УДК 544.225.22:621.3.032.36

РОЛЬ ПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗЫ CU_XS В ПРОЦЕССЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПОИСК ВОЗМОЖНОЙ АЛЬТЕРНАТИВЫ

[1]Саутиев А.Б., [1]Воронков Г.П., [1]Михалев А.А., [1]Голота А.Ф., [2]Доменюк Д.А., [1]Авербух В.М., [1]Джупанас К.С.

[1]ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, e-mail:voronkovgp@mail.ru;

[2]ГБОУ ВПО «Ставропольская государственная медицинская академия», Ставрополь

Работа посвящена поиску и синтезу новых материалов для создания надежного p-n-гетероперехода в электролюминофорах постоянного поля (ЭЛПП), с принципиально более устойчивыми эксплуатационными характеристиками. Впервые, на основании построенных и проанализированных профилей энергетических зонных диаграмм, определен круг материалов и методов синтеза второй фазы, выбраны наиболее оптимальные из них, с учетом решения конечной задачи, т. е. получение второй фазы на полидисперсных частицах люминофора. Отработана методика синтеза ультратонких пленок теллура на плоских носителях, и изучены их оптические свойства. Предварительный совокупный анализ проведенных исследований позволяет ожидать получения позитивных результатов на пути кардинального улучшения эксплуатационных характеристик оптоэлектронных излучателей на основе ЭЛПП, что предполагает целесообразность продолжения работ в этом направлении.

Ключевые слова: электролюминофоры постоянного поля, энергетические зонные диаграммы, процессы старения, p-n-гетеропереход

ROLE OF A CARRYING-OUT PHASE CUXS IN THE COURSE OF A LUMINESCENCE AND SEARCH OF POSSIBLE ALTERNATIVE

[1]Sautiev A.B., [1]Voronkov G.P., [1]Mikhalev A.A., [1]Golota A.F., [2]Domenyuk D.A., [1]Averbukh V.M., [1]Dzhupanas K.S.

[1]North Caucasian Federal University, Stavropol, e-mail: voronkovgp@mail.ru;

[2]Stavropol State Medical Academy, Stavropol

Work is devoted to search and synthesis of new materials for creation of a reliable p-n-heterojunction inelectrophosphors of a constant field (ELPP), with essentially steadier operational characteristics. For the first time, on the basis of the constructed and analysed profiles of power zonal charts, the circle of materials and methods of synthesis of the second phase is defined, most optimum of them, taking into account the solution of a final task, i.e. receiving the second phase on polydisperse particles of a phosphor are chosen. The technique of synthesis of ultrathin films of tellurium on flat carriers is fulfilled, and their optical properties are studied. The preliminary cumulative analysis of the conducted researches allows to expect receiving positive results on a way of cardinal improvement of operational characteristics of optoelectronic radiators on the basis of ELPP that assumes expediency of continuation of works in this direction.

Keywords: electrophosphors of a constant field, power zonal charts, aging processes, heterojunction

Согласно устоявшемуся мнению эксплуатационные характеристики (яркость, эффективность и стабильность электролюминесценции (ЭЛ)) приборов оптоэлектроники, созданных на базе электролюминофоров постоянного поля (ЭЛПП), в значительной степени определяются физико-химическими параметрами поверхностных слоев частиц люминофора. Последние представляют собой фазу сульфида одновалентной меди Cu_xS. Кроме того, считается также установленным, что основная причина старения ЭЛПП заключается не в изменении свойств центров свечения, ответственных за ЭЛ, а в изменении полупроводниковых свойств фазы Cu_xS.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались образцы ЭЛПП состава ZnS: Mn,Cu–$Cu_{2-x}S$, излучающие желто-оранжевое свечение с λ_{max} = 585 нм (ТУ 88 УССР 190-38-83) и готовые ЭЛИ постоянного тока. Электронно-микроскопические исследования ЭЛПП и поверхности SnO_2 производились на электронном микроскопе УЭМВ-100-А по общепринятой методике и на растровом электронном микроскопе JEOL 300TM с разрешением 50 Å. Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-3. Электрофизические параметры и оптические свойства определялись по стандартным методикам.

Результаты исследования и их обсуждение

В работе А. Вехта [1] делается предположение о механизме процессов, происходящих на поверхности системы Cu_xS–ZnS, о роли медьсодержащей фазы на поверхности, обеспечивающей процессы инжекции неосновных носителей заряда. По мнению автора, в формировании поверхностного *p–n*-гетероперехода существенную роль играет связь, с одной стороны, между богатой медью поверхностной проводящей фазой, являющейся, видимо, локальным формированием сульфида меди и ответственной за эффективную инжекцию носителей заряда (электро-

нов), а с другой – решеткой ZnS, как основы ЭЛПП. На этапах формовки и старения происходит миграция ионов, обусловленная не только электротехническими процессами, но и локальным нагревом кристаллов.

