

Ontwikkeling van hybride elektroluminescente cellen met door ALD gegroeide dunne- filmlagen

Gert Stuyven

Promotor: prof. dr. ir. P. De Visschere

Proefschrift ingediend tot het behalen van de graad van
Doctor in de Toegepaste Wetenschappen: Elektrotechniek

Vakgroep Elektronica en Informatiesystemen
Voorzitter: prof. dr. ir. J. Van Campenhout
Faculteit Toegepaste Wetenschappen
Academiejaar 2002-2003



Dankwoord

Bij de afronding van dit doctoraat wil ik van de gelegenheid gebruikmaken om alle mensen te bedanken die op diverse manieren bijgedragen hebben tot de verwezenlijking ervan.

Tijdens mijn doctoraatonderzoek, aangevat in september 1997, kon ik steeds terugvallen op een aantal mensen die eveneens actief zijn of waren in het EL-onderzoeksdomein. Hierbij denk ik in de eerste plaats aan mijn promotor, prof. dr. ir. Patrick De Visschere, die mij de mogelijkheid heeft geboden voor dit doctoraat en die mij door zijn sturende raadgevingen aanmoedigde relevant en vernieuwend onderzoek te verrichten. Mijn promotor wens ik bovendien ook te bedanken voor het zorgvuldig nalezen van dit proefschrift. Daarnaast was de interesse die prof. dr. ir. Kristiaan Neyts toonde in mijn onderzoek eveneens een grote stimulans. Vooral zijn hulp bij de elektrische karakterisatie van testcellen vormt een niet te onderschatten contributie tot dit doctoraat. Hun bijdragen hebben er mee voor gezorgd dat ik het onderwerp van mijn doctoraat grondig heb kunnen uitwerken. Tenslotte wil ik ook mijn overige collega's niet vergeten, waarmee ik gedurende korte of lange tijd heb samengewerkt: Bart Soenen, Youri Meuret en Andriy Hikavyy.

Dit onderzoek werd uitgevoerd in het kader van het GOA-project "Passive-matrix flat-panel displays". Aangezien dit project in samenwerking verliep met de vakgroep Vaste-Stofwetenschappen op de Sterre, heb ik wanneer nodig ook kunnen rekenen op de hulp van Dirk Poelman, Davy Wauters, Filip Smet en Roland Vanmeirhaeghe. Daarnaast wil ik ook Dieter Cuypers bedanken, voor de introductie bij en het ter beschikking stellen van de SE-microscoop.

Het was steeds aangenaam om te werken in de Fysische Elektronica groep in ELIS. Ik wil dan ook al mijn collega's bedanken die tijdens deze periode bijgedragen hebben tot de goede sfeer, waarbij ik speci-

aal mijn (ex-)bureaugenoten wil vermelden: Joeri Veldeman, Tim Van Driessche, Bart De Soete, Youri Meuret en Andriy Hikavyy. Tenslotte nog wil ik mijn 'partners in crime' (de middaglopers dus) bedanken voor deze ontspannende onderbrekingen: Koen Vermeirsch, Marc Burgelman, Wouter Notebaert en Peter Nollet.

Maar in de eerste plaats wil ik Bea bedanken voor haar steun tijdens deze periode, en omdat ze er steeds weer in slaagde geduld op te brengen en mij opnieuw te motiveren tijdens de momenten dat mijn onderzoek wat minder vlot verliep. Hetzelfde geldt voor Miro en Maya, want hun levensvreugde werkte erg aanstekelijk de voorbije jaren. Ik bedank ook mijn ouders omdat ze mij de kans en het vertrouwen hebben gegeven bij de keuzes die ik gemaakt heb tijdens mijn studies en daarna. Mijn zus Els wil ik tenslotte bedanken omdat zij door haar voorbeeld mij heeft doen realiseren dat vele dingen vaak minder onoverkomelijk zijn dan ze lijken.

Gert Stuyven,

Gent, 29 januari 2003

Inhoudsopgave

Hoofdstuk 1 Inleiding	1
1.1 Elektroluminescente beeldschermen	2
1.1.1 Elektroluminescentie	2
1.1.2 Dunne-film elektroluminescentie	3
1.2 Fabricatie van TFEL-beeldschermen	6
1.3 Toepassingen voor EL-beeldschermen	9
1.3.1 Beeldschermmarkt	9
1.3.2 Producenten	12
1.3.3 Focus in hedendaags EL-onderzoek	12
1.3.4 Doelstellingen	13
1.4 Overzicht van dit werk	14
1.5 Publicaties	15
Hoofdstuk 2 Karakterisatietechnieken	17
2.1 Filmlagen en lagenstructuren	18
2.1.1 Diktemetingen	18
2.1.2 Optische en analytische karakterisatie	21
2.1.3 Elektrische karakterisatie	24
2.2 Elektroluminescente structuren	26
2.2.1 Elektrische werking	26
2.2.2 Optische werking	34
2.2.3 Meetopstelling	35
2.2.4 Meettechnieken	38
Hoofdstuk 3 Atoomlaag depositietechniek	47
3.1 Beschrijving van de depositietechniek	47
3.2 ALD-werkingsprincipe	48
3.2.1 ALD-groeiproces	49
3.2.2 Afwijkingen van het ALD-groeimechanisme	51
3.3 Toepassingen van ALD	57
3.3.1 Voordelen en nadelen van ALD	57

3.3.2	Toepassingen	58
3.4	Implementatie – gasstroom-type ALD-reactor	60
3.5	ALD-groei van enkele materialen	65
3.5.1	Al ₂ O ₃ op basis van TMAI en H ₂ O	66
3.5.2	ZnS:Mn op basis van ZnCl ₂ , MnCl ₂ en H ₂ S	68
3.6	Conclusies	71
Hoofdstuk 4 ALD-groei van DEZn-gebaseerde dunne-filmlagen		73
4.1	ZnS dunne-filmlagen op basis van DEZn en H ₂ S	73
4.1.1	Experimenteel	75
4.1.2	Procesparameters	75
4.1.3	ALD-groeiproces	79
4.1.4	ALD-groei van ZnS – conclusies	82
4.2	ZnO:Al op basis van DEZn, TMAI en H ₂ O	82
4.2.1	Experimenteel	83
4.2.2	Procesparameters	84
4.2.3	ALD-groeiproces	88
4.2.4	ALD-groei van ZnO:Al – conclusies	89
4.3	ZnS/Al ₂ O ₃ lagenstructuren als optische filters	90
4.3.1	Hoge-reflectiefilters – achtergrond	91
4.3.2	Bepaling van de materiaalparameters	94
4.3.3	Periodisch geel hoge-reflectiefilter	96
4.3.4	Geoptimaliseerd blauw hoge-reflectiefilter	98
4.3.5	ALD toegepast voor optische filters – conclusies	100
4.4	Samenvatting	101
Hoofdstuk 5 ZnS:Mn TFEL-cellen op basis van organometallische precursoren		103
5.1	Veroudering	103
5.1.1	Veroudering – beschrijving	104
5.1.2	Verouderingsgedrag bij langdurig aansturen	105
5.2	ZnS:Mn TFEL-cellen op basis van organometallische precursoren	106
5.2.1	Doteren van ZnS met Mn(thd) ₃	106
5.2.2	Elektro-optisch gedrag van OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen	110

5.2.3	Ter vergelijking: veroudering van ZnS:Mn TFEL-cellen op basis van chloride precursoren	115
5.2.4	Invloed van thermisch nabehandelen	119
5.2.5	OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen – conclusies	127
5.3	Oorzaken van veroudering	128
5.4	Samenvatting	130
Hoofdstuk 6 Hybride elektroluminescente structuren		131
6.1	Motivering	131
6.1.1	Achtergrond	131
6.1.2	Doelstelling	135
6.1.3	Hybride EL-structuur	135
6.2	BaTiO ₃ dikke-filmisolator	136
6.2.1	Ferroëlektrische materialen – inleiding	136
6.2.2	BaTiO ₃ dikke-filmisolator – depositie	141
6.3	Ontwikkeling van hybride EL-cellen	150
6.3.1	Lichtemissie	150
6.3.2	Opbouw van de TDEL-structuur	156
6.3.3	Lange-termijnstabiliteit van hybride EL-cellen	159
6.3.4	Elektrisch gedrag van hybride EL-cellen	168
6.3.5	Ontwikkeling van hybride EL-cellen – conclusies	172
6.4	Samenvatting	174
Hoofdstuk 7 Besluiten		177
7.1	Doelstellingen	177
7.2	Resultaten	178
7.3	Suggesties voor verder onderzoek	181
Bijlage A ALD-groeiprocessen voor enkele materialen		183
A.1	ALD-procesparameters	183
A.2	ALD-groeiprocessen	184
A.2.1	Al ₂ O ₃ op basis van TMAI en H ₂ O	184
A.2.2	ZnO:Al op basis van DEZn, TMAI en H ₂ O	185
A.2.3	ZnS:Mn op basis van ZnCl ₂ , MnCl ₂ en H ₂ S	186
A.2.4	ZnS:Mn op basis van DEZn, Mn(thd) ₃ en H ₂ S	186
A.3	Precursoren	187

A.4	Voorbeeld	187
Bijlage B	Zeefdrukken	191
B.1	Basisprincipes	191
	B.1.1 Zeefdrukparameters	193
	B.1.2 Sinterparameters	196
B.2	Gezeefdruchte materialen	198
	B.2.1 Pt/Ag geleider	198
	B.2.2 BaTiO ₃ isolator	199
Bijlage C	Symbolen	201
Bijlage D	Acronymen	205
Bibliografie		209

Lijst van figuren

Figuur 1.1: Schematische voorstelling van de structuur van een TFEL-cel.	3
Figuur 1.2: Energiebandenschema, met de fysische processen die optreden tijdens aansturing van de TFEL-cel.	4
Figuur 1.3: Passieve-matrix adressering.	6
Figuur 1.4: Realisatie van volkleuren TFEL-beeldschermen: (a) 'color by white' principe, (b) 'patterned phosphor' principe.	7
Figuur 2.1: Transmissiespectrum voor een dunne-filmstructuur bestaande uit drie lagen: (glas/) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnS}/\text{Al}_2\text{O}_3$.	19
Figuur 2.2: Schematische voorstelling van een scanning-elektronmicroscop (SEM).	23
Figuur 2.3: Bragg reflectie in een kristal.	24
Figuur 2.4: (a) Equivalent circuit van een capaciteit. (b) Spanning-stroom verband.	25
Figuur 2.5: 1-D structuur van een TFEL-cel, met aanduiding van de verschillende grootheden.	28
Figuur 2.6: (a) Elektrisch circuitequivalent van een EL-cel. (b) Norton equivalent schema.	28
Figuur 2.7: Verband tussen (a) Q_e en V_e en (b) αQ_k en V_e , volgens het ideaal model.	31
Figuur 2.8: Schematische voorstelling van de meetopstelling.	35
Figuur 2.9: Sawyer-Tower opstelling.	36
Figuur 2.10: Brugopstelling.	38
Figuur 2.11: $L-V$ en $\Delta Q-V$ karakteristieken voor een EL-cel (schematisch).	39

- Figuur 2.12: Transiënt αQ_p - V karakteristieken voor een EL-cel (schematisch). 41
- Figuur 2.13: V, I, L - t karakteristieken bij verschillende amplitudes voor een ZnS:Mn TFEL-cel, gefabriceerd met ALD (Planar International, Finland). 43
- Figuur 2.14: (a) CIE chromaticiteitsdiagram en kleurbereik van moderne CRT-fosfors. (b) Tri-stimulus functies en emissiespectrum voor $Zn_2Si_{0.5}Ge_{0.5}O_4:Mn$. 45
- Figuur 3.1: ALD-groeiproces voor een binaire verbinding. 50
- Figuur 3.2: ALD-temperatuurvenster. 52
- Figuur 3.3: Schematische voorstelling van een gasstroom-type ALD-reactor. 61
- Figuur 3.4: Sturing van de gasstroom naar de precursorbuizen, door middel van elektromagnetische kleppen. (a) Klep is gesloten, waardoor de gasstroom enkel tussen de wanden van de precursorbuizen gestuwd wordt. (b) Klep is geopend, zodat de gasstroom nu eveneens door de binnenste precursorbuis gepulst wordt. 63
- Figuur 3.5: Gasstroomkanaaltjes doorheen het kwarts toevoerblok, bestaande uit: (A) drager voor de precursorbuizen, (B) drukschakelplaat, (C) collectorplaat, (D) spatiëringsplaat, (E) bodemplaat. In (a) is er drukbarrière opgebouwd aan het uiteinde van de binnenste precursorbuis. In (b) wordt de gasstroom ook door de middelste precursorbuis gepulst, waardoor de drukbarrière overwonnen wordt en de gasstroom de substraatzone kan bereiken. 63
- Figuur 3.6: Groeisnelheid en verliesfactor $tg\delta$ van Al_2O_3 op basis van TMAI en H_2O in functie van de substraattemperatuur. 67
- Figuur 3.7: Invloed van de $ZnCl_2:MnCl_2$ pulsverhouding op het luminescent verval van ZnS:Mn TFEL-cellen. 70
- Figuur 4.1: Links: verticale doorsnede van het toevoerpad van de precursoren (DEZn en H_2S) naar de substraten. Rechts:

substraatoppervlak, met aanduiding van de LE (leading edge) en TE (trailing edge) van het substraat, en de meetpunten op het filmoppervlak.	75
Figuur 4.2: Invloed van de groeitemperatuur op de ZnS groeisnelheid, voor verschillende procesparameterinstellingen. De groeisnelheid werd afgeleid uit de dikte van de ZnS film aan de TE.	76
Figuur 4.3: Invloed van de groeitemperatuur op de ZnS groeisnelheid en filmuniformiteit. Het dikteprofiel bij elke groeitemperatuur correspondeert met de beste ZnS-film voor die temperatuur.	77
Figuur 4.4: Invloed van de duur van de spoelpulsen op de ZnS groeisnelheid en filmuniformiteit. De ZnS dunne-filmlagen werden gegroeid bij 200°C, met een lage DEZn-dosering.	78
Figuur 4.5: Invloed van de DEZn-dosering op de ZnS groeisnelheid en filmuniformiteit. De ZnS dunne-filmlagen werden gegroeid bij 200°C, met een spoelpulsduur van 0.5 s.	79
Figuur 4.6: Invloed van de groeitemperatuur op de ZnO groeisnelheid.	85
Figuur 4.7: Invloed van de groeitemperatuur op de resistiviteit van ZnO.	85
Figuur 4.8: Transmissiespectrum van een ZnO dunne-filmlaag, gegroeid bij 200°C.	86
Figuur 4.9: AFM-meting van het ZnO oppervlak bij 150°C (links) en bij 200°C (rechts).	86
Figuur 4.10: Invloed van de DEZn:TMAI pulsverhouding op de ZnO:Al resistiviteit, bij 200°C.	87
Figuur 4.11: Invloed van de dikte van de ZnO:Al dunne-filmlaag op de resistiviteit, bij 200°C (DEZn:TMAI pulsverhouding = 19:1).	87
Figuur 4.12: Reflectie van licht aan een grensvlak tussen twee media met brekingsindices n_1 en n_2 .	92

- Figuur 4.13: Meerlagige dunne-filmstructuur. 93
- Figuur 4.14: Theoretisch en experimenteel gemeten transmissiespectrum van de dunne-filmstructuren glas/HL, glas/LH en glas/HLLH. De optische dikte van elke laag komt overeen met een kwartgolflengte van 580 nm. 95
- Figuur 4.15: Theoretisch en experimenteel gemeten transmissiespectrum van een periodisch hoge-reflectiefilter, opgebouwd uit 12 lagen: glas/(LH)₆. De optische dikte van elke laag komt overeen met een kwartgolflengte van 580 nm. 97
- Figuur 4.16: Invloed van de positie op het substraat op het golflengtegebied waar reflectie optreedt, weergegeven aan de hand van de 50%-doorgang van de korte-golflengtezijde. 97
- Figuur 4.17: Theoretisch en experimenteel gemeten transmissiespectrum van een geoptimaliseerd hoge-reflectiefilter, opgebouwd uit 20 lagen: glas/(HL)₁₀H. De optische dikte van de niet-geoptimaliseerde laagjes komt overeen met een kwartgolflengte van 442 nm. 99
- Figuur 5.1: XRD-spectra van twee ZnS:Mn lagen gegroeid op Al₂O₃, bij 200°C en 300°C. De dikte van de ZnS:Mn laag is in beide gevallen ongeveer 600 nm. De voornaamste groei-richtingen zijn aangeduid (K: kubisch, H: hexagonaal). Een aantal kleinere XRD-pieken zijn afkomstig van de ITO laag onder de Al₂O₃ isolator. 107
- Figuur 5.2: Schematische voorstelling van de ZnS:Mn TFEL-structuur. 108
- Figuur 5.3: Invloed van de Mn(thd)₃-pulsduur op verval-tijdsconstante τ_c en luminantie L_{40} . 109
- Figuur 5.4: Invloed van de precursorcombinatie op de spectrale emissie van ZnS:Mn TFEL-cellen. Dikke lijn: EL-spectrum voor het OM-precursor-gebaseerde ZnS:Mn ALD-proces (CIE: $x = 0.57$, $y = 0.43$); dunne lijn: chloride-precursorgebaseerde proces (CIE: $x = 0.53$, $y = 0.47$). 110

