

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ДИСПЛЕИ

УДК 535.376

УЛУЧШЕНИЕ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Y_2O_3:Eu$ ЛЕГИРОВАНИЕМ ЦИНКОМ И ЛАЗЕРНЫМ ОТЖИГОМ

© 2005 г. М. М. Сычев*, Y. Nakanishi**, H. Kominami**, Y. Hatanaka***

* Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

** Shizuoka University, Hamamatsu, Japan

*** Aichi University of Technology, Japan
E-mail: msychoy@yahoo.com

Разработка тонкопленочных люминофоров с хорошими цветовыми и яркостными характеристиками – один из важных аспектов совершенствования технологии полевых эмиссионных дисплеев. Исследовано влияние легирования цинком и лазерного отжига на свойства тонких пленок оксида иттрия, активированного европием. Показано, что легирование позволяет улучшить чистоту цвета свечения, а лазерный отжиг – существенно повысить интенсивность катодолюминесценции.

Коды OCIS: 310.6860.

Поступила в редакцию 14.04.2005.

Введение

Использование тонкопленочных люминофоров в оптоэлектронике является достаточно перспективным направлением, так как они имеют ряд преимуществ по сравнению с порошковыми [1]. В частности, тонкие пленки обладают более высокой адгезией к подложке и более высокой теплопроводностью люминесцентного слоя, что важно при высоких плотностях энергии возбуждения и соответственно разогреве; тонкопленочный люминесцентный слой можно наносить с использованием стандартных технологий микроэлектроники. Особое преимущество заключается в возможности достижения более высокой разрешающей способности дисплея, так как размер зерен в поликристаллической пленке гораздо меньше размера частиц люминофора и в пленке отсутствует диффузное рассеяние света [2]. Это позволяет совершенствовать микродисплеи, где перспективно использование полевых эмиссионных дисплейных (ПЭД) матриц.

В данной работе исследовано влияние легирования цинком на свойства тонких пленок оксида иттрия, активированного европием. Это хорошо известный люминофор, обладающий высокой стабильностью к действию электронного пучка. Использование его в ПЭД значительно повышает ресурс дисплея, благодаря тому что оксидные системы

не отравляют полевые эмиттеры [3, 4]. Поскольку ПЭД работают при низких анодных напряжениях, то это требует специальной оптимизации характеристик тонкопленочного люминофора. В работе [5] показано, что для случая порошковых люминофоров $Y_2O_3:Eu$ яркость катодолюминесценции (КЛ) можно улучшить легированием цинком. В данной работе исследовано влияние легирования цинком, а также лазерного отжига на свойства тонких пленок активированного европием оксида иттрия.

Эксперимент

Люминесцентные тонкие пленки состава $Y_{1.96}Eu_{0.04}O_3:Zn$ наносили на кварцевые подложки посредством метода электронно-лучевого испарения. Мишени для испарения с различным содержанием цинка готовили прессованием порошков Y_2O_3 , EuF_3 и ZnO с последующим спеканием на воздухе при температуре 1000 °С. Скорость роста пленок составила $\sim 4 \text{ Å/с}$, толщина – около 500 нм. Химический состав пленок исследовали с использованием оже-спектроскопии. Морфологию контролировали по ионизационным кривым (дифрактометр Rigaku Geigerflex) и с помощью метода атомно-силовой микроскопии (Seiko Instrument SPA 400). Катодолюминесценцию изучали в разборной ячейке на отра-

жение при плотности анодного тока 60 мкА/см^2 , контроль яркости и цветовых координат осуществляли посредством радиометра Торсон ВМ-7.

Морфология пленок

Все пленки росли поликристаллическими, имели кубическую модификацию и ориентацию в направлении (111). Как видно из рис. 1, легирование цинком практически не влияет на ширину пика (111) на полувысоте, таким образом, можно полагать, что качество зерен существенно не меняется при легировании, хотя оно несколько выше в случае 20%-ного содержания ZnO в мишени по сравнению с нелегированной мишенью. В то же время положение пика монотонно сдвигается в сторону больших значений угла 2θ , что свидетельствует о встраивании цинка в люминесцентную матрицу. При этом реальное содержание цинка в пленке установить не удалось, так как оно составило величину, существенно меньшую, – всего несколько процентов, что близко к пределу чувствительности используемого прибора; это обстоятельство не позволяло осуществить точный анализ. Можно предположить, что, поскольку масса атомов цинка меньше, а температура плавления оксида цинка ниже по сравнению с оксидом иттрия, в процессе роста пленки происходило частичное распыление цинка с поверхности.