Из результатов научных исследований делается вывод о том, что основным процессом, ведущим к быстрому старению ЭЛПП и ЭЛИ (электролюминесцентных изделий) на их основе, является процесс:

$$Cu_2S + (1/2)\,O_2 + H_2O + ZnS = 2CuS + Zn(OH)_2.$$

Видно, что в рассматриваемом случае разрушение гетерофазной области ZnS–CuS приводит к разрушению *p–n*-гетероперехода и соответственно к уменьшению яркости.

Авторами работ [3, 4] утверждается, что на параметры электролюминофоров заметное влияние оказывает фазовый состав поверхностного сульфида меди. Было показано, что вторая фаза на поверхности суперионика присутствует в виде нестехиометрического сульфида меди типа $Cu_{1,75–1,0}S$ и старение ЭЛПП соответствует изменению фазы $Cu_{2–x}S$ в направлении устойчивого стехиометрического состава Cu_2S. Возможной причиной этого, по мнению авторов, является рост концентрации меди в поверхностном слое зерна люминофора, приводящий к обогащению фазы $Cu_{2–x}S$ медью и к уменьшению коэффициента нестехиометрии *x*. Из результатов указанных работ следует вывод о том, что в целях получения стабильных ЭЛПП следует существенно снизить скорость диффузионно-дрейфового потока ионов меди из мест генерации электролюминесценции (ЭЛ) и исключить фазовые превращения в сульфиде меди. Предложены пути замедления диффузионно-дрейфовых процессов – использование вместо меди амобильных примесей (т.е. примесей с более высокой энергией активации диффузии), выбор рационального режима питания и др. В то же время сведения о способах стабилизации второй фазы в ЭЛПП в литературных источниках фактически отсутствуют, за исключением рекламного сообщения [3], где говорится о стабилизации проводящей фазы путем введения в ее состав ионов серебра.

Существует также мнение, что свойства ЭЛ слоев существенно зависят от количества осажденного сульфида меди. Снижение его количества приводит к уменьшению электросопротивления слоя и падению яркости свечения, а также к уменьшению пробивного напряжения. Оптимальное количество покрывающей соли меди, по данным яркости, сопротивления и пробойного напряжения составляет 0,25–0,35 % от веса ZnS.

Основным методом нанесения токопроводящей фазы на поверхность частиц ЭЛПП, как следует из литературных источников, является погружение в раствор, содержащий ионы одновалентной или двухвалентной меди. При этом медь реагирует с внешними слоями молекул люминофора так, что некоторое количество атомов металла замещается атомами меди [10]. Следует заметить, что величина *p*-слоя (фазы Cu_xS), образованного на поверхности ЭЛПП, а следовательно, и его удельное сопротивление зависят от природы соли меди, использованной в растворе, концентрации и температуры последнего, а также времени погружения.

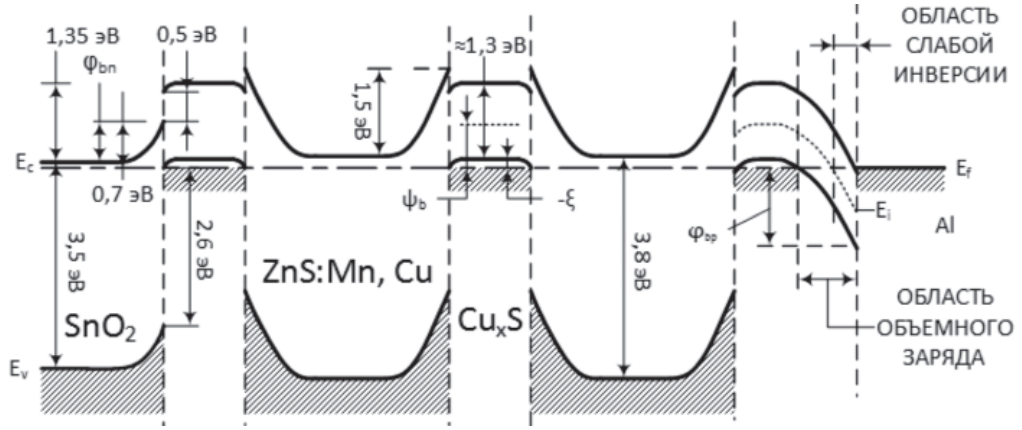
В качестве источника меди можно применять соль как одновалентной, так и двухвалентной меди. В работе Б.М. Синельникова [8] отмечается, что обычно используют соль Cu^{2+}, отличающуюся более высокой скоростью реакции. С другой стороны, в случае использования соли Cu^{+} достигается воспроизводимость характеристик с высокой стабильностью. При этом требуется соблюдать условие: соль меди не должна содержать радикал сильной кислоты типа SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-. Наиболее эффективными, с учетом легкости промывки порошка и отсутствия остаточных ионов, авторы считают соли органических кислот, не содержащие дополнительных элементов, кроме C, H, O, N.