- Figuur 5.5: $V, I, L-t$ karakteristieken voor een OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cel, na korte inbranding. 111
- Figuur 5.6: Transiënt αQ_p-V karakteristieken voor dezelfde ZnS:Mn TFEL-cel, bij een overgedragen lading van $0.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Brugevenwicht werd bekomen voor $C_e = 1.23 \text{ nF}$. 112
- Figuur 5.7: Invloed van langdurig aansturen op de $L-V$ en $\Delta Q-V$ karakteristieken voor een OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cel. De karakteristieken werden gemeten na korte inbranding ('0 u'), en na 20 u, 100 u en 250 u aansturen. 113
- Figuur 5.8: $V, I-t$ karakteristieken bij amplitudes 150 V en 230 V, gemeten na korte inbranding en na 100 u aansturen. 114
- Figuur 5.9: Transiënt αQ_p-V karakteristieken na korte inbranding en na 100 u aansturen, gemeten bij een overgedragen lading van $0.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. De Al+ polariteit is weergegeven in (a), Al- in (b). 114
- Figuur 5.10: Invloed van langdurig aansturen op de $L-V$ en $\Delta Q-V$ karakteristieken voor een chloride-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cel. De karakteristieken werden gemeten na korte inbranding ('0 u'), en na 20 u, 100 u en 250 u aansturen. 117
- Figuur 5.11: Transiënt αQ_p-V karakteristieken na korte inbranding en na 250 u aansturen, gemeten bij een overgedragen lading van $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. De Al+ polariteit is weergegeven in (a), Al- in (b). 118
- Figuur 5.12: Invloed van thermisch nabehandelen op de luminantie L_{40} , voor de ZnS:Mn TFEL-cellen I en II. De drempelspanning V_d voor de nabehandelde cellen is ofwel gelijk gehouden aan de waarde voor de onbehandelde cel of voor elke cel afzonderlijk afgeleid uit de $\Delta Q-V$ karakteristiek. 120
- Figuur 5.13: Invloed van thermisch nabehandelen op het luminescent verval voor ZnS:Mn TFEL-cel I, na excitatie met een korte spanningspuls. 121
- Figuur 5.14: Invloed van thermisch nabehandelen en langdurig aansturen op de $\Delta Q-V$ karakteristieken voor ZnS:Mn TFEL-cel I:

- onbehandeld, na nabehandelen bij 350°C of 500°C. De ΔQ - V karakteristieken na inbranden en na 100 u aansturen zijn weergegeven. 122
- Figuur 5.15: Transiënt αQ_p - V karakteristieken voor ZnS:Mn TFEL-cel I, onbehandeld en na nabehandelen bij 500°C, bij een overgedragen lading van 1.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. De karakteristieken werden gemeten na inbranden. 124
- Figuur 5.16: Transiënt αQ_p - V karakteristieken voor ZnS:Mn TFEL-cel I, onbehandeld en na nabehandelen bij 500°C, bij een overgedragen lading van 1.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. De karakteristieken werden gemeten na 100 u aansturen. 125
- Figuur 5.17: Evolutie van de L - V karakteristiek tijdens langdurig aansturen voor ZnS:Mn TFEL-cel I, onbehandeld (a), en na nabehandelen bij 350°C (b) en 500°C (c): na inbranden, en na 20 u en 100 u aansturen. 126
- Figuur 6.1: Verschillende implementaties van de TDEL-structuur: (a) een BaTiO₃ substraat fungeert als isolator, (b) de dunne-filmlagen worden aangebracht op een gezeefdrukte isolator, (c) de dikke-filmisolator wordt gezeefdrukt na depositie van de dunne-filmlagen. 134
- Figuur 6.2: Schematische voorstelling van de ZnS:Mn TDEL-structuur. 136
- Figuur 6.3: D - E hysteresisverloop voor een typisch ferroëlektrisch materiaal. 139
- Figuur 6.4: Kristalstructuur van BaTiO₃: (a) kubisch voor $T > T_{\text{curier}}$ (b) tetragonaal voor $T < T_{\text{curier}}$ met de Ba²⁺- en Ti⁴⁺-ionen verschoven ten opzichte van de O²⁻-ionen. 139
- Figuur 6.5: Invloed van de luchtvochtigheid op het elektrisch gedrag van een BaTiO₃ isolator. 142
- Figuur 6.6: Invloed van de positie in de buisoven op de verliesfactor $t g \delta$ en de temperatuur in de oven (de positie is

- gerefereerd ten opzichte van de centrale positie van het verwarmingselement tijdens sintering). 143
- Figuur 6.7: Invloed van de sinterprocedure op de diëlektrische eigenschappen (ϵ_r , $tg\delta$) van dubbel geprinte BaTiO₃ lagen. 145
- Figuur 6.8: Invloed van de sintertemperatuur op de diëlektrische eigenschappen (ϵ_r , $tg\delta$) van dubbel geprinte BaTiO₃ lagen. 145
- Figuur 6.9: Invloed van de sinterduur op de diëlektrische eigenschappen (ϵ_r , $tg\delta$) van dubbel geprinte BaTiO₃ lagen (sintertemperatuur = 850°C of 900°C). 146
- Figuur 6.10: SEM-foto's van het BaTiO₃ oppervlak (sintering: 850°C, 10 min). 147
- Figuur 6.11: Vorming van barsten in de BaTiO₃ dikke-film laag (sintering: 900°C, 10 min). Links: filmoppervlak; rechts: dwarsdoorsnede. 148
- Figuur 6.12: Invloed van de sinterparameters op de aanwezigheid van barsten in de BaTiO₃ dikke-film laag. Links: 850°C, 10 min; rechts: 850°C, 40 min. 148
- Figuur 6.13: Invloed van het elektrisch veld op ϵ_r . Figuur onderaan: experimenteel bepaalde $D-E$ hysteresislussen bij verschillende waarden voor het elektrisch veld. 149
- Figuur 6.14: Invloed van de celstructuur op de $L-V$ en $\Delta Q-V$ karakteristieken. De ZnS:Mn fosforlaag van beide EL-cellen werd simultaan gegroeid. 152
- Figuur 6.15: Uniformiteit van de lichtemissie over het pixeloppervlak, indien de dunne-filmstructuur aangebracht werd met ALD ($V > V_d$) (links), door opdampen ($V \gg V_d$) (rechts). Breedte van de microscoopfoto: $\approx 800 \mu\text{m}$. 154
- Figuur 6.16: SEM-foto's van het filmoppervlak (links) en de dwarsdoorsnede (rechts) van een hybride EL-cel, waarbij de dunne-filmstructuur aangebracht werd met ALD. 155
- Figuur 6.17: Links: voorstelling van het schaduw effect, optredende bij opdampen van een dunne-film laag op een ruw

- oppervlak (overgenomen uit [107]). Rechts: SEM-foto van de dwarsdoorsnede van de TDEL-structuur, waarbij de dunne-filmstructuur aangebracht werd door opdampen. 155
- Figuur 6.18: Invloed van de aanwezigheid van een Al_2O_3 barrièrelaagje op de L - V en ΔQ - V karakteristieken. 157
- Figuur 6.19: Invloed van de dikte van de Al_2O_3 topisolatorlaag op de L - V en ΔQ - V karakteristieken. 158
- Figuur 6.20: Invloed van langdurig aansturen op de L - V en ΔQ - V karakteristieken voor een hybride EL-cel, bij veroudering in lucht. De BaTiO_3 laag werd gesinterd bij 900°C (10 min). De karakteristieken werden gemeten na korte inbranding ('0 u'), 5 u, 20 u en 40 u. 161
- Figuur 6.21: Microscoopfoto's van het pixeloppervlak van een hybride EL-cel na veroudering. Links: lichtemissie; rechts: celoppervlak, gebruik makende van een nomarski polarisatiefilter. Breedte van de microscoopfoto: $\approx 800 \mu\text{m}$. 162
- Figuur 6.22: SEM-foto's van het filmoppervlak van een hybride EL-cel, na veroudering. Links: rand van een grote inactieve zone (rechts onderaan gesitueerd); rechts: inactieve zone kort na doorslag. 163
- Figuur 6.23: Invloed van langdurig aansturen op de ΔQ - V karakteristieken, voor twee hybride EL-cellen waarvan de BaTiO_3 laag gesinterd is (a) bij 850°C (40 min), (b) bij 900°C (20 min). 164
- Figuur 6.24: Invloed van langdurig aansturen op de L - V en ΔQ - V karakteristieken, voor een hybride EL-cel waarvan de dunne-filmstructuur aangebracht is door opdampen. 165
- Figuur 6.25: Invloed van langdurig aansturen op de L - V en ΔQ - V karakteristieken voor een hybride EL-cel, bij veroudering in vacuüm. De BaTiO_3 laag werd gesinterd bij 850°C (40 min). 167
- Figuur 6.26: Transiënt αQ_p - V karakteristieken voor een hybride EL-cel, bij een overgedragen lading van $1.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. De

- karacteristieken werden gemeten na korte inbranding. De laatste spanningspuls vóór belichting was negatief voor beide metingen. 169
- Figuur 6.27: (a) Schematische voorstelling van de grensvlakruwheid in een TFEL-structuur met ruw bovenste grensvlak (overgenomen uit [109]); (b) veldversterking aan het onderste grensvlak in een TDEL-structuur (de streepjeslijnen geven de veldlijnen weer); (c) schematische voorstelling van de grensvlakruwheid in een TDEL-structuur. 170
- Figuur 6.28: L - V en ΔQ - V karakteristieken vóór en na langdurig aansturen in vacuüm (48 u) en in lucht (24 u). 171
- Figuur 6.29: Transiënt αQ_p - V karakteristieken na langdurig aansturen (a) in lucht (24 u) en (b) in vacuüm (48 u), bij een overgedragen lading van $1.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. De laatste spanningspuls vóór belichting was negatief voor alle metingen. 171
- Figuur 6.30: Vergelijking van de lange-termijnstabiliteit van verschillende types hybride EL-cellen: (1) BaTiO_3 : 850°C (40 min), TF-structuur door opdampen, aansturing in lucht; (2) BaTiO_3 : 900°C (20 min), TF-structuur met ALD, aansturing in lucht; (3) BaTiO_3 : 850°C (40 min), TF-structuur met ALD, aansturing in lucht; (4) BaTiO_3 : 850°C (40 min), TF-structuur met ALD, aansturing in vacuüm. 173
- Figuur 6.31: Invloed van de zeefdrukinstellingen (mesh count, printsnelheid) op de BaTiO_3 eigenschappen. 174
- Figuur A.1: Depositiercept voor ZnS:Mn . 189
- Figuur B.1: Schematische voorstelling van het zeefdrukproces. 191
- Figuur B.2: Vorming van een dikke-film laag bij 'off contact' printing. 192
- Figuur B.3: Defecten die kunnen optreden door slechte zeefdrukinstellingen: (a) ideaal patroon; (b) uitstulpingen in het patroon (te hoge rakeldruk); (c) onderbroken patroon (te abrupte hoogtevariatie op het substraatoppervlak); (d) ongelijke dikte van het patroon (slechte zeefalignering met het substraat); (e)

niet-volledige breedte van het patroon (te grote snap-off); (f) ontbrekende stukken in het patroon, steeds op dezelfde plaatsen (versleten zeef). 195

Figuur B.4: Typisch temperatuurverloop tijdens een sintercyclus, voor materialen die bij 850-900°C gesinterd worden. 197

Lijst van tabellen

Tabel 2.1: Filmeigenschappen (dikte d , brekingsindex n (bij 580 nm), resonantiegolflengte λ_r , uitdovingscoëfficiënt k en foutmarge Δd) van de lagenstructuur in figuur 2.1.	20
Tabel 3.1: Overzicht van de mogelijke situaties door het optreden van reacties aan het filmoppervlak, bij een groeitemperatuur die in het ALD-venster ligt (V1 en V2), of beneden (L1 en L2) of boven (H1 en H2) dit venster.	53
Tabel 3.2: Onderzochte precursorcombinaties om Al_2O_3 te groeien.	56
Tabel 3.3: Overzicht van materialen die reeds met ALD gefabriceerd zijn.	56
Tabel 3.4: Eigenschappen en voordelen van ALD, en hoe deze de implementatie beïnvloeden.	57
Tabel 4.1: Eerste schatting van de materiaalparameters voor ZnS en Al_2O_3 en het aantal pulscycli om een optische dikte van 145 nm te bekomen.	95
Tabel 4.2: Materiaalparameters voor ZnS en Al_2O_3 , bekomen uit simulatie van de transmissiespectra voor de dunne-filmstructuren glas/HL, glas/LH en glas/HLLH.	96
Tabel 4.3: Materiaalparameters voor ZnS en Al_2O_3 , voor een optische dikte van 145 nm, gebruikt om een periodisch hoge-reflectiefilter glas/(LH) ₆ te fabriceren.	96
Tabel 4.4: Materiaalparameters voor ZnS en Al_2O_3 , voor een optische dikte van 110.5 nm, gebruikt om een geoptimaliseerd hoge-reflectiefilter glas/(HL) ₁₀ H te fabriceren.	98
Tabel 5.1: Drempelveld (transiënt en regime), en ruimteladingsdichtheid en massacentrum voor een OM-precursorgebaseerde	

ZnS:Mn TFEL-cel, na inbranden en na 100 u aansturen. De waarden zijn afgeleid uit de transiënt αQ_p - V karakteristieken in figuur 5.9.	115
Tabel 5.2: Drempelveld (transiënt en regime), en ruimteladingsdichtheid en massacentrum voor een chloride-precursor-gebaseerde ZnS:Mn TFEL-cel, na inbranden en na 250 u aansturen. De waarden zijn afgeleid uit de transiënt αQ_p - V karakteristieken in figuur 5.11.	118
Tabel 5.3: Thermisch nabehandelde ZnS:Mn TFEL-cellen.	120
Tabel 5.4: Drempelveld (transiënt en regime), en ruimteladingsdichtheid en massacentrum voor ZnS:Mn TFEL-cel I bij een overgedragen lading van $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, gemeten na inbranden: onbehandeld en na nabehandelen bij 350°C en 500°C .	124
Tabel 5.5: Drempelveld (transiënt en regime), en ruimteladingsdichtheid en massacentrum voor ZnS:Mn TFEL-cel I bij een overgedragen lading van $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, gemeten na veroudering: onbehandeld en na nabehandelen bij 350°C en 500°C .	125
Tabel 6.1: Dunne-filmstructuur van de onderzochte hybride EL-cellen. De BaTiO_3 laag was identiek voor alle cellen (sintering: 900°C , 20 min).	156
Tabel A.1: Gebruikte precursoren: leverancier en zuiverheid.	187
Tabel B.1: Parameterinstellingen voor de DuPont 5570 Pt/Ag zeefdrukpasta.	198
Tabel B.2: Specificaties voor de DuPont 5570 Pt/Ag zeefdrukpasta, geldend voor een enkel geprinte Pt/Ag laag (op 96% alumina substraat).	198
Tabel B.3: Parameterinstellingen voor de DuPont 5516 BaTiO_3 zeefdrukpasta.	199
Tabel B.4: Specificaties voor de DuPont 5516 BaTiO_3 zeefdrukpasta, voor een dubbel geprinte laag, geplaatst tussen Pt/Ag contacten en ingekapseld.	199

Hoofdstuk 1

Inleiding

We worden overspoeld door informatie. Terwijl mensen zich tot voor enkele decennia slechts konden baseren op wat kranten en radio rapporteerden, bieden televisie en internet nu een venster op de hele wereld. Hoewel die overvloed enigszins verwarrend kan zijn, laat het ons toe zelf de informatie te selecteren die ons relevant lijkt. We zijn minder afhankelijk geworden van onze informatiebronnen.

De manier waarop we informatie opnemen steunt dus voornamelijk op het verwerken van visuele gegevens. Beeldschermen (televisie, PC-monitor) hebben bijgevolg een belangrijke plaats ingenomen, en we stellen dan ook strenge eisen aan de manier waarop deze informatiekkanalen geïntegreerd zijn in onze omgeving. De ‘zwart/wit’ kathodestraalbuizen (‘cathode ray tube’, CRT ¹) van toen zijn vervangen door volkleuren CRT-beeldschermen, waarvan het beeldoppervlak en de beeldkwaliteit steeds zijn toegenomen. Anderzijds zijn deze CRT-beeldschermen nog volumineuzer en zwaarder geworden.