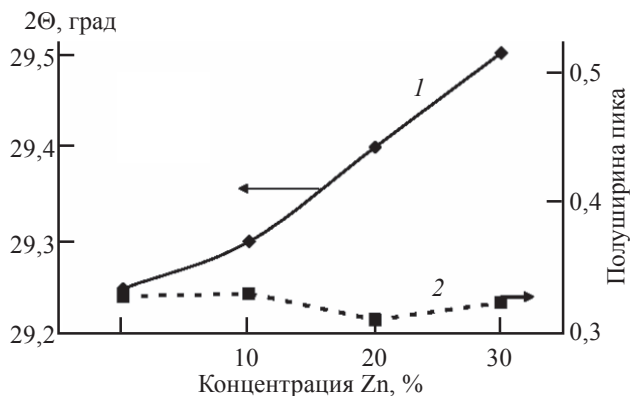


Рис. 1. Влияние легирования цинком на строение пленок: 1 – положение пика (111), 2 – полуширина пика (111).

Морфология поверхности пленок также зависит от легирования. Как следует из рис. 2, нелегированные пленки имеют умеренную шероховатость поверхности (среднеквадратичное значение шероховатости 5,8 нм) и размер кристаллитов порядка 300–400 нм. Введение 20% цинка в мишень приводит к некоторому улучшению равномерности поверхности пленки без заметного изменения шероховатости и размера кристаллита. При введении в мишень 30% цинка картина меняется – шероховатость существенно возрастает до 8,9 нм, а размер кристаллита снижается до ~200–300 нм.

Катодолюминесценция

В спектрах КЛ легированных пленок никаких полос, связанных с присутствием цинка в матрице, обнаружено не было. Это также является доказательством того, что цинк встраивается в матрицу, а не образует новые фазы в люминофоре.

Как следует из рис. 3, при оптимальном легировании мишеней ZnO (20%) яркость КЛ несколько возрастает, но не столь значительно, как это наблюдалось для порошковых образцов в работе [5]. Очевидно, это связано с тем, что, как говорилось выше, в пленках не удастся получить высокие концентрации цинка в отличие от порошков. При превышении 20%-ной концентрации ZnO в мишени яркость КЛ резко падает, что связано с обсуждавшимся снижением кристалличности и ухудшением морфологии поверхности пленки. Таким образом, можно считать, что 20% ZnO в мишени обеспечивают оптимальное качество пленки. В то же время, как следует из рис. 4, при легировании чистота цвета значительно улучшилась, что позволяет расширить цветовую гамму дисплеев на базе данного люминофора.

Как следует из рис. 5, зависимость яркости КЛ легированных пленок от анодного тока линейна в достаточно широкой области плотностей тока, что позволяет эффективно регулировать яркость свечения тонкопленочного люминофора в дисплее.

Для того чтобы повысить яркость КЛ, применили лазерный отжиг. Известно, что при некоторой опти-