Авторы патентов [5, 12], напротив, для осаждения проводящей фазы использовали такие соли меди, как хлорид, сульфат, бромид, нитрат и др., а в качестве растворителя применяли не только воду, но и, при необходимости, спирт. В случае использования соли хлорида меди, который очень слабо растворяется в воде, предпочтительно добавление HCl или NH_4OH в раствор CuCl, в результате получают водорастворимый комплексный ион меди $[CuCl_2]$ или $[Cu(NH_3)]$.

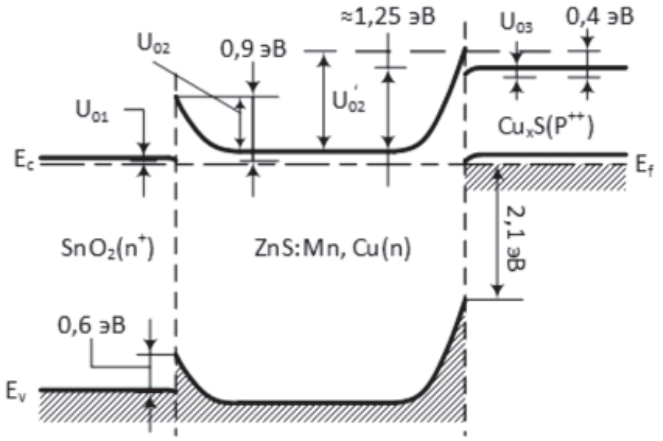
С целью нанесения проводящей фазы, кроме водных растворов, ряд исследователей использовали различные органические растворители. Например, в одной из исследовательских работ использовался раствор серно-кислой меди в диметилформамиде, а в другой – растворы олеата меди в гексаноле и пальмитиновой меди в толуоле. Из анализа результатов этих работ следует, что осаждение второй фазы из неводных растворов не дает выигрыша в яркости и обеспечивает меньшую эффективность ЭЛПП.

Известен также способ нанесения медного слоя на частицы электролюминофора, путем их обработки в бензольном растворе нафтената меди. Определенный интерес в данном случае представляет предложенные два способа осаждения токопровопроводящей фазы сульфида меди (Cu_xS). Первый из них заключается в погружении порошка люминофора в раствор гидрида меди в гидрате гидразина [11]. Во втором способе описывается гальванический метод нанесения проводящей фазы, когда ионы меди вводятся в раствор за счет анодного растворения медного электрода [2]. Указанные методы, в отличие от всех вышеперечисленных, позволяют избежать соосаждения анионов совместно с медью. Из анализа результатов исследований по методам нанесения второй фазы было установлено, что гальванический метод синтеза фазы Cu_xS из неводных и водных растворов солей меди различных концентраций не дает существенного улучшения яркости и эффективности ЭЛПП.

Определенного внимания заслуживает еще один метод синтеза проводящей фазы для ЭЛПП. Так как фаза Cu_xS активно реагирует с кислородом и влагой воздуха, авторы работы [9] предложили замену фазы Cu_xS на фазу CuJ (I), с электрохимическим потенциалом, близким к электрохимическому потенциалу сульфида цинка. Но поскольку в составе матрицы люминофора отсутствует йодид-иона, то нанесение CuJ (I) методом ионного обмена по аналогии с сульфидом меди оказалось невозможным. Поэтому была предложена методика, которая состояла из двух стадий – стадии образования медно-аммиачного комплексного соединения и стадии разложения этого комплекса на поверхности частиц люминофора с образованием фазы CuJ. Образцы ЭЛПП, синтезированные таким образом, показали более высокую относительную яркость и, главное, стабильность ЭЛ. Однако кардинальным образом решить проблему старения ЭЛПП фазой CuJ не удалось. Кроме того, использование в качестве растворителя аммиака делает данный подход менее привлекательным, в сравнении с традиционным методом химического замещения.