Dit heeft ertoe geleid dat men alternatieve technologieën is begonnen onderzoeken om op die manier meer plaats- en energiebesparen-

¹ Wanneer acronyemen ingevoerd worden, hebben we ervoor gekozen om steeds de engelse versie te gebruiken, zoals die ook in de literatuur terug te vinden is. Bijlage D geeft een overzicht van de gebruikte acronyemen.

de beeldschermen te ontwikkelen. Een aantal vlakke-beeldschermtechnologieën hebben zich op korte tijd een plaats toegeëigend in de beeldschermmarkt, met in de eerste plaats de vloeibaar-kristalbeeldschermen ('liquid crystal display', LCD) en sinds kort ook de plasmabeeldschermen ('plasma display panel', PDP), waardoor de tot voor enkele jaren dominante positie van de CRT-beeldschermen in bepaalde toepassingen nu sterk bedreigd wordt. We denken hierbij vooral aan computerschermen.

Andere technologieën zitten nog gedeeltelijk in het onderzoeksstadium of mikken op meer beperkte, specifieke toepassingen. Een aantal voorbeelden hiervan zijn: organische elektroluminescente beeldschermen ('organic electroluminescent display', OLED), vacuümfluorescente beeldschermen ('vacuum-fluorescent display', VFD), veldemissiebeeldschermen ('field-emission display', FED), en inorganische elektroluminescente beeldschermen ('inorganic electroluminescent display', ELD).

In dit proefschrift zullen bepaalde aspecten onderzocht worden van dergelijke inorganische EL-beeldschermen.

1.1 Elektroluminescente beeldschermen

1.1.1 Elektroluminescentie

De term 'elektroluminescentie' (EL) verwijst naar de niet-thermische generatie van licht in een materiaal, onder invloed van een elektrisch veld. Dit verschijnsel werd in 1936 ontdekt door Destriau [1], toen deze lichtemissie waarnam afkomstig van een ZnS poederfosfor, vermengd in een isolerend medium dat tussen twee elektrische contacten geplaatst was. Het duurde evenwel tot de ontwikkeling van transparante geleidende materialen (SnO_2) vooraleer praktische EL-toepassingen mogelijk waren.

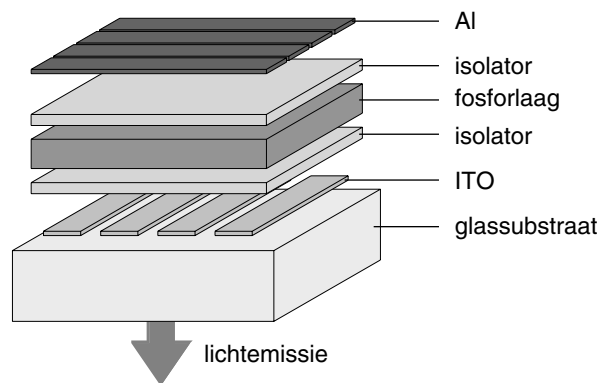
Aanvankelijk (~ 1950) richtte het onderzoek zich op poederfosformaterialen ('powder EL', PEL). Door de progressie in dunnefilmdepositietechnieken werd de onderzoeksfocus evenwel geleide-

lijk (~ 1960) verlegd naar (AC) dunne-film EL-beeldschermen ('thin-film EL', TFEL), die inherent betere eigenschappen vertonen dan de poeder EL variant. De haalbaarheid van TFEL werd in 1978 gedemonstreerd door Sharp (Japan), met een beeldschermprototype gebaseerd op ZnS:Mn dat een hoge helderheid vertoonde gedurende meer dan 1000 uur. Aangezien het belang van PEL voor beeldschermtoepassingen eerder beperkt is – PEL panelen worden onder meer gebruikt als lichtbron voor (transmissieve) LCD's – willen wij ons hier beperken tot de meer succesvolle TFEL variant.

1.1.2 Dunne-film elektroluminescentie

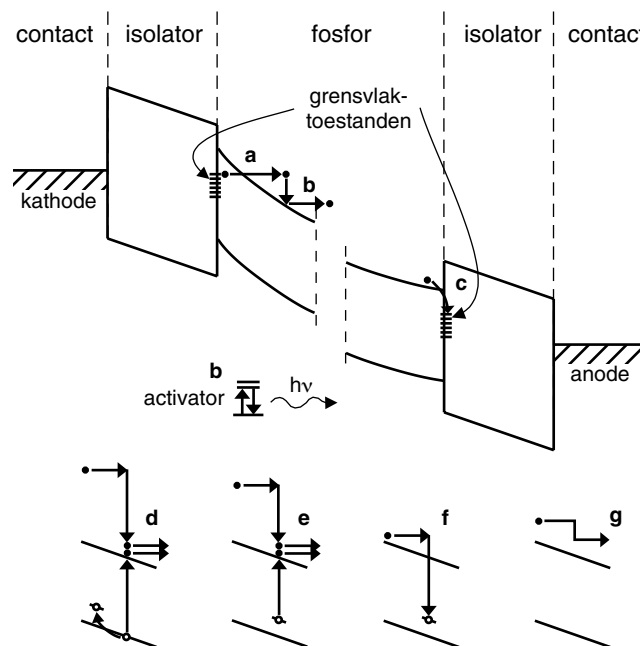
Werking

De werking van inorganische EL-beeldschermen kan best beschreven worden uitgaande van de traditioneel gebruikte MISIM-structuur ('metal/insulator/semiconductor/insulator/metal') van een TFEL-cel, zoals schematisch voorgesteld is in figuur 1.1. De centrale laag is een halfgeleider, intentioneel gedoteerd met onzuiverheidsatomen die als activatoren voor lichtemissie fungeren. Deze fosforlaag is omgeven door twee isolerende lagen; geleidende contacten aan weerszijden vervolledigen de MISIM-structuur. Deze planaire structuur, met een typische dikte van ongeveer 1 μm , is aangebracht op een substraat. Gewoonlijk is dit glas en gebeurt de lichtemissie doorheen het onderste transparante contact (meestal ITO) en het glassubstraat.



Figuur 1.1: Schematische voorstelling van de structuur van een TFEL-cel.

Aansturing van de TFEL-cel gebeurt door een wisselspanning aan te leggen aan de elektrische contacten. Voor lage amplitudes gedragen de lagen – dus de volledige TFEL-cel – zich capacitief. Bij het verhogen van de amplitude zal het elektrisch veld in de fosforlaag toenemen tot een kritische waarde bereikt wordt, waarbij elektronen in diepe niveaus aan het kathodisch grensvlak in staat zijn te tunnelen tot in de conductieband van de fosforlaag (figuur 1.2(a)). Deze elektronen kunnen door het veld versneld worden tot voldoende hoge energie om de activatorcentra in de fosfor te exciteren, waarna deze centra kunnen terugkeren naar de grondtoestand. De hierbij vrijgekomen energie geeft aanleiding tot de emissie van een foton (figuur 1.2(b)). De elektronen worden aan het anodisch grensvlak weer ingevangen door grensvlakkniveaus (figuur 1.2(c)).



Figuur 1.2: Energiebandenschema, met de fysische processen die optreden tijdens aansturing van de TFEL-cel: (a) tunneling van elektronen vanuit diepe grensvlakkniveaus, (b) impactexcitatie van activatorcentra en luminescent verval, (c) invangen van elektronen door grensvlakkniveaus aan het anodisch grensvlak, (d) multiplicatie gevolgd door holtevangst, (e) ionisatie van holte-trap, (f) recombinatie met getrapte holte, (g) energieverlies aan het rooster (met emissie van fonon).

Naast deze basisprocessen kunnen er zich nog een aantal bijkomende fysische processen voordoen.

- Elektronen kunnen een zodanig hoge energie bereiken dat door interactie met het gastrooster een elektron-holtepaar gecreëerd wordt. Deze holte kan vervolgens gevangen worden door een holtetrap (figuur 1.2(d)).
- Een holtetrap kan ook rechtstreeks geïoniseerd worden door het elektrisch veld (figuur 1.2(e)). Beide processen geven aanleiding tot de creatie van positieve ruimtelading.
- Getrapte holten kunnen nadien weer recombineren met een elektron (figuur 1.2(f)), waardoor de ruimtelading weer afneemt.
- Elektronen kunnen tenslotte ook hun energie verliezen aan het gastrooster, onder de vorm van fononen (roostertrillingen) (figuur 1.2(g)).

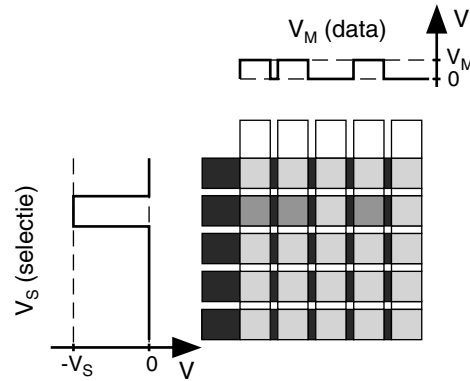
Tijdens de volgende halve periode zal de voorheen positief gepolariseerde anode op een negatieve potentiaal komen te staan, waardoor de elektronen nu van dit grensvlak tunnelen. Dezelfde processen zullen dan in de tegenovergestelde richting optreden.

Aansturing

Tunneling vanaf de grensvlakken is een sterk veldafhankelijk proces (Fowler-Nordheim tunneling), waardoor de helderheid een extreem sterke respons zal vertonen ten opzichte van de aangelegde spanningsamplitude. Deze karakteristieke eigenschap maakt het mogelijk passieve-matrix adressering toe te passen voor de aansturing van TFEL-beeldschermen.

Bij passieve-matrix adressering worden beide elektrische contacten gevormd door evenwijdige geleidende baantjes, waarbij de onderste en bovenste contactbaantjes loodrecht op elkaar staan en de beeldpunten gevormd worden waar de baantjes overlappen (figuur 1.3). Aansturing van het beeldscherm gebeurt door de rijelektrodes sequentieel te selecteren, wat neerkomt op het aanleggen van een selectiespanning $-V_s$. Tijdens de selectie van elke rij beeldpunten worden

de data overschreven door het aanleggen van een modulatiespanning V_M aan de kolomelektrodes. Als gevolg hiervan zal over de beeldpunten een spanning komen te staan die gelijk is aan het verschil van de aangelegde spanningen op de rij- en kolomelektrode, dus V_S of $V_S + V_M$. Door een geschikte keuze te maken voor V_S en V_M kan men er voor zorgen dat de spanning over het beeldpunt ofwel kleiner is dan de drempelspanning ($V_{uit} = V_S$), ofwel groter ($V_{aan} = V_S + V_M$).



Figuur 1.3: Passieve-matrix adressering.

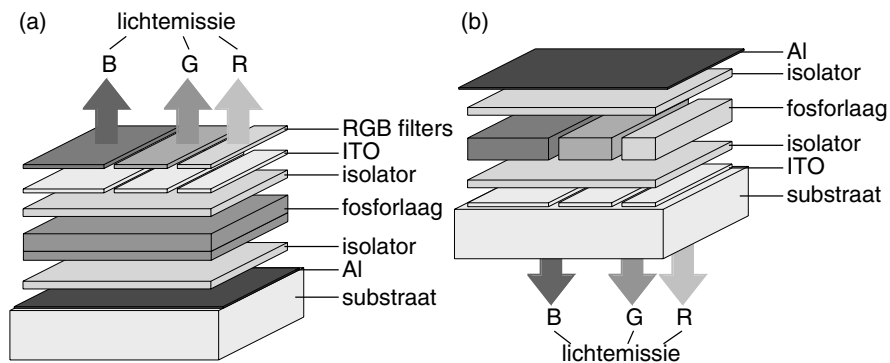
Men kan aantonen dat het vermogenverbruik van passieve-matrix geadresseerde EL-beeldschermen voornamelijk bepaald wordt door de amplitude van de modulatiespanning V_M [2]. Het is dus van belang deze waarde zo klein mogelijk te houden, waaruit volgt dat de helderheid-spanningskarakteristiek een steil verband moet vertonen én stabiel moet blijven tijdens langdurig aansturen.

1.2 Fabricatie van TFEL-beeldschermen

TFEL-beeldschermen hebben een vrij simpele planaire cel-structuur, waardoor voor de fabricatie in principe slechts een beperkt aantal processtappen nodig zijn. Voor monochrome beeldschermen kan het fabricatieproces neerkomen op het in één vacuümstap aanbrengen van de isolator/fosfor/isolator structuur op een met ITO contactbaantjes bedekt glassubstraat, waarna achteraf enkel nog de Al contactbaantjes moeten opgedampt worden.

Voor volkleuren (of veelkleuren) EL-beeldschermen hangt het fabricatieproces af van de manier waarop de basiskleuren rood, groen en blauw (RGB) gerealiseerd worden [3]. De eenvoudigste manier gaat uit van het 'color by white' principe, waarbij de fosforlaag wit licht emitteert en filters de lichtemissie scheiden in een rode, groene en blauwe component (figuur 1.4(a)). De fosforlaag kan bestaan uit één enkele laag (bv. SrS:Ce,K,Eu [4]) of kan opgebouwd zijn uit meerdere fosformaterialen (bv. ZnS:Mn/SrS:Ce [5]). In dit geval wordt bij voorkeur een geïnverteerde TFEL-celstructuur gebruikt, aangezien de filters meestal niet bestand zijn tegen de hoge temperatuur bij depositie van de fosforlaag. Het belangrijkste nadeel van het 'color by white' principe is dat een groot deel van de lichtemissie verloren gaat bij filtering, waardoor de efficiëntie van dergelijke EL-beeldschermen relatief laag is.

Een alternatieve manier om volkleuren EL-beeldschermen te realiseren gaat uit van drie verschillende fosformaterialen die elk één van de basiskleuren uitstralen (het 'patterned phosphor' principe) (figuur 1.4(b)). Door gebruik te maken van een dergelijke celstructuur kunnen hogere efficiënties behaald worden, aangezien het geëmitteerde licht nu niet of veel minder sterk gefilterd moet worden. De additionele etsstappen maken het fabricatieproces echter meer gecompliceerd en dus ook duurder.



Figuur 1.4: Realisatie van volkleuren TFEL-beeldschermen [6]: (a) 'color by white' principe, (b) 'patterned phosphor' principe. Eén pixel bestaat nu uit drie subpixels.

Voor de fabricatie van TFEL-beeldschermen worden een aantal dunne-film depositietechnieken courant toegepast. De belangrijkste zijn hoog-vacuüm opdampen, sputteren en atoomlaag depositie.

Bij hoog-vacuüm opdampen worden de bronmaterialen in een hoog-vacuümkamer ofwel thermisch ofwel met een elektronenstraal ('e-beam') in gasvormige toestand gebracht, waarna de elementen van de te groeien verbinding condenseren op het substraatoppervlak. De substraattemperatuur en de verhittingstemperatuur (of energie van de elektronenstraal) zijn de voornaamste procesparameters die invloed hebben op de filmgroei, aangezien deze de groeisnelheid en kristalliniteit bepalen. Voor opdampen pleit dat het een goedkope en vrij flexibele depositietechniek is. Anderzijds zijn de uniformiteit en de stochiometrie van de dunne-filmlagen minder goed controleerbaar, en zijn de lagen niet vrij van defecten (pinholes).

Bij sputteren wordt een spanning aangelegd aan het bronmateriaal ('target'). Dit kan een DC-spanning zijn (DC-sputteren) of een radiofrequente wisselspanning (RF-sputteren). Het in het sputtersysteem aanwezige inerte gas (typisch argon, Ar) wordt door het hoge elektrische veld geïoniseerd, zodat een plasma van Ar-ionen en elektronen ontstaat. Depositie treedt op doordat deze Ar-ionen door het veld versneld worden naar het sputtertarget en daarbij bronmateriaal losmaken van het oppervlak, waarna deze atomen het substraat kunnen bereiken ². Sputteren biedt een enorme vrijheid in het aantal verbindingen dat kan gegroeid worden, aangezien de samenstelling van de dunne-filmlaag rechtstreeks volgt uit die van het bronmateriaal. Een nadeel van deze techniek is dat de dunne-filmlagen meestal een lage kristalliniteit bezitten, waardoor thermisch nabehandelen noodzakelijk is. Daarnaast is sputteren ook duurder dan opdampen, aangezien de materiaalefficiëntie van de sputtertargets laag is.

