposium: Digest of Technical Papers. - Boston, USA, 2002. - Vol. XXXIII, No. 1. - P. 400 - 403.
9. Sychov M.M., Bakhmet'ev V.V., Nakanishi Y., Mjakin S.V., Havanova L.V., Cheremisina O.A., Korsakov V.G. Surface properties of ZnS and AC powder electroluminescent phosphors // Journal of the SID. - 2003. - Vol. 11, No. 1. - P. 33 - 38.
10. Sychov M.M., Bahmet'ev V.V., Khavanova L.V., Kuznetsov A.I., Smirnov A., Vasil'eva I.V., Mjakin S.V., Nakanishi Y. New Methods in the Technology of Electroluminescent Phosphors // The 3rd International Meeting on Information Display (IMID'03), July 9 - 11, 2003: Digest of Technical Papers. - Daegu, Korea, 2003. - P. 1065 - 1069.

11. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Мякин С.В., Хаванова Л.В., Васильева И.В., Корсаков В.Г., Кузнецов А.И. Оптимизация электрооптических свойств люминофоров для электролюминесцентных панелей // Оптический журнал. - 2003. - Т. 70, № 7. - С. 74-77.

12. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Мякин С.В., Корсаков В.Г., Васильева И.В., Хаванова Л.В., Сергеева Н.М., Кузнецов А.И., Коробко В.Н. Влияние электронно-лучевой обработки на свойства электролюминофоров с различным содержанием активатора // Новые исследования в материаловедении и экологии: Сб. науч. тр. / ПГУПС. - СПб., 2003. - Вып. 3. - С. 12 - 20.

13. Соловьева О.В., Мякин С.В., Сычев М.М., Бахметьев В.В., Корсаков В.Г., Кузнецов А.И., Васильева И.В. Влияние легирования, электронно-лучевой и термической обработки на свойства цинк-сульфидных электролюминофоров // IV Международный конгресс химических технологий, 28 - 31 октября 2003 г., НПК «Химические нанотехнологии и функциональные наноматериалы»: Тез. докл. - СПб., 2003. - С. 27-28.

14. Sychoy M.M., Mjakin S.V., Nakanishi Y., Korsakov V.G., Vasiljeva I.V., Bakhmetjev V.V., Solovjeva O.V., Komarov E.V. Correlations Between Technology, Surface and Electroluminescent Properties of ZnS:Cu, Hal Phosphors // 12th International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSFS-12), June 21 - 25, 2004: Abs. book. - Hamamatsu, Japan, 2004. - P. 310.

15. Bakhmetiev V.V., Sychoy M.M., Korsakov V.G., Komarov E.V., Vasil'eva I.V., Mjakin S.V. Effect of Middle Energy Electrons on the Electroluminescence of ZnS Phosphors // Display Optics'04 International Seminar, October 18-20, 2004: Abs. book. - St. Petersburg, Russia, 2004. - P. 45.

16. Sychoy M.M., Nakanishi Y., Kominami H., Mjakin S.V., Bakhmetiev V.V., Grigoryev L.V., Komarov E.V., Korsakov V.G., Sokolov V.I., Usacheva V.P. Control of Luminescence Spectra and Intensity by High-Energy Radiation: Possible Way of Nanopatterning of Luminescent Materials // The 1st International Symposium on Nanovision Science, February 14-15, 2005: Digest of Technical Papers. - Hamamatsu, Japan, 2005. - P. 160-166.

13 ИЮЛ 2005