а



б

Рис. 1. Равновесная диаграмма энергетических зон Al – p^{++}–n – p^{++}–n-гетероструктур при нулевом смещении: а – до формовки; б – после формовки

Из представленного обзора и многолетней практики по работе с электролюминофорами и изделиями постоянного поля следует, что, несмотря на все принятые меры, направленные на качественное совершенствование фазы Cu_xS; его защиту от агрессивного воздействия окружающей среды; поиск новых методов синтеза фазы Cu_xS и, наконец, его замену (как в случае с CuJ) фазой, обладающей достоинствами искомой фазы, но, при этом, лишенной его недостатков, следует отметить, что до сих пор не существует принципиального решения проблемы изготовления надежного и стабильного гетероперехода, а следовательно, проблемы старения ЭЛПП и приборов оптоэлектроники на их основе.

В связи с этим целью настоящих исследований является поиск и синтез новых материалов для создания надежного *p–n*-гетероперехода в ЭЛПП, с относительно более устойчивыми эксплуатационными характеристиками.

Анализ состояния вопроса, а также поиск материалов и соединений для замены критичной фазы Cu_xS, как инжектора неосновных носителей заряда, показал, что одним из претендентов для замены традиционной фазы может послужить элемент VI группы периодической таблицы – теллур (α–Te). Согласно литературным данным теллур является квазивырожденным, узкозонным полупроводником ($\Delta E_g = 0{,}34$ эВ, $T = 300$ K) и имеет p-тип проводимости. Подвижность электронов и дырок, μ_m и μ_p – 1700 и 1200 см²/В·с, соответственно, относительная диэлектрическая проницаемость – 23. Ниже приведены равновесные профили энергетических зонных диаграмм элементов структуры для фазы Cu_xS (рис. 1[7]) и, для сравнения, аналогичные профили в случае теллура (рис. 2), построенные по данным литературных источников. Анализ этих диаграмм показывает, что теллур вполне предсказуемо может быть использован в качестве альтернативы, при изготовлении *p–n*-гетероперехода для ЭЛПП.

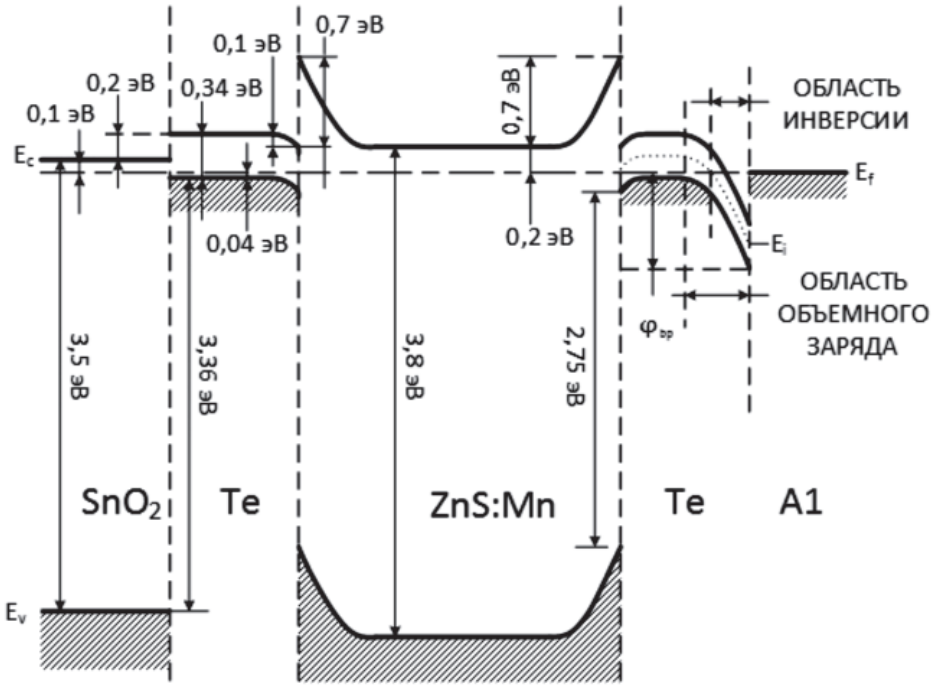


Рис. 2. Равновесная диаграмма энергетических зон Al – p^+–n – p^+–n^+-гетероструктур, при тех же условиях

Выводы

Таким образом, на основании построенных и проанализированных профилей энергетических зонных диаграмм был определен круг материалов и методов синтеза второй фазы, выбраны наиболее оптимальные из них, с учетом решения конечной задачи, а именно получения второй фазы на полидисперсных частицах люминофора, синтезирована серия ультратонких пленок теллура на плоских носителях и изучены их оптические свойства. Предварительный совокупный анализ проведенных исследований позволяет ожидать получения позитивных результатов на пути кардинального улучшения эксплуатационных

характеристик оптоэлектронных излучателей на основе ЭЛПП, что предполагает целесообразность продолжения работ в этом направлении.