Hoog-vacuüm opdampen en sputteren zijn beide 'fysische' opdamptechnieken: atomen of moleculen van de te groeien verbinding

² Daarnaast kan sputteren ook reactief gebeuren (hier buiten beschouwing gelaten), waarbij de depositie uitgevoerd wordt in een reactieve (bv. zuurstof- of zwavelrijke) atmosfeer.

worden afgezet (condenseren) op het koelere substraatoppervlak. De atoomlaag depositietechniek (ALD) verschilt hiervan doordat het een ‘chemische’ opdamptechniek is: filmgroei treedt op doordat reactanten (precursoren) chemisch reageren met het substraatoppervlak. Voor een uitgebreide beschrijving verwijzen we naar hoofdstuk 3. Kenmerkend voor ALD is dat de dunne-filmlagen monolaag per monolaag gegroeid worden, wat inherent tot gevolg heeft dat de lagen een excellente stochiometrie, extreem lage pinhole-densiteit en goede stapbedekking bezitten. Anderzijds is de depositietechniek vrij duur in vergelijking met opdampen en sputteren, en kunnen niet alle verbindingen gegroeid worden door het ontbreken van geschikte precursoren en groeiprocessen. Vooral ternaire verbindingen zijn moeilijk te groeien.

Welke van deze depositietechnieken toegepast wordt voor de fabricatie van de EL-structuur hangt af van vele factoren. Het optreden van vroegtijdige doorslag van een aantal pixels in een beeldscherm dient te allen prijze vermeden te worden, wat strenge eisen oplegt aan de kwaliteit van de isolatoren. Met ALD gegroeide $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ (ATO) dunne-filmlagen behoren zeker tot de beste isolatoren. Voor de fosforlaag hangt de keuze voor een bepaalde depositietechniek vaak af van de expertise die de producent heeft in deze techniek [7].

1.3 Toepassingen voor EL-beeldschermen

1.3.1 Beeldschermmarkt

Aangezien de kwaliteit van vloeibaar kristalbeeldschermen (‘liquid crystal display’, LCD) er de voorbije jaren met rasse schreden op vooruitgegaan is en nu ook grotere formaten (17”-19”) met aanvaardbare ‘yield’³ gefabriceerd kunnen worden, kan de vraag gesteld worden of er nog nood is aan een andere technologie. De vlakke-beeldschermmarkt wordt inderdaad gedomineerd door de LC-beeldschermen. Voor draagbare computers worden uitsluitend LCD’s

³ yield = opbrengst, fractie van de totaal geproduceerde hoeveelheid die kwalitatief voldoet om verkocht te worden.

gebruikt, maar ook in kantoren en thuis ziet men de traditionele CRT-monitor van computers steeds vaker vervangen worden door een plaats- en energiebesparend LC-beeldscherm. Daarnaast beginnen LCD's zelfs toepassing te vinden als televisiebeeldschermen, hoewel de responstijd van de huidige vloeibare kristallen nog vrij lang is om bewegende beelden voldoende vloeiend weer te geven.

Criteria waaraan een beeldschermtechnologie zal moeten voldoen om te kunnen doorbreken in de door CRT- en LC-beeldschermen gedomineerde markt, zijn onder meer:

- De technologie moet '*volwassen*' zijn. De kwaliteit van de huidige beschikbare beeldschermen is zodanig dat de consument geen gebreken zal aanvaarden van een nieuw type van beeldschermen.
- De technologie moet een (subjectieve) *meerwaarde* bieden. Hiermee worden eigenschappen bedoeld die bijdragen aan hoe de consument het beeldscherm en de beeldweergave ervaart, zoals gewicht, volume, beeldoppervlak, contrast, leesbaarheid, kijkhoek, responstijd, ...
- De *kostprijs*. Om de kostprijs op een niveau te kunnen brengen dat vergelijkbaar is met dat van de bestaande technologieën, is het noodzakelijk dat de productie van een nieuw type van beeldschermen de 'kritische massa' kan bereiken om rendabel te zijn, waardoor de vaste kosten (onderzoek en productiefaciliteiten) over een grotere hoeveelheid beeldschermen uitgespreid kunnen worden en dus minder zullen wegen op de totale kostprijs. Consumenten zijn pas bereid een meerprijs te betalen indien de meerwaarde van het beeldscherm dit rechtvaardigt.

De enige beeldschermtechnologie die in staat geacht kan worden om op korte termijn een alternatief te vormen voor LCD's zijn organische EL-beeldschermen. De beeldkwaliteit van deze beeldschermen is op vele vlakken beter dan deze van LCD's (helderheid, contrast, kijkhoek, responstijd). Het grote probleem vormt de beperkte levensduur, al lijkt dit grotendeels voorkomen te kunnen worden door de

beeldschermen tijdens en na fabricatie in een gecontroleerde – zuurstofvrije en vochtvrije – omgeving te houden.

Terwijl inorganische EL aanvankelijk gezien werden als de meest-belovende technologie om vlakke beeldschermen te realiseren, blijkt de technologie enkele decennia later teruggedrongen te zijn tot een beperkt aantal niche-toepassingen. De belangrijkste reden hiervoor is dat intensieve onderzoeksinspanningen niet geresulteerd hebben in de ontwikkeling van een efficiënt en gesatureerd blauw-emitterend fosformateriaal.

Het gebruik van inorganische EL is daardoor tot nog toe beperkt gebleven tot toepassingen waarvoor monochrome of veelkleuren-beeldschermen volstaan. EL-beeldschermen worden verkozen boven andere types beeldschermen wanneer één of meerdere eigenschappen waarin inorganische EL excelleert van primordiaal belang zijn. De belangrijkste voordelen zijn:

- *Leesbaarheid*: resolutie, contrast, kijkhoek. Aangezien het licht uitgestraald wordt vanuit een sub-micrometer laagje, is een scherpe beeldweergave mogelijk en blijft het beeldscherm ook bruikbaar bij veel omgevingslicht. Bovendien is de responstijd, van de orde ms, voldoende snel voor de weergave van video-beelden.
- *Levensduur*. Een helderheidsafname van minder dan 10% na 50000 uur aansturen is niet ongewoon voor inorganische EL-beeldschermen.
- *Robuustheid*. Aangezien de lagenstructuur uitsluitend uit vaste stoffen is opgebouwd, zijn EL-beeldschermen heel schokbestendig. Bovendien veranderen de elektro-optische eigenschappen nauwelijks in een breed temperatuurgebied, waardoor inorganische EL-beeldschermen gebruikt kunnen worden in de meest extreme omgevingsomstandigheden.
- *Structuur*. Door de planaire celstructuur zijn EL-beeldschermen vrij eenvoudig te fabriceren. De mogelijkheid om passieve-matrix adressering toe te passen draagt eveneens bij tot de eenvoud van het fabricatieproces.

Op basis van deze eigenschappen zijn inorganische EL-beeldschermen vooral terug te vinden in medische, militaire en lucht- en ruimtevaarttoepassingen.

1.3.2 Producenten

Het marktaandeel en dus ook het aantal producenten van inorganische EL-beeldschermen is vrij beperkt. Een kort overzicht is hieronder gegeven:

- Planar Systems (Verenigde Staten, Finland) [8]: monochrome en veelkleuren informatiebeeldschermen. Daarnaast worden ook volkleuren miniatuurbeeldschermen gefabriceerd voor HMD-toepassingen ('head mounted display').
- Sharp (Japan): monochrome informatiebeeldschermen.
- Luxell (Canada): monochrome informatiebeeldschermen.
- Denso (Japan) [9]: transparante monochrome en veelkleuren informatiebeeldschermen voor auto's.
- iFire (Canada) [10]: volkleuren televisiebeeldschermen (voorlopig enkel prototypes, tot 17").

1.3.3 Focus in hedendaags EL-onderzoek

Ondanks het feit dat meerdere producenten zich uitsluitend nog richten op de fabricatie van monochrome en veelkleuren EL-beeldschermen, is het onderzoek naar en de optimalisatie van nieuwe of bestaande blauwe fosfors de laatste jaren alleen maar toegenomen [11]. Anderzijds is het zo dat ook voor de andere basiskleuren de helderheid nog verder zal moeten toenemen vooraleer bepaalde volkleurentoepassingen mogelijk worden. Daarom worden nieuwe, meer gesatureerde groene en rode fosfors onderzocht om de verliezen die optreden bij filtering te kunnen vermijden. Steeds meer onderzoeksgroepen slagen er in efficiënte ternaire fosformaterialen te ontwikkelen. Daarnaast worden ook alternatieve, efficiëntieverhogende EL-structuren overwogen om op deze manier de nodige helderheidstoename te realiseren.

Behalve de helderheid is ook de lange-termijnstabiliteit van EL-beeldschermen van groot belang; hiermee bedoelen we veeleer de stabiliteit van de L - V karakteristiek tijdens langdurig aansturen dan het absolute helderheidsniveau. Een belangrijk deel van het EL-onderzoek richt zich dan ook op het bepalen van de fysische mechanismen verantwoordelijk voor veroudering. In dit kader kan ook het onderzoek naar oxide fosformaterialen gezien worden, die een inherent betere stabiliteit vertonen dan de sulfide fosfors. Een kritische factor hierbij is dat oxide fosfors meestal veel hogere elektrische velden vereisen tijdens aansturing.

Tenslotte wordt het gebruik van inorganische EL ook nog onderzocht voor meer exotische toepassingen, zoals bijvoorbeeld flexibele beeldschermen en infra-rood beeldschermen.

1.3.4 Doelstellingen

EL-onderzoek in ons labo is lang bijna uitsluitend gericht geweest op de karakterisatie van TFEL-cellen. Dit onderzoek heeft ervoor gezorgd dat een grondig inzicht verworven werd in het elektrisch en optisch gedrag van dergelijke structuren, zoals beschreven in de doctoraatsproefschriften van mijn voorgangers Neyts [12], Van den Bossche [13], Corlatan [14] en Soenen [2].

Met dit doctoraat willen we de aandacht gedeeltelijk verleggen naar meer technologisch-gedreven onderzoek van de structurele aspecten die ingrijpen op het elektro-optisch gedrag van TFEL-cellen. Enerzijds heeft de ingebruikname van een ALD-reactor ertoe geleid dat TFEL-structuren gefabriceerd kunnen worden waarvoor het verouderingsgedrag bepaald wordt door eigenschappen van de fosforlaag zelf, en niet door de beperkte kwaliteit van de isolatoren. Een ALD-groeiproces voor ZnS:Mn zal onderzocht worden dat resulteert in een betere stabiliteit tijdens langdurig aansturen.

Anderzijds zullen we nagaan in welke mate de wijziging van een TFEL-structuur naar een hybride EL-structuur, waarbij meerdere lagen gezeefdrukt worden, invloed heeft op de werking van een EL-cel. We zullen onderzoeken wat de invloed is van een ruwe dikke-

filmislator op de helderheid en de stabiliteit van de hybride EL-cel. Hierbij zullen we gebruik maken van ALD, waarmee perfect conforme dunne-filmlagen gegroeid kunnen worden op ruwe oppervlakken. Met dit onderzoek willen we een bijdrage leveren in de ontwikkeling van een performante EL-structuur, die uitsluitend met goedkope depositietechnieken gefabriceerd kan worden.

1.4 Overzicht van dit werk

Zoals de titel reeds vermeldde, werden tijdens dit doctoraat hybride elektroluminescente structuren met door ALD gegroeide dunne-filmlagen ontwikkeld en onderzocht. Met dit doel is een nieuw ALD-groeiproces voor de ZnS:Mn fosforlaag ontwikkeld en zijn volledige hybride EL-structuren gefabriceerd en gekarakteriseerd. Het volgende hoofdstuk geeft een overzicht van de technieken gebruikt om afzonderlijke lagen, lagenstructuren en complete EL-cellen te karakteriseren.

Aangezien de toepassing van ALD bij het groeien van de dunne-filmlagen een essentiële rol speelt in de werking van de door ons ontwikkelde hybride EL-structuur, wordt in hoofdstuk 3 ruim aandacht besteed aan het werkingsprincipe en de implementatie van de depositietechniek, en worden enkele voorbeelden gegeven van in dit labo onderzochte en gebruikte materialen.

Een eerste klemtoon ligt in de hoofdstukken 4 en 5, waar een groeiproces voor ZnS op basis van organometallische precursoren wordt bestudeerd. ZnS:Mn TFEL-cellen met op deze wijze gegroeide fosforlaag blijken een verbeterde lange-termijnstabiliteit te bezitten in vergelijking met TFEL-cellen gefabriceerd met het traditioneel gebruikte chloride ALD-groeiproces. Daarnaast is ook de groei van ZnO:Al transparante geleidende lagen onderzocht, en zijn diëlektrische reflectiefilters ontworpen met de materialen ZnS en Al₂O₃.

Het tweede zwaartepunt van dit werk is te vinden in hoofdstuk 6, waar deze ALD-gegroeide dunne-filmlagen gecombineerd worden met een dikke-filmislator. Relevante aspecten van deze hybride EL-structuur worden hierbij nader onderzocht.

In hoofdstuk 7 tenslotte worden alle besluiten gebundeld, en zijn tevens suggesties voor verder onderzoek gegeven.

1.5 Publicaties

Tijdens dit doctoraat werden de volgende artikels gepubliceerd in internationale tijdschriften of op wetenschappelijke conferenties:

- G. Stuyven, K. Neyts, P. De Visschere, B. Soenen, "The study of the low-field behavior of optically generated charges in thin-film electroluminescent devices", in *Proceedings of the 9th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, Bend (Oregon), November 1998, pp. 311-314. (Een uitgebreide versie is verschenen als artikel in *Journal of the SID*, vol. 10, no. 3, pp. 263-269, 2002.)
- G. Stuyven, K. Neyts, P. De Visschere, Y. Meuret, "Electro-optical characterization on the blue phosphor SrS:Cu", *19th International Display Research Conference (Eurodisplay 1999)*, Berlin (Germany), September 1999, pp. 151-154.
- G. Stuyven, K. Neyts, P. De Visschere, and D. Ovaere, "Observation of charge mobility in ZnS:Mn TFEL devices using triangular waveform driving with constant slope", in *Proceedings of the 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, Hamamatsu (Japan), December 2000, pp. 77-80.
- G. Stuyven, P. De Visschere, A. Hikavy, D. Wauters, K. Neyts, and A. Ivanoska, "Hybrid electroluminescent devices using screen printing and atomic layer deposition techniques", in *Proceedings of the 1st Emissive Displays and Lighting Conference*, San Diego (California), November 2001, pp. 111-114.
- G. Stuyven, P. De Visschere, A. Hikavy, K. Neyts, "Hybrid electroluminescent displays – application of atomic layer deposition", in *Proceedings of the 2nd Doctoral Symposium*, Gent (Belgium), December 2001.
- G. Stuyven, P. De Visschere, A. Hikavy, K. Neyts, "Atomic layer deposition of ZnS thin films based on diethyl zinc and

hydrogen sulfide", *Journal of Crystal Growth*, vol. 234, no. 4, pp. 690-698, 2002.

- G. Stuyven, P. De Visschere, K. Neyts, A. Hikavy, "Hybrid electroluminescent devices with atomic layer deposited thin films on a screen printed dielectric", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. 9, pp. 5702-5705, 2002.
- G. Stuyven, P. De Visschere, K. Neyts, A. Hikavy, "Role of hybrid EL roughness on the electrical behavior", in *Proceedings of the 11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, Gent (Belgium), September 2002, pp. 355-358.
- G. Stuyven, P. De Visschere, A. Hikavy, K. Neyts, "Thermal annealing of ZnS:Mn TFEL devices fabricated with an organic precursor-based ALD process", in *Proceedings of the 11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, Gent (Belgium), September 2002, pp. 359-362.
- G. Stuyven, A. Kitai, P. De Visschere, K. Neyts, "Characterization of the electro-optical behavior of $Zn_2Si_{0.5}Ge_{0.5}O_4:Mn$ thin-film electroluminescent devices", aanvaard voor publicatie in *Journal of Applied Physics*.

Hoofdstuk 2

Karakterisatietechnieken

De elektrische en optische werking van een dunne-film elektroluminescente cel wordt bepaald door de eigenschappen van een op zich eenvoudige MISIM-lagenstructuur, bestaande uit een fosfor omringd door twee isolatorlagen. Als gevolg hiervan kan het gedrag vaak vrij goed beschreven worden door een ideaal model, of door uitbreidingen hiervan. Toch wordt nog steeds uitgebreid aandacht besteed aan karakterisatie van de structuur en van de afzonderlijke lagen. Een reden hiervoor is dat de werking van TFEL-cellen – en dan vooral wanneer andere fosformaterialen dan ZnS:Mn onderzocht worden – vaak afwijkingen vertoont die niet onmiddellijk beschreven kunnen worden door deze modellen. Anderzijds is er een trend merkbaar naar alternatieve celstructuren om meer performante EL-cellen te bekomen, wat op zijn beurt een weerslag zal hebben op de werking.