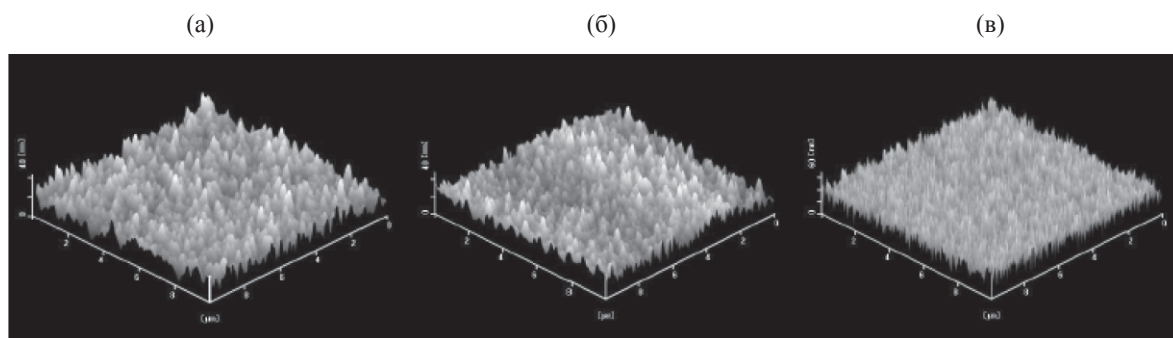


Рис. 2. Атомно-силовые микрофотографии поверхности пленок. Содержание ZnO в мишени: 0 (а), 20 (б), 30% (в).

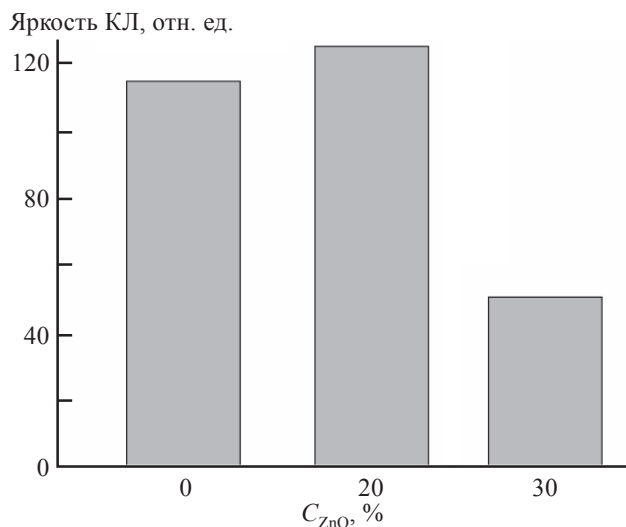


Рис. 3. Влияние легирования на яркость КЛ пленок.

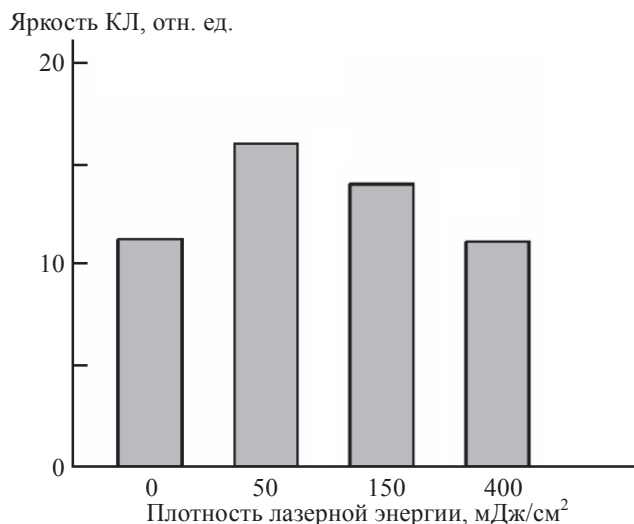


Рис. 6. Влияние лазерного отжига на яркость КЛ пленок.

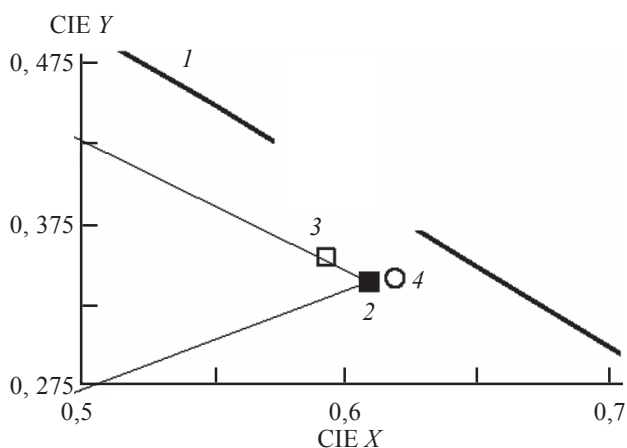


Рис. 4. Влияние легирования на цветовые характеристики пленок. 1 – цветовой треугольник CIE, 2 – телевизионный стандарт, 3 – 0% ZnO в мишени, 4 – 20% ZnO в мишени.