Список литературы

1. Вехт А. Электролюминесценция постоянного тока в ZnS и родственных соединениях // Люминесценция. – 1973. – № 7.

2. Вехт А., Верринг Н.Д., Смит П.Д. Усовершенствование электролюминесцентных устройств. Пат. 1353143 Великобритания.

3. Ковалев Б.А., Цюрупа О.В. Повышение стабильности электролюминесцентных источников света // Светотехника. – 1983. – № 8.

4. Ковалев Б.А., Цюрупа О.В. Влияние поверхностного сульфида меди на параметры электролюминофоров // Неорганические материалы. – 1985. – т. 21. – № 10.

5. Пат. Великобритания № 1357420, 1974.

6. Практичный толстопленочный электролюминесцентный индикатор: пер. с англ. // Электроника. – т. 60. – № 10 (768), 1987 –. М.: Мир, 1987. – С. 80.

7. Саутиев А.Б. Физико-химические закономерности процессов, протекающих в электролюминофорах постоянного тока: дис. ... д-ра техн. наук. – Ставрополь, 2002. – 415 с.

8. Синельников Б.М., Койбаева И.А., Ермолина Л.П. Карбонатный метод синтеза электролюминофоров, возбуждаемых постоянным электрическим полем // Синтез, свойства, исследования, технология и применение люминофоров: тезисы доклада V Всесоюзного совещания. – Ставрополь, 1985.

9. Синельников Б.М., Койбаева И.А., Шевцов В.М., Ермолина Л.П.. Способ обработки электролюминофора на основе сульфида цинка, активированного медью и/или марганцем // АС № 1527887 (СССР), кл. 4 С 09 К 11/56, 1989.

10. Vecht A. Improvements in or-relating to electroluminescent devices. Патент 1300548 (Англия), опубл. 20.12.1972.

11. Vecht A. Improvements in or-relating to a process for coating phosphors. Пат. Великобритания № 1314522. опубл. апр. 1973. – 2 с. 38.

12. Yamamoto R., Ohoshima N., Suto H., Kawarada H., Yamazoe H. Method of making an electroluminescent material. Патент 3775173 США.

References

1. Vecht A. Elektrolyuminestsention of a direct current in ZnS and related connections. Luminescence, 1973, no. 7.

2. Vecht A.,Verring N.D., Smith P.D. Improvement of electroluminescent devices. Stalemate. 1353143 Great Britain.

3. Kovalev B.A. Tsyurupa O.V. Increase of stability of electroluminescent light sources. – Lighting engineering, 1983, no. 8.

4. Kovalev B.A. Tsyurupa O.V. Influence of surface sulfide of copper on parameters of electrophosphors. – Inorganic materials, 1985, t. 21, no. 10.

5. Stalemate. Great Britain no. 1357420, 1974.

6. Practical thick-film electroluminescent indicator. – Electronics Vol. 60 no. 10 May 14, 1987 A McGraw-Hill Publication.

7. Sautiev A.B. Physical and chemical regularities of the processes proceeding in electrophosphors of a direct current. Dis. ... doc. of sciences. – Stavropol, 2002, 415 p.

8. Sinelnikov B.M., Koybayeva I.A. Yermolina L.P. Carbonate method of synthesis of the electrophosphors raised by constant electric field. – Theses of the report of the V All-Union meeting «Synthesis, properties, researches, technology and application of phosphors». Stavropol, 1985.

9. Sinelnikov B.M., Koybayeva I.A. Shevtsov V.M., Yermolina L.P. Way of processing of an electrophosphor on the basis of sulfide of the zinc activated by copper and/or manganese//the EXPERT no. 1527887 (USSR), C. 4 C 09 K 11/56, 1989.

10. Vecht A. Improvements in or-relating to electroluminescent devices. Patent 1300548(England), 20.12.1972.

11. Vecht A. Improvements in or-relating to a process for coating phosphors. Stalemate. Great Britain no. 1314522. 1973. 2 p. 38.

12. Yamamoto R. Ohoshima N. Suto H. Kawarada H. Yamazoe H. Method of making an electroluminescent material. Patent of 3775173 USA.

Рецензенты:

Дерябин М.И., д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики, институт математики и естественных наук, ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь;

Валюхов Д.П., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физики, институт электроэнергетики, электроники и нанотехнологий, ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь.

Работа поступила в редакцию 02.06.2014.