Onderzoek naar efficiëntere fosformaterialen en EL-structuren wordt dan ook gedreven door de wisselwerking tussen fabricatie van lagen en structuren en evaluatie door elektro-optische en analytische karakterisatie. In dit hoofdstuk zullen een aantal in dit proefschrift gebruikte methoden beschreven worden om afzonderlijke lagen en lagenstructuren analytisch te karakteriseren, en om het elektro-optisch gedrag van volledige TFEL-structuren te onderzoeken. Daarnaast zal ook kort teruggekomen worden op de elektro-optische werking van EL-cellen, zoals dit meer uitgebreid besproken is in de doctoraatsproefschriften van Neyts [12], Corlatan [14] en Soenen [2].

2.1 Filmlagen en lagenstructuren

2.1.1 Diktemetingen

Bij de fabricatie van dunne-filmlagen kunnen diktemetingen een eerste indicatie geven over het welslagen van het depositieproces. Tevens kunnen deze metingen gebruikt worden om inzicht te verkrijgen in het groeimechanisme, door de invloed van de depositieparameters op de groeisnelheid na te gaan. Het bepalen van de dikte kan op een niet-destructieve manier gebeuren door het transmissiespectrum te meten. Dit experimenteel bepaalde spectrum wordt vervolgens gefit aan een gesimuleerd spectrum, dat bekomen wordt op basis van een theoretische modellering van transmissie en reflectie aan de grensvlakken tussen materialen met verschillende optische eigenschappen. Dit gebeurt praktisch door gebruik te maken van een programma, ontwikkeld door Ylilampi [15]. Hierin worden de transmissie en de reflectie van licht in een dunne-filmlaag (of lagenstructuur) gemodelleerd, veronderstellende dat deze materialen niet-magnetisch, isotroop, lineair, homogeen, niet-verstrooiend en weinig absorberend zijn. Het substraat wordt eveneens verliesloos verondersteld.

De optische eigenschappen van een (ideale) dunne-filmlaag kunnen beschreven worden op basis van drie parameters: brekingsindex n , uitdovingscoëfficiënt k en fysische dikte d . n en k vormen het reële en het imaginaire deel van de complexe brekingsindex N [16]:

$$N = c/v = n - ik \quad (2.1)$$

(met c de lichtsnelheid in vacuüm, en v de lichtsnelheid in de dunne-filmlaag). Voor verliesloze materialen is de absorptie en dus ook k gelijk aan nul. Met dit programma zijn we in staat om behalve d ook n en k te bepalen, waarbij zowel n als k golflengte-afhankelijk zijn. De brekingsindex n volgt uit de volgende benadering:

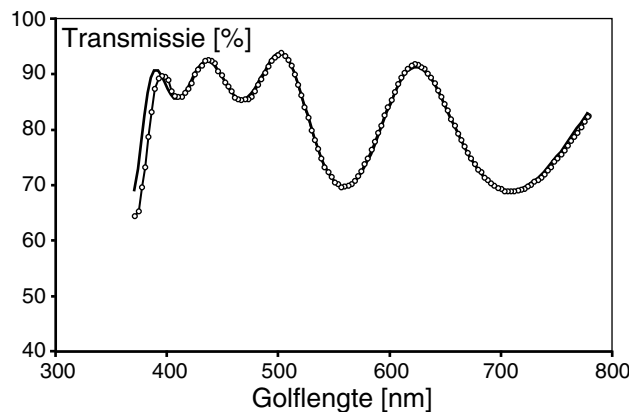
$$n(\lambda)^2 = 1 + \frac{A}{1 - (\lambda_r / \lambda)^2} \quad (2.2)$$

De resonantiegolflengte λ_r is een materiaalconstante en wordt naast de dikte d en de brekingsindex n (bij 580 nm) gebruikt als parameter

tijdens de fitprocedure. Voor veel materialen vertoont de uitdovingscoëfficiënt k echter een vrij complexe golflengte-afhankelijkheid, door het optreden van bijkomende verliesmechanismen. k wordt tijdens de fitprocedure benaderd door de volgende vergelijking:

$$k(\lambda) = k_0 + \frac{a}{\lambda} + \frac{b}{\lambda^2} + \dots \quad (2.3)$$

Het programma van Ylilammi kan ook toegepast worden op meerlagige structuren. Om het aantal gezochte parameters niet te groot te maken, is het dan aangewezen om de brekingsindex en de absorptie van de afzonderlijke lagen vooraf te bepalen. Als gevolg hiervan kan het aantal onbekenden tijdens de fitprocedure gereduceerd worden tot de diktes van de lagen in de meerlagige structuur. We zullen dit type van metingen systematisch toepassen bij het onderzoek van met ALD gegroeide dunne-filmlagen (zie hoofdstukken 3 en 4). Een voorbeeld is getoond in figuur 2.1. Het transmissiespectrum van een $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lagenstructuur op glas is gefit in het golflengtegebied tussen 370 tot 780 nm. n en λ_r van Al_2O_3 en ZnS waren vooraf bepaald. Er is geen absorptie in Al_2O_3 ; voor de uitdovingscoëfficiënt in ZnS is een golflengte-afhankelijkheid volgens λ^{-2} verondersteld.



Figuur 2.1: Transmissiespectrum voor een dunne-filmstructuur bestaande uit drie lagen: (glas/) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnS}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Het experimenteel gemeten spectrum is voorgesteld door open cirkels, de dikke volle lijn geeft het uit simulatie verkregen spectrum weer. De filmeigenschappen volgend uit de fitprocedure zijn te vinden in tabel 2.1.

De bovenstaande figuur toont een goede overeenkomst tussen experiment en simulatie, wat blijkt uit de kleine gemiddelde fout (0.63%). De foutmarges op de diktes van de lagen kunnen berekend worden, uitgaande van de foutgevoeligheid voor diktevariaties $\partial E/\partial d_j$ (met d_j = dikte van laag j , $j = 1, 2, 3$) (zie tabel 2.1). Deze methode leidt evenwel bijna steeds tot een overschatting van de fout [15].

Laag	Materiaal	d [nm]	n (580 nm)	λ_r [nm]	k ($\sim \lambda^{-2}$)	Δd [nm]
1	Al ₂ O ₃	199	1.64	90	0	± 3.6
2	ZnS	402	2.34	200	0.00029	± 2.7
3	Al ₂ O ₃	192	1.64	90	0	± 12.3
S	glas	1.1 mm	1.52			

Tabel 2.1: Filmeigenschappen (dikte d , brekingsindex n (bij 580 nm), resonantiegolflengte λ_r , uitdovingscoëfficiënt k en foutmarge Δd) van de lagenstructuur in figuur 2.1.

De nauwkeurigheid bij het bepalen van de dikte is meestal vrij hoog met deze methode. Toch valt uit tabel 2.1 af te leiden dat de foutmarge sterk afhankelijk is van de materialen in de onderzochte lagenstructuur, en meer bepaald van de verschillen in brekingsindex tussen aangrenzende lagen. De relatief grote foutmarge op laag 3 (Al₂O₃) is dan ook voornamelijk te wijten aan het beperkte verschil in brekingsindex tussen Al₂O₃ en het onderliggende glassubstraat. Daarnaast kan de nauwkeurigheid van de methode nadelig beïnvloed worden door het optreden van verstrooiing in de dunnefilmlaag of aan het filmoppervlak, ten gevolge van korrelgrenzen en oppervlakteruwheid door de polykristalliniteit van de dunnefilmlaag. Een beperkte verstrooiing kan bij de fitprocedure in rekening gebracht worden als een toename van de absorptie; een te sterke verstrooiing zal het interferentiepatroon echter zodanig beïnvloeden, vooral bij korte golflengtes, dat een goede fit niet langer mogelijk is.

Wanneer men de dikte wenst te bepalen van lagen die sterk absorberend zijn, of lagen die gefabriceerd zijn op niet-transparante substraten, is men aangewezen op andere meetmethoden. Voor gezeefdrukte lagen, met een typische dikte van enkele tientallen μm ,

kan men een ruwe schatting van de dikte bekomen door de stap (= hoogteverschil) optredende aan de rand van de filmlaag te meten. Voor dunne-filmlagen is de meetgevoeligheid met deze methode echter te laag; bij meerlagige structuren kan hiermee enkel de totale dikte bepaald worden. In dergelijke gevallen kan men een idee krijgen van de dikte door met een scanning-elektronmicroscop de dwarsdoorsnede van de lagenstructuur te bekijken (zie 2.1.2).

2.1.2 Optische en analytische karakterisatie

Microscopen worden gebruikt om kleine details van voorwerpen te onderscheiden. De mate waarin dit mogelijk is, wordt de *resolutie* of het *scheidend vermogen* van de microscoop genoemd. De resolutie hangt af van de kwaliteit van het focuserend systeem, maar er is ook een fysische bovenlimiet die opgelegd wordt door de manier waarop het beeld gevormd wordt. Indien dit gebeurt met licht in het zichtbaar gebied, zoals bij een conventionele optische lichtmicroscop, dan is het onmogelijk om details kleiner dan de (orde van de) golflengte van het licht te onderscheiden. De resolutie is dus beperkt tot ongeveer 300 nm. Gebruikt men daarentegen een elektronenmicroscop, dan zijn veel kleinere details waarneembaar (orde nm), omdat de fysische limiet nu afhangt van de diffractie tussen elektronen.

Andere belangrijke eigenschappen die de beeldvorming van een microscoop bepalen, zijn:

- Het *diepteveld*. Deze parameter duidt de afstand boven en onder het object aan waarbinnen nog een aanvaardbare focus optreedt.
- Het *contrast*.
- De *helderheid*.

Het is evenwel niet mogelijk al deze eigenschappen tegelijk te optimaliseren: een hogere resolutie of helderheid geeft gewoonlijk aanleiding tot een lager contrast en een kleiner diepteveld. Bijgevolg dient men een compromis te maken, in functie van de kenmerken van het onderzochte voorwerp die men wenst te benadrukken.

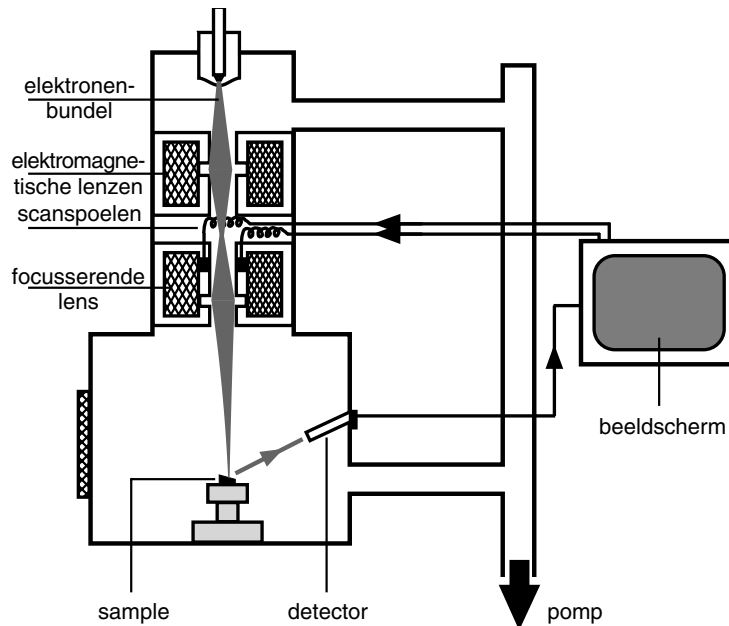
Bij **optische lichtmicroscopie** worden voorwerpen bestudeerd door een deel van het voorwerp te bestralen met een lichtbron en door middel van een optisch lenzensysteem te focuseren op het oppervlak. De belichting kan zowel in transmissie als in reflectie gebeuren. Voor ons was enkel de tweede optie interessant. De in ons labo beschikbare microscoop werd tijdens dit doctoraat voor twee toepassingen gebruikt (hoofdstuk 6):

- Bestuderen van de (uniformiteit van de) lichtemissie over het oppervlak van hybride EL-cellen. In dit geval was geen extra belichting nodig.
- Vaststellen van hoogteverschillen op het hybride EL-celoppervlak. Dit kan gerealiseerd worden door een Nomarski polarisatiefilter in het optisch pad van de microscoop te brengen. De beeldvorming steunt hierbij op differentiële interferentie: het objectoppervlak wordt belicht met twee loodrecht gepolariseerde lichtgolven, die na reflectie op naburige plaatsen op het oppervlak weer recombineren. Hoogteverschillen geven aanleiding tot een verschil in optische weglengte van de lichtgolven, wat resulteert in een kleurvariatie in het gevormde beeld. Deze meettechniek wordt ook **differentiële-interferentie contrastmicroscopie** genoemd.

Elektronenmicroscopen maken gebruik van hoog-energetische elektronen om een beeld te vormen van het filmoppervlak. Tijdens dit doctoraat werd veelvuldig gebruikt gemaakt van **scanning-elektronmicroscopie** ('scanning electron microscopy', SEM). Het werkingsprincipe van een SEM is vergelijkbaar met de beeldvorming op een CRT-beeldschermen:

- Door het opwarmen van een filament bovenaan de microscoop wordt een bundel elektronen uitgestraald, die door middel van elektromagnetische lenzen en aperturen versneld en gefocuseerd wordt op het filmoppervlak.
- Bij botsing van deze elektronenbundel met het filmoppervlak worden secundaire elektronen gegenereerd uit de toplaag, die vervolgens gecollecteerd worden door een detector.

- Door nu het filmoppervlak systematisch af te scannen is het mogelijk om topologische kenmerken van het oppervlak te visualiseren: figuur 2.2.



Figuur 2.2: Schematische voorstelling van een scanning-elektronmicroscop (SEM).

Andere analysetechnieken, die tijdens dit doctoraat sporadisch werden toegepast, zijn atomaire-krachtmicroscopie ('atomic force microscopy', AFM) en x-stralendiffractie ('x-ray diffraction', XRD). We geven een korte beschrijving.

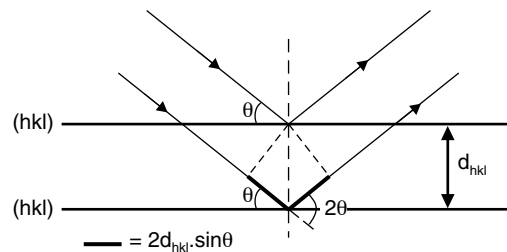
Atomaire-krachtmicroscopie (AFM) is een driedimensionele beeldvormingstechniek waarbij gebruik gemaakt wordt van een probe om het filmoppervlak af te scannen. Wanneer de tip van de probe in de nabijheid van het oppervlak komt, ondervindt deze een afstotingskracht (contact mode) of aantrekkingskracht (non-contact mode) resulterende in een op- of neerwaartse beweging. Door deze verticale beweging te registreren, kunnen we een beeld verkrijgen van de morfologie van het oppervlak, met een resolutie die in principe zo hoog kan zijn dat individuele atomen onderscheiden kunnen worden. Het

grote voordeel van deze analysetechniek is dat hoogteverschillen kwantitatief gemeten kunnen worden.

X-stralendiffractie (XRD) tenslotte wordt gebruikt om de kristalliniteit van materialen (poeders of dunne-filmlagen) te bepalen. Bij deze techniek valt x-straling in op het oppervlak van het te onderzoeken materiaal en wordt de intensiteit van het gereflecteerde licht gemeten in functie van de detectorhoek 2θ . De techniek steunt op de wet van Bragg, die de voorwaarde geeft voor constructieve interferentie tussen lichtstralen gereflecteerd op kristalvlakken van hetzelfde type in het kristalrooster (figuur 2.3):

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (2.4)$$

met d_{hkl} de afstand tussen twee vlakken in het kristalrooster, θ en λ de invalshoek en de golflengte van de röntgenstraling, en n de orde van diffractie. Bijgevolg levert XRD informatie op over het kristalrooster en de kristalliniteit van het onderzochte materiaal.



Figuur 2.3: Bragg reflectie in een kristal.

2.1.3 Elektrische karakterisatie

Isolatoren

De belangrijkste parameters die de diëlektrische eigenschappen van een isolatorlaag beschrijven, zijn: de permittiviteit ϵ_r , de verliesfactor $tg\delta$ en de doorslagveldsterkte E_{bd} (zie ook 6.1.1).