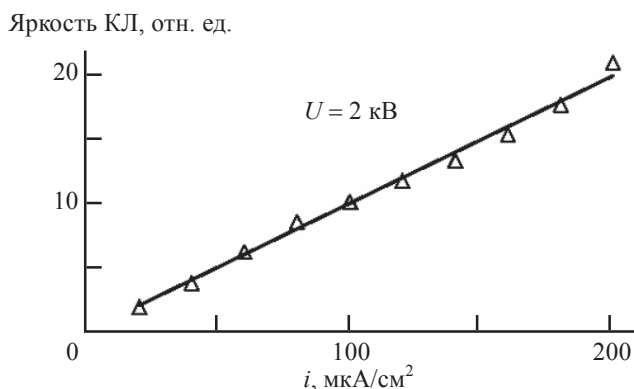


Рис. 5. Зависимость яркости КЛ пленок от плотности анодного тока.

мальной энергии лазерного луча удастся существенно повысить яркость КЛ пленок [6]. В данном случае использовали работающий в сканирующем режиме ультрафиолетовый эксимерный индустриальный лазер с длиной волны излучения 307 нм. Зависимость яркости КЛ пленки от энергии лазерного луча приведена на рис. 6, измерения проводили при анодном на-

пряжении 1 кВ. Как следует из рисунка, при плотности энергии лазерного пучка 50 мДж/см² яркость КЛ повышается на 70%. По-видимому, наблюдаемый эффект связан с лазерным отжигом дефектов, в первую очередь поверхностных, а также с очисткой поверхности от загрязнений. Известно, что низковольтная КЛ исключительно чувствительна к состоянию поверхности, так как при малых энергиях электронов их энергия поглощается в очень тонких приповерхностных слоях с толщиной в несколько нанометров и поэтому эффективность процесса свечения зависит от количества поверхностных дефектов и, соответственно, скорости поверхностной рекомбинации. При дальнейшем повышении плотности энергии яркость КЛ снижается, что свидетельствует о разрушении пленки.

Выводы

Исследовано влияние легирования цинком на морфологию и люминесцентные свойства тонких пленок оксида иттрия, активированного европием. Показано, что легирование приводит к встраиванию атомов цинка в решетку матрицы, что обеспечивает улучшение качества кристаллов при оптимальном 20%-ном содержании цинка в мишени. Морфология поверхности пленки меняется слабо при повышении содержания цинка в мишени вплоть до оптимального, а при дальнейшем повышении существенно ухудшается. Яркость КЛ повышается на 10% при оптимальном легировании, а затем резко падает. Цветовые характеристики при низковольтной КЛ также существенно улучшаются в случае оптимального легирования. Существенного улучшения яркости КЛ удалось добиться лазерным отжигом пленок при плотности энергии 50 мДж/см² предположительно за счет уменьшения количества поверхностных дефектов. Пленки характеризуются

линейной зависимостью яркости КЛ от плотности тока и могут применяться как в плоских дисплеях, так и других изделиях оптоэлектроники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lou L., Zhang W., Brioude A., Le Luyer C., Mugnier J. // Opt. Materials. 2001. V. 18. P. 331–336.
 2. Ito S. *et al.* // Abstr. 3rd Int. Conf. on Sci.&Technol. of Display Phosphors. CA, 1997. P. 275.
 3. Swart H.C., Sebastian J.S., Trottier T.A., Jones S.L., Holloway P.H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. V. 13. P. 1697.
 4. Syrov M.M., Nakanishi Y., Nakajima H., Magami T., Kominami H., Hatanaka Y. Structure and optical properties of electron beam evaporated $Y_2O_3:Eu$ films // Proc. Int. Conf. On the Sci. and Techn. of Emissive Displays and Phosphors. Gent, 2002. P. 97–100.
 5. Kottaisami M., Nakanishi Y. *et al.* // Proc. Electronics Display Conf. Nagasaki, 2000. P. 45.
 6. Syrov M.M., Nakanishi Y., Nakajima H., Gnatyuk V., Magami T., Kominami H., Hatanaka Y. Properties and cathodoluminescence of $Y_2O_2S:Eu$ thin Films // J. of SID. 2003. V. 3. № 11. P. 499–503.
-