Het bepalen van ϵ_r en $tg\delta$ gebeurt door een AC spanning aan te leggen en de resulterende stroom te meten. Indien we de isolatorlaag voorstellen door een ideale verliesloze capaciteit in parallel met een

weerstand (figuur 2.4(a)), dan kunnen we de stroom op basis van dit equivalent circuit opsplitsen in een capacitieve en een conductieve component (figuur 2.4(b)):

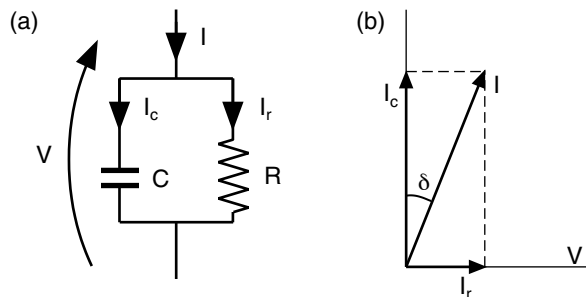
$$I_c = 2\pi f \cdot VC \quad (2.5)$$

$$I_r = V/R \quad (2.6)$$

ϵ_r en $\text{tg}\delta$ kunnen dan afgeleid worden uit de volgende twee vergelijkingen:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \cdot S}{d} \quad (2.7)$$

$$\text{tg}\delta = \frac{I_r}{I_c} = \frac{1}{2\pi f \cdot CR} \quad (2.8)$$



Figuur 2.4: (a) Equivalent circuit van een capaciteit. (b) Spanning-stroom verband.

De doorslagveldsterkte E_{bd} van een isolatorlaag kunnen we meten door gedurende een korte tijd een DC spanning aan te leggen over de laag. De waarde van E_{bd} kan vervolgens afgeleid worden uit de spanning waarbij doorslag optreedt, of strenger, de spanning waarvoor de resulterende lekstroom groter is dan een bepaalde waarde, typisch $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Geleiders

De resisitiviteit van een geleidende laag kan op eenvoudige wijze bepaald worden door de vierkantsweerstand te meten, op voorwaarde dat de dikte van de laag gekend is:

$$R [\Omega \cdot \text{cm}] = R_{sq} \cdot d \quad (2.9)$$

2.2 Elektroluminescente structuren

In dit werk zijn de resultaten verwerkt van onderzoek zowel gericht op de verbetering van de lange-termijnstabiliteit van de best gekende en efficiëntste fosfor ZnS:Mn (hoofdstuk 5), als op de ontwikkeling van een alternatieve ‘hybride’ EL-structuur, die inherent leidt tot een hogere performantie (helderheid, efficiëntie) in vergelijking met de traditionele TFEL-structuur (hoofdstuk 6). Karakterisatie van EL-testcellen door het uitvoeren van elektro-optische metingen is een zeer gevoelige methode om inzicht te verwerven in de elektrische en fysische processen die aanleiding geven tot lichtemissie. Aangezien het elektro-optisch gedrag van EL-cellen voordien reeds gedetailleerd beschreven is in [12], [14] en [2], zullen we ons hier beperken tot een overzicht van de belangrijkste kenmerken, gevolgd door een bespreking van de in dit werk toegepaste meettechnieken.

2.2.1 Elektrische werking

Definities

Bij de beschrijving van de elektrische werking worden een aantal veronderstellingen gemaakt:

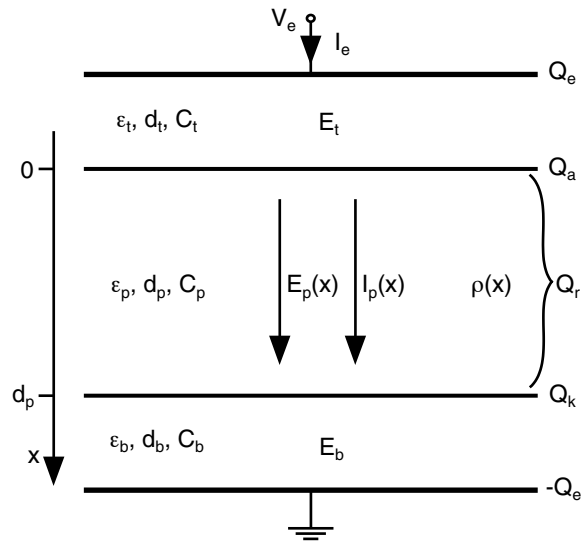
- *Eéndimensionaliteit van de structuur.* Hoewel eveneens EL-cellen gefabriceerd en onderzocht zijn waarvoor het elektrisch gedrag niet langer beschreven kan worden als puur ééndimensioneel (1-D), is het nuttig om uit te gaan van de best bestudeerde situatie waarbij de EL-cel kan voorgesteld worden als een perfect uniforme lagenstructuur. Meerdimensionale effecten, door het optreden van diktevariaties of door ruwheid van één van de lagen, kunnen dan behandeld worden als afwijkingen of uitbreidingen op de 1-D beschrijving. Ook randeffecten door de eindige celoppervlakte worden buiten beschouwing gelaten.
- *Hoog-veld dunne-film EL.* Een tweede beperking bestaat erin dat de elektrische werking beschreven zal worden uitgaande van de typische TFEL-structuur, bestaande uit een dunne fosforlaag aan weerszijden omgeven door een isolatorlaag. De werking

steunt op het feit dat elektronen onder invloed van een hoog elektrisch veld heen en weer bewegen tussen de fosfor/isolator grensvlakken en hierbij de activatorcentra in de fosforlaag exciteren.

- *Ideale isolatoren.* De isolatorlagen voeren geen stroom en bevatten geen ruimtelading.
- *Externe contacten.* Elektrische aansturing van de EL-cel gebeurt via de externe contacten. We veronderstellen dat het volledige celoppervlak op dezelfde potentiaal staat, wat neerkomt op een voldoende hoge geleidbaarheid van de contacten.
- *Spanningsreferentie.* De spanning is gedefinieerd als het potentiaalverschil tussen het top- en ondercontact. Voor de traditionele TFEL-structuur betekent dit dat een positieve spanning correspondeert met een positief gepolariseerd Al contact (Al+). Wanneer een negatieve spanning wordt aangelegd, is het Al contact negatief gepolariseerd (Al- of ITO+). Voor de hybride EL-structuur, besproken in hoofdstuk 6, is het ZnO:Al transparante topcontact tijdens een positieve spanning positief gepolariseerd.

De typische structuur van een TFEL-cel, zoals schematisch weergegeven in figuur 2.5, bestaat uit een onderste isolator (*b*, 'bottom') met dikte d_b en permittiviteit ϵ_b , een fosforlaag (*p*, 'phosphor') (d_p , ϵ_p) en een tweede isolator (*t*, 'top') (d_t , ϵ_t). Voor elke laag kunnen we een capaciteit per oppervlakte-eenheid (OE) definiëren: $C_j = \epsilon_j \epsilon_0 / d_j$ ($j = b, p, t$) [nF/cm²]. Als gevolg van de uitwendig aangelegde spanning V_e is er een elektrisch veld $E_p(x)$ [MV/cm] aanwezig in de fosforlaag, gericht volgens de *x*-as. Een stroom $I_p(x)$ [mA/cm²] loopt doorheen de fosforlaag; de isolatoren worden stroomloos verondersteld. Q_e [μC/cm²] is de lading aanwezig op de externe contacten. Q_k en Q_a [μC/cm²] zijn de oppervlakteladingen op het (voor $V_e > 0$) kathodisch en anodisch fosfor/isolator grensvlak. In de fosforlaag zijn ladingen aanwezig met een dichtheid $\rho(x)$ [μC/cm³]. De totale ruimtelading Q_r [μC/cm²] in de fosforlaag is dan:

$$Q_r = \int_0^{d_p} \rho(x) dx \quad (2.10)$$

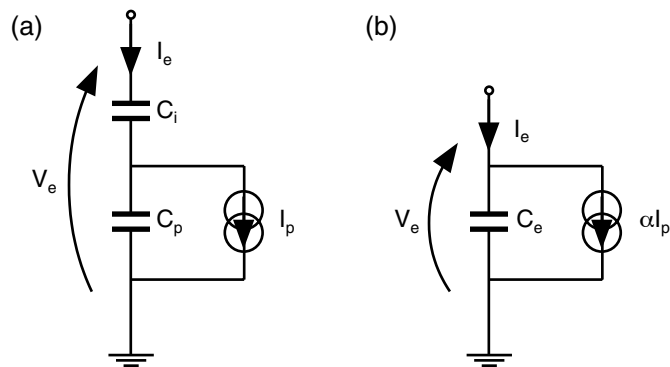


Figuur 2.5: 1-D structuur van een TFEL-cel, met aanduiding van de verschillende grootheden.

Voor het vervolg van deze beschrijving beschouwen we de beide isolatoren samen:

$$C_i = \frac{C_b C_t}{C_b + C_t} \quad (2.11)$$

wat leidt tot een eenvoudig elektrisch circuitequivalent voor een EL-cel: figuur 2.6(a).



Figuur 2.6: (a) Elektrisch circuitequivalent van een EL-cel. (b) Norton equivalent schema.

De totale capaciteit C_e volgt uit:

$$C_e = \frac{C_i C_p}{C_i + C_p} \quad (2.12)$$

en de spanningsdeelfactor α , die een maat is voor de fractie van de uitwendig aangelegde spanning die over de fosforlaag staat, is:

$$\alpha = \frac{C_i}{C_i + C_p} \quad (2.13)$$

Het Norton equivalent schema is gegeven in figuur 2.6(b).

Ideaal model

In het ideaal model wordt verondersteld dat er geen ruimtelading aanwezig is in de fosforlaag ($Q_r = 0$). Dit impliceert dat het elektrisch veld E_p homogeen is in de fosforlaag en dat de oppervlakteladingen aan de fosfor/isolator grensvlakken gelijk zijn: $Q_a = -Q_k$. Verder wordt de stroom I_p doorheen de fosforlaag benaderd door te stellen dat er geen stroom loopt zolang het elektrisch veld kleiner is dan het drempelveld E_d voor tunneling. Eens E_d bereikt wordt, treedt tunneling op vanaf het kathodisch grensvlak en blijft het elektrisch veld geklemd op de drempelwaarde:

$$\begin{cases} I_p = 0 & \text{voor } E_k = E_p < E_d \\ I_p \geq 0 & \text{zodra } E_k = E_d \end{cases} \quad (2.14)$$

Tevens wordt verondersteld dat het drempelveld identiek is voor beide grensvlakken.

Uit figuur 2.5 en op basis van de wet van Gauss volgt dan voor het elektrisch veld in de fosforlaag:

$$E_p = \frac{Q_e - Q_k}{\epsilon_p \epsilon_0} \quad (2.15)$$

en door integratie vinden we:

$$V_e = \frac{Q_e}{C_e} - \frac{Q_k}{C_p} \quad (2.16)$$

Tevens volgt uit de wet van behoud van lading dat

$$I_p = \frac{dQ_k}{dt} \quad \text{en} \quad I_e = \frac{dQ_e}{dt} \quad (2.17) - (2.18)$$

Uit vergelijkingen (2.15) en (2.16) kunnen we het verband afleiden tussen E_p , V_e en Q_k :

$$E_p = \frac{\alpha}{d_p} V_e - \frac{1-\alpha}{\epsilon_p \epsilon_0} Q_k \quad (2.19)$$

Het veld in de fosforlaag wordt dus bepaald door de uitwendig aangelegde spanning en de lading aan de fosfor/isolator grensvlakken.

In de praktijk zijn enkel de uitwendige elektrische grootheden V_e , Q_e en I_e rechtstreeks meetbaar. De lading aan de grensvlakken Q_k en de stroom doorheen de fosforlaag I_p kunnen evenwel afgeleid worden uit de volgende twee vergelijkingen:

$$Q_e = C_e V_e + \alpha Q_k \quad (2.20)$$

$$I_e = C_e \frac{dV_e}{dt} + \alpha I_p \quad (2.21)$$

waarna E_p kan bepaald worden uit (2.19). We zien dat de uitwendig gemeten lading Q_e en stroom I_e bestaan uit de superpositie van een capacatieve component en een conductieve component.

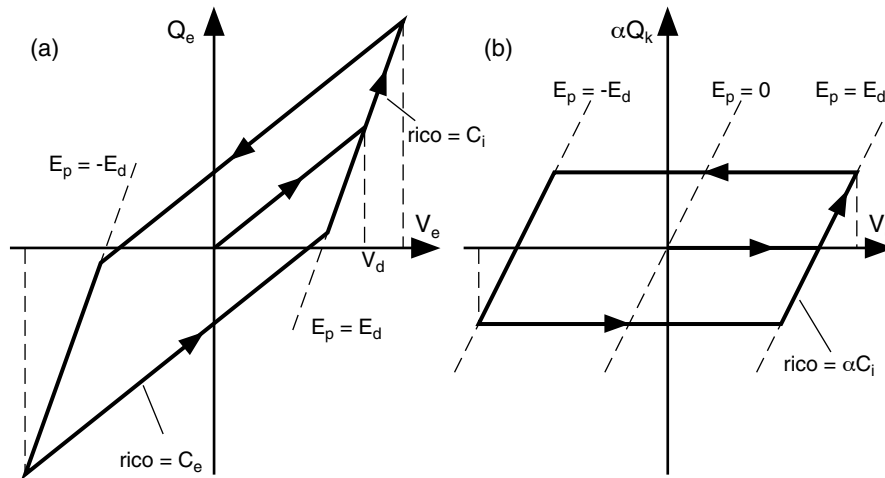
Het verband tussen Q_e en V_e (vergelijking (2.20)) kan uitgezet worden in een Q_e - V_e karakteristiek: figuur 2.7(a). Beneden de drempel treedt geen geleiding op en gedraagt de TFEL-cel zich als een ideale capaciteit; de helling van de Q_e - V_e karakteristiek is gelijk aan C_e . Zodra het drempelveld E_d in de fosforlaag bereikt wordt, treedt ladingsoverdracht op en blijft het veld geklemd op de drempelwaarde. De fosforlaag gedraagt zich incrementeel kortgesloten en er geldt dat

$$\Delta Q_e (= \Delta Q_k) = C_i \Delta V_e \quad (2.22)$$

Bijgevolg verloopt de Q_e - V_e karakteristiek volgens een rechte lijn van constant veld, met helling C_i .

Door de capacatieve bijdrage $C_e V_e$ van Q_e af te trekken, bekomen we een αQ_k - V_e karakteristiek (vergelijking (2.20)), zoals weergegeven

in figuur 2.7(b). Deze bewerking kan reeds tijdens de meting gebeuren door gebruik te maken van een brugopstelling (zie 2.2.3).



Figuur 2.7: Verband tussen (a) Q_e en V_e en (b) αQ_k en V_e , volgens het ideaal model (rico = richtingscoëfficiënt).

Model met ruimtelading

In de praktijk blijkt het elektrisch gedrag van TFEL-cellen meestal afwijkingen te vertonen ten opzichte van het ideaal model, wat deels verklaard kan worden door de aanwezigheid van positieve ruimtelading in de fosforlaag. Voor het ontstaan van ruimtelading tijdens aansturing worden twee mogelijke processen vooropgesteld [17,18] (zie ook figuur 1.2):

- Overgedragen elektronen kunnen door het hoge veld zodanig versneld worden dat ze elektron-holteparen kunnen creëren, waarna de holten worden ingevangen door vangstcentra diep in de verboden zone.
- Donoren in de fosforlaag kunnen ook direct geïoniseerd worden door het hoge veld, of geëxciteerd door hoog-energetische elektronen.

Ruimteladingen kunnen na opbouw ook weer geleidelijk afgebroken worden, hetzij door recombinatie met een elektron, hetzij door spontane emissie van de holte in de valentieband. De typische tijds-

constante voor afbraak bepaalt of de ruimtelading statisch dan wel eerder dynamisch is.

Door de aanwezigheid van ruimtelading is het elektrisch veld niet langer homogeen in de fosforlaag. Een belangrijke uitbreiding van het ideaal model bestaat dan ook in het in rekening brengen van deze ruimtelading. De voordien gebruikte definities voor de elektrische grootheden blijven behouden. Er geldt nu evenwel dat $Q_r > 0$, waardoor de oppervlaktelading aan de grensvlakken aan de volgende vergelijking voldoet:

$$Q_a + Q_k + Q_r = 0 \quad (2.23)$$

De waarde van het elektrisch veld $E_p(x)$ in de fosforlaag is nu dus plaatsafhankelijk. Men kan berekenen:

$$E_p(x) = \frac{\alpha}{d_p} V_e - \frac{1-\alpha}{\epsilon_p \epsilon_0} Q_k + \frac{\alpha}{\epsilon_p \epsilon_0} \int_0^{d_p} \frac{x}{d_p} \rho(x) dx - \frac{1}{\epsilon_p \epsilon_0} \int_x^{d_p} \rho(x') dx' \quad (2.24)$$

Door metingen kunnen we evenwel enkel het gemiddelde veld E_p in de fosforlaag bepalen:

$$E_p = \frac{1}{d_p} \int_0^{d_p} E_p(x) dx \quad (2.25)$$

Indien we lading Q_p als volgt definiëren:

$$Q_p = Q_k + \int_0^{d_p} \rho(x) \frac{x}{d_p} dx \quad (2.26)$$

dan kunnen we Q_p interpreteren als de oppervlaktelading die op het kathodisch fosfor/isolator grensvlak geplaatst moet worden om hetzelfde effect te hebben op Q_e als de totale lading aanwezig in de fosforlaag. Q_p kan dus als de polarisatielading van de fosforlaag gezien worden. Dit levert ons de volgende uitbreiding op voor vergelijking (2.20), in het geval van ruimtelading:

$$Q_e = C_e V_e + \alpha Q_p \quad (2.27)$$

Analoog kunnen we de volgende uitbreiding maken voor vergelijking (2.19):

$$E_p = \frac{\alpha}{d_p} V_e - \frac{1-\alpha}{\epsilon_p \epsilon_0} Q_p \quad (2.28)$$

Indien opbouw en afbraak van ruimtelading optreedt, is de stroom $I_p(x)$ doorheen de fosforlaag eveneens plaatsafhankelijk. Vergelijking (2.21) blijft evenwel nog steeds geldig, waarbij I_p nu de gemiddelde stroom in de fosforlaag voorstelt:

$$I_p = \frac{1}{d_p} \int_0^{d_p} I_p(x) dx \quad (2.29)$$

$$I_e = C_e \frac{dV_e}{dt} + \alpha I_p \quad (2.30)$$

Bij elektrische metingen kunnen enkel V_e , Q_e en I_e rechtstreeks gemeten worden. De polarisatielading Q_p , het gemiddelde veld E_p en de gemiddelde stroom I_p kunnen evenwel afgeleid worden op basis van de vergelijkingen (2.27), (2.28) en (2.30). Een overzicht van de gebruikte meettechnieken is gegeven in 2.2.4.

Verdere uitbreidingen

Afgezien van de aanwezigheid van ruimtelading in de fosforlaag, kunnen nog andere fysische processen bijkomende afwijkingen veroorzaken van het elektrisch gedrag ten opzichte van het ideaal model. Processen, die nog steeds beschreven kunnen worden door het ruimteladingsmodel, zijn:

- *Ondiepe toestanden aan de grensvlakken.* Vooral de eigenschappen van de fosfor/isolator grensvlakken hebben een kritische invloed op het elektrisch gedrag. De aanwezigheid van ondiepe grensvlaktoestanden heeft tot gevolg dat reeds bij laag elektrisch veld een significante hoeveelheid lading wordt overgedragen in de fosforlaag. Tevens kunnen verschillen tussen de grensvlakken resulteren in een verschillend drempelveld voor tunneling voor beide polariteiten.
- *Recombinatie* van elektronen met positieve ruimtelading bij laag veld. Voor sommige fosformaterialen (bv. SrS:Ce, SrS:Cu) is dit het dominante mechanisme voor lichtemissie.

- *Verliezen* in de isolatorlagen, lekstroom doorheen één van of allebei de isolatoren,...

2.2.2 Optische werking

De efficiëntie van een EL-cel wordt bepaald door de mate waarin elektrisch toegevoerde energie wordt omgezet in licht. We definiëren de elektro-optische efficiëntie η_{tot} van een EL-cel als de verhouding van het aantal fotonen dat uitgekoppeld wordt uit de structuur, ten opzichte van het aantal elektronen doorheen de fosforlaag.

De maximaal haalbare efficiëntie η_{max} wordt bepaald door de verhouding van de energie van het uitgezonden foton tot de energie nodig om een activatorcentrum te exciteren. Aangezien het mechanisme voor lichtemissie verder nog kan opgesplitst worden in (achtereenvolgens) excitatie van activatorcentra, stralend verval en tenslotte uitkoppeling, kunnen we η_{tot} voorstellen als het product van vier deelefficiënties:

$$\eta_{tot} = \eta_{max} \cdot \eta_{exc} \cdot \eta_{str} \cdot \eta_{uit} \quad (2.31)$$

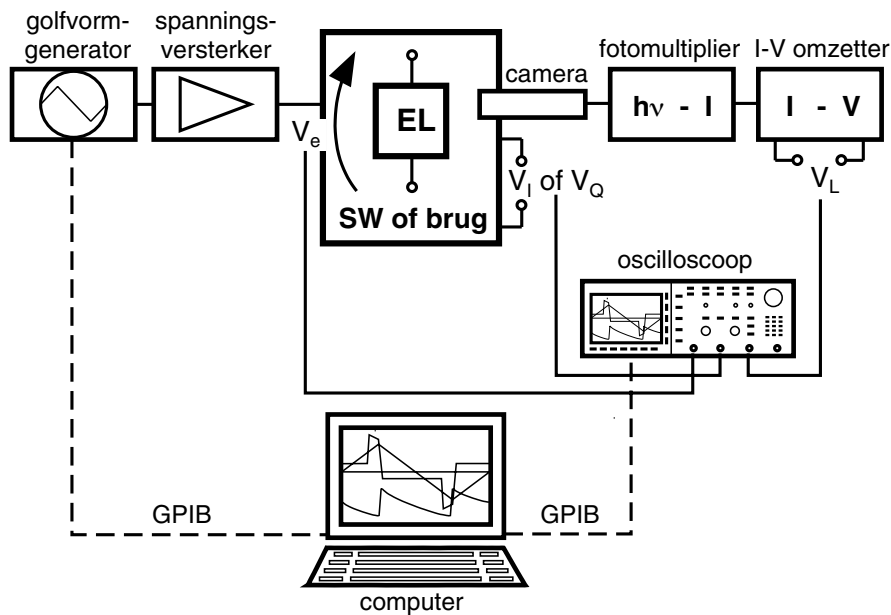
We beperken ons hier tot een kwalitatieve beschrijving van deze deelefficiënties [13]:

- De excitatie-efficiëntie η_{exc} . Dit is de verhouding van het aantal activatorcentra dat geëxciteerd wordt door één elektron tot het maximaal aantal dat geëxciteerd kan worden. De waarde van η_{exc} is sterk afhankelijk van de energiedistributie van de overgedragen elektronen. De aanwezigheid van ruimtelading in de fosforlaag en ondiepe niveaus aan de grensvlakken resulteert bijgevolg in een afname van η_{exc} .
- De stralingsefficiëntie η_{str} . Dit geeft de kans weer dat een geëxciteerd activatorcentrum stralend (i.e. met emissie van een foton) naar de grondtoestand terugkeert. Een geëxciteerd activatorcentrum kan ook op niet-stralende wijze zijn energie verliezen. Het belang van deze niet-stralende processen neemt meestal toe met de concentratie aan activatorcentra in de fosforlaag.

- De uitkoppelingsefficiëntie η_{uit} . Dit is de fractie van de geëmitteerde fotonen die de buitenwereld bereikt, dus niet door interne reflectie gevangen blijft in de lagen van de EL-structuur. Voor een perfect vlakke dunne-filmstructuur is de uitkoppeling beperkt: typisch 10% (indien totale reflectie optreedt aan het Al contact).

2.2.3 Meetopstelling

Tijdens elektro-optische karakterisatie wordt de EL-cel aangestuurd door een spanningsgolfvorm aan te leggen afkomstig van een golfvormgenerator (*Tektronix AFG 5501*) en versterkt door een hoogspanningsversterker (*Trek 50/750*). De hiermee corresponderende stroom- (of ladings-) en lichtsignalen worden door de meetopstelling omgezet in spanningssignalen, die geregistreerd kunnen worden door een oscilloscoop (*Tektronix TDS 540A*). Met behulp van programma's geschreven in LabVIEW wordt de meting gestuurd en worden de meetresultaten ingelezen en verwerkt. De meetopstelling is schematisch weergegeven in figuur 2.8.



Figuur 2.8: Schematische voorstelling van de meetopstelling.

De te meten stroom (lading) wordt omgezet naar een spannings-signaal door de EL-cel in serie te plaatsen met een referentie-element (Sawyer-Tower opstelling), of door de EL-cel in een brugopstelling te plaatsen. Het door de EL-cel geëmitteerde licht wordt opgevangen door een camera en dan omgezet in een spanningssignaal door middel van een fotomultiplier ($h\nu \rightarrow I$) en een stroom-spanning omzetter ($I \rightarrow V$).

Sawyer-Tower opstelling

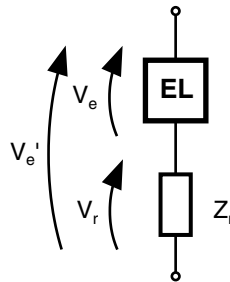
Bij de Sawyer-Tower opstelling wordt een weerstand of een capaciteit in serie met de EL-cel geplaatst (figuur 2.9). De spanning over dit referentie-element is dan een maat voor de stroom I_e ($Z_r = R_r$),

$$I_e = \frac{V_r}{R_r} \quad (2.35)$$

of voor de lading Q_e ($Z_r = C_r$),

$$Q_e = C_r V_r + \text{cte} \quad (2.36)$$

Q_e is slechts op een constante na bepaald, aangezien de ladingssituatie vóór meting niet gekend is.



Figuur 2.9: Sawyer-Tower opstelling.

Brugopstelling

Met de voorgaande opstelling kunnen V_e , Q_e en I_e gemeten worden en moeten Q_p , E_p en I_p berekend worden uit vergelijkingen (2.27), (2.28) en (2.30). Door daarentegen gebruik te maken van een brugopstelling is het mogelijk om vooraf elektrisch te compenseren voor de capacatieve bijdrage van de EL-cel tot Q_e en I_e , waardoor Q_p en I_p recht-

streeks gemeten kunnen worden [19]. De brugopstelling is schematisch weergegeven in figuur 2.10.

De EL-cel wordt in één van de takken in serie met een regelbare referentie-impedantie Z_r geplaatst. De andere tak bevat, behalve impedantie Z_r' , een aantal regelcomponenten waarmee de brug afgeregeld kan worden. De brug wordt in evenwicht gebracht door bij een aangelegde spanning V_e die veel kleiner is dan de drempelspanning V_d van de EL-cel, de regelcomponenten C_e' , R_p' en R_s' zodanig in te stellen dat het brugsignaal V_b minimaal wordt.

$$Z_r = aZ_r' \Rightarrow \begin{cases} C_e = C_e'/a \\ R_p = aR_p' \\ R_s = aR_s' \end{cases} \quad (2.37)$$

De parameter a drukt de verhouding uit tussen de referentie-impedanties Z_r en Z_r' . C_e' is een maat voor de capaciteit van de EL-cel indien deze een ideaal capacitief gedrag zou vertonen beneden de drempelspanning. De parallelweerstand R_p' drukt uit dat de meeste EL-cellen niet perfect verliesloos zijn: vaak is er een zekere parallelgeleiding aanwezig in één of meerdere lagen van de EL-structuur. Eventueel dient ook een (beperkte) resistiviteit van de contacten in rekening gebracht te worden door de serieweerstand R_s' .

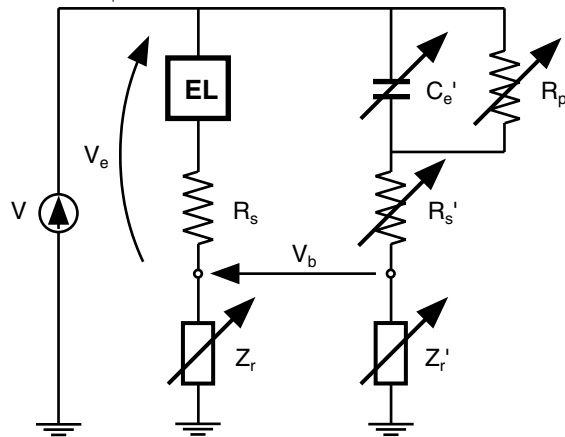
Indien de brug beneden de drempelspanning in evenwicht gebracht kan worden, geldt dat de brugspanning V_b bij een aanstuurspanning hoger dan de drempelspanning evenredig is met de stroom I_p doorheen de fosforlaag ($Z_r = R_r$),

$$I_p = \frac{V_b}{\alpha R_r} \quad (2.38)$$

of met de lading Q_p ($Z_r = C_r$),

$$Q_p = \frac{C_r V_b}{\alpha} + \text{cte} \quad (2.39)$$

Q_p is opnieuw slechts op een constante na bepaald.



Figuur 2.10: Brugopstelling.

Hoewel de brugopstelling als voordeel heeft dat Q_p en I_p rechtstreeks gemeten kunnen worden, volgde reeds uit de beschrijving van de meetprocedure dat deze methode niet toepasbaar is – of resulteert in moeilijk te interpreteren metingen – indien de EL-cel zich beneden de drempelspanning minder ‘ideaal’ gedraagt, i.e. wanneer het elektrisch gedrag niet puur capacitief is beneden de drempel en de compensatie van de aanwezige conductieve fenomenen niet eenduidig is. In dat geval is men genoodzaakt om opnieuw over te gaan naar de eenvoudigere Sawyer-Tower opstelling.

2.2.4 Meettechnieken

Door elektro-optische karakterisatie kunnen V_e , Q_e , I_e ⁴ en de luminantie L gemeten en E_p , Q_p en I_p bepaald worden. Deze informatie kan op verschillende, vaak complementaire manieren weergegeven worden.

L - V en ΔQ - V metingen

Belangrijke parameters die de kwaliteit van een EL-beeldscherm beschrijven, zijn de helderheid en de efficiëntie. Deze eigenschappen kunnen bepaald worden door de luminantie L en de overgedragen

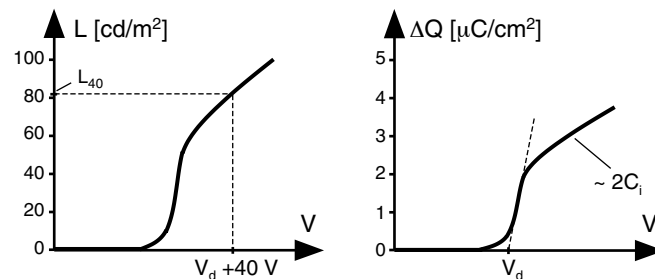
⁴ V_e , Q_e en I_e worden vanaf nu V , Q en I genoemd.

lading ΔQ uit te zetten in functie van de aangelegde spanning: figuur 2.11. Uit deze karakteristieken kunnen we de drempelspanning V_d , de luminantie L_{40} en de efficiëntie η_{40} bepalen:

- V_d wordt typisch gedefinieerd als de spanning waarvoor een helderheid van 1 cd/m^2 bereikt wordt [20]. Tijdens dit doctoraat werden geen absolute luminantiemetingen uitgevoerd, zodat V_d bepaald werd als het snijpunt van de rechte door het steilste punt van de ΔQ - V karakteristiek met de abscis (figuur 2.11, rechts).
- L_{40} is de luminantie gemeten bij een spanningsamplitude 40 V boven V_d . Het belang van deze amplitude vindt zijn oorsprong in het feit dat de modulatiespanning bij passieve-matrix aansturing van EL-beeldschermen typisch 40 V bedraagt, waarbij de 'aan'-spanning $V_{aan} = V_d + 40 \text{ V}$.
- Analoog is ook de efficiëntie η_{40} belangrijk:

$$\eta_{40} = \frac{L_{40}}{P} \cdot \pi \quad (2.40)$$

waarbij P het vermogen is, gedissipeerd bij deze amplitude, en de factor π in rekening brengt dat de lichtemissie volgens een Lambert-patroon optreedt.



Figuur 2.11: L - V en ΔQ - V karakteristieken voor een EL-cel (schematisch).

Aangezien de precieze vorm van de L - V en ΔQ - V karakteristieken afhangt van de aangelegde spanningsvorm (frequentie, golfvorm), is het noodzakelijk om deze metingen steeds onder identieke omstandigheden uit te voeren, willen we verschillende EL-cellen kunnen

vergelijken. Tijdens dit onderzoek gebruikten wij voor deze metingen steeds een driehoekige spanningsgolfvorm, met een frequentie van 1 kHz.

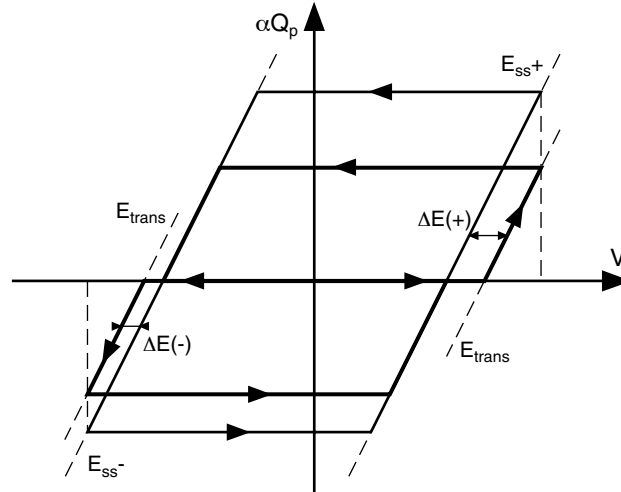
Transiënt αQ_p - V en αI_p - V (brug)metingen

Gebruikmakende van de brugopstelling (zie 2.2.3) kunnen we de stroom αI_p en de lading αQ_p rechtstreeks meten (vergelijkingen (2.38) en (2.39)). αQ_p is evenwel slechts op een constante na bepaald, aangezien we de ladingssituatie in de fosforlaag niet kennen vóór de meting. Om hieraan te verhelpen, worden deze brugmetingen steeds in transiënt uitgevoerd.

Bij transiënt metingen wordt de EL-cel vóór de meting kortgesloten en bestraald met UV-licht. Indien de energie van deze fotonen groter is dan de verboden zone van de fosforlaag⁵, worden elektronholteparen gecreëerd die vervolgens bewegen in de richting van het door de interne polarisatie (lading aan de grensvlakken, ruimtelading) aanwezige veld. Dit proces duurt voort tot alle lading gecompenseerd is en het elektrisch veld in de fosforlaag nul. Deze ladingsvrije, veldvrije toestand noemen we de referentietoestand. Wanneer we vervolgens een spanningsgolfvorm aanleggen, kennen we de toestand van waaruit we vertrokken zijn ((2.39): $cte = 0$) en kunnen we de opbouw van ruimtelading tijdens de eerste periode(n) van aansturing bestuderen.

Het principe van deze meettechniek is schematisch voorgesteld in figuur 2.12. De transiënt αQ_p - V karakteristiek is weergegeven voor beide polariteiten, waarbij de eerste spanningspuls na belichting dus positief of negatief is. In de figuur is verondersteld dat het drempelveld voor tunneling vanaf de grensvlakken identiek is voor beide polariteiten en dat de regimetoestand reeds na de eerste spanningspuls bereikt wordt (= ruimtelading volledig opgebouwd). Door de aanwezigheid van positieve ruimtelading is het drempelveld in regime (E_{ss+} , E_{ss-}) kleiner dan in transiënt (E_{trans}).

⁵ Voor ZnS:Mn fosforlagen is aan deze voorwaarde voldaan.



Figuur 2.12: Transiënt αQ_p - V karakteristieken voor een EL-cel (schematisch).

Dergelijke transiënt αQ_p - V metingen laten eveneens toe een schatting te maken van de hoeveelheid ruimtelading en het massamiddelpunt ervan [21]. Deze methode steunt op de veronderstelling dat de aanwezige ruimtelading statisch is ($\partial\rho/\partial t = 0$) en dat geen lading overgedragen wordt bij laag veld (i.e. beneden E_d). Indien we vergelijking (2.24) voor $E_p(x)$ herschrijven gebruik makende van vergelijkingen (2.26) en (2.28), dan krijgen we:

$$E_p(x) = E_p + \frac{1}{\epsilon_p \epsilon_0} \int_0^{d_p} \frac{x}{d_p} \rho(x) dx - \frac{1}{\epsilon_p \epsilon_0} \int_x^{d_p} \rho(x') dx' \quad (2.41)$$

Aangezien na belichting geen lading aanwezig is in de fosforlaag en aan de grensvlakken, is het gemiddelde veld E_p tijdens de eerste spanningspuls gelijk aan het drempelveld E_{trans} voor tunneling vanaf het kathodisch grensvlak. We kunnen bijgevolg berekenen dat:

$$E_{trans+} \equiv E_p(d_p) = E_p + \frac{1}{\epsilon_p \epsilon_0} \int_0^{d_p} \frac{x}{d_p} \rho(x) dx = E_p + \frac{x_r}{d_p} \frac{Q_r}{\epsilon_p \epsilon_0} \quad (2.42)$$

$$E_{trans-} \equiv E_p(0) = E_p - \left(1 - \frac{x_r}{d_p}\right) \frac{Q_r}{\epsilon_p \epsilon_0} \quad (2.43)$$

waarbij E_{trans+} (E_{trans-}) het kathodisch drempelveld voor tunneling is tijdens de positieve (negatieve) polariteit, en x_r het massamiddelpunt van de ruimtelading is:

$$x_r = \frac{1}{Q_r} \int_0^{d_p} x \rho(x) dx \quad (2.44)$$

x_r is tevens de afstand tot het laatst gegroeide fosfor/isolator grensvlak (figuur 2.5).

Op basis van vergelijkingen (2.42) en (2.43) kunnen we dan een schatting maken voor de hoeveelheid ruimtelading in de fosforlaag en het massamiddelpunt:

$$\frac{Q_r}{\epsilon_p \epsilon_0} = \Delta E(+) + \Delta E(-) = (E_{trans+} - E_p) - (E_{trans-} - E_p) \quad (2.45)$$

$$\frac{x_r}{d_p} = \frac{\Delta E(+)}{\Delta E(+) + \Delta E(-)} \quad (2.46)$$

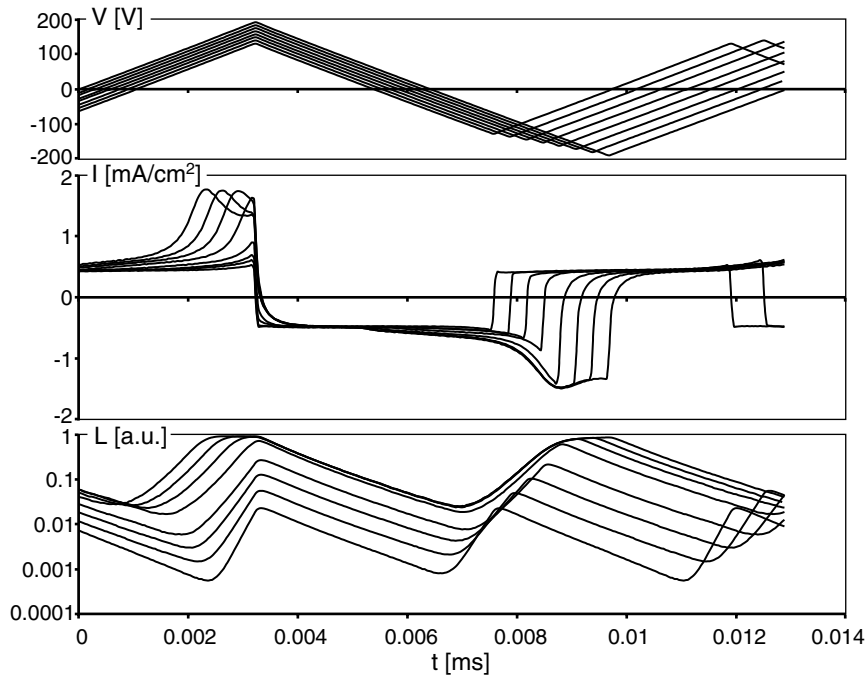
waarbij $\Delta E(+) = (E_{trans+} - E_p)$ en $\Delta E(-) = E_p - (E_{trans-})$.

Indien we deze methode toepassen voor de transiënt αQ_p - V karakteristieken in figuur 2.12, dan zien we dat $x_r \approx 0.67 d_p$, dus dat het massamiddelpunt in dit geval dichtst bij het eerst gegroeide grensvlak gesitueerd is.

V, I, L - t metingen met constante helling

De stroom I_c doorheen een EL-cel is rechtstreeks afhankelijk van de helling van de aangelegde spanningsvorm (vergelijking (2.30), [22]). Bijgevolg, indien bij aansturing met een driehoekige spanningsgolfvorm stroom- en lichtmetingen uitgevoerd worden bij verschillende amplitude maar identieke frequentie, worden de karakteristieken zowel door de amplitude als door de veranderde helling beïnvloed, waardoor de rol van beide parameters moeilijk afzonderlijk onderzocht kan worden. Door evenwel de helling van de spanningsgolfvorm constant te houden en de frequentie mee te laten variëren met de amplitude, is het mogelijk om enkel de invloed van de amplitude na te gaan [23].

Dit principe werd geïmplementeerd in een geautomatiseerde meetopstelling waarbij de amplitude in kleine stappen kan worden opgedreven [24]. De stroomkarakteristieken worden gemeten over een serieweerstand (2.2.3). Aangezien de capacatieve stroom onveranderd blijft bij constant gehouden spanningshelling, kan de toename van de stroom bij amplitudes boven V_d beschouwd worden als de conductieve stroom doorheen de fosforlaag. Waar bij de brugopstelling de capacatieve bijdrage reeds tijdens de meting verwijderd wordt uit het stroomsignaal, kan dit voor deze methode achteraf gebeuren, waarbij rekening gehouden kan worden met eventuele niet-idealiteiten van de lagen in de EL-structuur, zoals frequentieafhankelijkheid van de permittiviteit van één van de lagen. Deze methode kan eveneens gebruikt worden voor EL-cellen waarvoor de brug moeilijk in evenwicht gebracht kan worden. Een voorbeeld is getoond in figuur 2.13: $V, I, L-t$ metingen werden uitgevoerd op een met ALD gegroeide ZnS:Mn TFEL-cel, na 20 uur aansturen (1 kHz).



Figuur 2.13: $V, I, L-t$ karakteristieken bij verschillende amplitudes voor een ZnS:Mn TFEL-cel, gefabriceerd met ALD (Planar International, Finland).

Vervalmetingen

De Mn-concentratie in de ZnS:Mn fosforlaag heeft een grote invloed op de helderheid van een EL-cel, dit door het optreden van 'concentratiedoving' ('concentration quenching'): de stralingsefficiëntie daalt op drastische wijze eens een concentratie van ca 1 mol% overschreden wordt. Deze daling is gerelateerd met de aanwezigheid van niet-stralende vervalprocessen die in competitie treden met het stralende verval van geëxciteerde Mn-atomen, en uit zich door een toename van de vervalsnelheid. Verschillende auteurs hebben getracht een verband op te stellen tussen de vervalsnelheid en de Mn-concentratie ([25], Fig. 1). Het meten van het luminescent verval laat dus toe een schatting te maken van de activatorconcentratie.

In [26] is aangetoond dat het luminescent verval van ZnS:Mn EL-cellen vrij goed beschreven kan worden door het product van een exponentiële term, die het stralende verval voorstelt, en een gestrekte exponentiële, die het niet-stralende verval in rekening brengt:

$$L = L_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_r}} \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_{nr}}\right)^{\alpha_{nr}}} \quad (2.47)$$

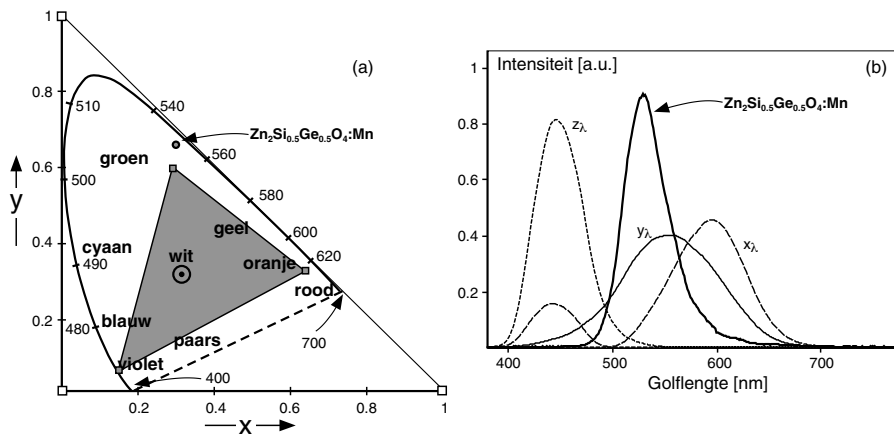
Hierin zijn τ_r en τ_{nr} de stralende respectievelijk niet-stralende tijdsconstante, en is α_{nr} een constante onafhankelijk van de Mn-concentratie. Vergelijking (2.47) moet gezien worden als de luminescente respons op een oneindig korte excitatiepuls (dirac-impuls). In dit onderzoek werden vervalcurven bekomen door de EL-cel elektrisch te exciteren met korte bipolaire spanningpulsen. Aangezien met de spanningsversterker in onze meetopstelling geen pulsduur kleiner dan 20-25 μ s bereikt kan worden, dient de hierdoor veroorzaakte afwijking mee in rekening gebracht te worden [26].

Spectrale EL-metingen

Voor de fabricatie van volkleuren EL-beeldschermen zijn fosformaterialen noodzakelijk die de drie basiskleuren (RGB) helder en gesatureerd uitstralen. De CIE ⁶ kleurcoördinaten zijn een maat voor de kleur en de saturatie van een fosfor en kunnen afgeleid worden uit

⁶ CIE = Commission Internationale de l'Eclairage.

het emissiespectrum van een EL-cel. Het kleurbereik van een beeldscherm wordt bepaald door de driehoek gevormd door de kleurcoördinaten van de fosformaterialen gebruikt om de basiskleuren te realiseren: figuur 2.14(a). Deze kleurcoördinaten x , y en z (waarbij $x + y + z = 1$) worden berekend uit de overlap tussen het emissiespectrum en de 'tri-stimulus' functies, weergegeven in figuur 2.14(b). Als voorbeeld is het emissiespectrum van een (groen emitterende) $Zn_2Si_{0.5}Ge_{0.5}O_4:Mn$ TFEL-cel getoond [27]. De spectrale afhankelijkheid van de lichtemissie werd bepaald met behulp van een monochromator (CVI DK240).



Figuur 2.14: (a) CIE chromaticiteitsdiagram en kleurbereik van moderne CRT-fosfors (EBU-normen). (b) Tri-stimulus functies en emissiespectrum voor $Zn_2Si_{0.5}Ge_{0.5}O_4:Mn$. CIE kleurcoördinaten: $x = 0.3$, $y = 0.66$.

Hoofdstuk 3

Atoomlaag depositietechniek

Dit hoofdstuk behandelt de 'Atomic Layer (Chemical Vapor) Deposition' (ALCVD- of ALD-) depositietechniek. Deze techniek werd specifiek ontwikkeld voor de fabricatie van de dunne-filmstructuur van elektroluminescente beeldschermen, maar kent sinds enkele jaren een veel ruimer toepassingsgebied. De uitstekende stapbedekking en uniformiteit, de lage pinhole-densiteit en het uitgebreide gamma aan oxiden, nitriden en meer algemeen II-VI en III-V verbindingen dat gefabriceerd kan worden, maken dat de ALD-depositietechniek voor bepaalde toepassingen verkozen wordt boven opdampen, sputteren of andere meer 'traditionele' CVD-technieken. In dit hoofdstuk worden achtereenvolgens de principiële werking van de ALD-techniek en de voornaamste eigenschappen van ALD beschreven. Deze beschrijving is voornamelijk gebaseerd op [28]. Nadien wordt dieper ingegaan op de kenmerken van het type reactor dat in ons labo in gebruik is. Tenslotte zal ook het ALD-groeiproces van enkele door ons onderzochte materialen besproken worden.

3.1 Beschrijving van de depositietechniek

De term 'Atomic Layer Epitaxy' (ALE) werd voor het eerst in 1977 gebruikt door Tuomo Suntola om de techniek te beschrijven waarbij de elementen Zn en S sequentieel naar de reactiekamer gestuurd

werden om ZnS dunne-filmlagen te groeien [29]. Dit was in feite een licht gewijzigde vorm van de meer conventionele 'Molecular Beam Epitaxy' (MBE) depositietechniek, waarbij twee elementaire reagentia (of precursoren) in een vacuümsysteem met elkaar reageren zodat de gevormde film een verbinding is tussen deze twee elementen. Tegenwoordig worden bijna uitsluitend nog verbindingen gebruikt als precursoren en wordt het ALE-proces meestal uitgevoerd in een (inert) gassysteem, waardoor de techniek veeleer vergelijkbaar is met CVD. Het sequentieel pulsen van de precursoren, zodanig dat deze nooit tegelijk in de reactiekamer aanwezig zijn, is het typerende kenmerk waarmee de ALE-techniek zich onderscheidt van CVD. Waar bij ALE inherent verondersteld wordt dat de precursoren gassen zijn, dient opgemerkt te worden dat het principe van sequentieel pulsen ook kan toegepast worden met vloeibare oplossingen als precursoren. Men spreekt dan over 'Liquid Phase Atomic Layer Epitaxy' (LPALE), of soms ook 'Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) [30].

In de loop der jaren hebben onderzoekers verschillende benamingen ingevoerd voor één en dezelfde depositietechniek [30,31]. 'Atomic Layer Epitaxy', 'Molecular Layer Epitaxy', 'Digital Layer Epitaxy', 'Layer-by-Layer Growth', en 'Pulsed Chemical Vapor Deposition' zijn slechts enkele uit een hele reeks van benamingen die in de literatuur teruggevonden kunnen worden. Tegenwoordig lijkt er evenwel een consensus te bestaan over 'Atomic Layer Deposition' (ALD). Hierdoor wordt benadrukt dat de dunne film atoomlaag per atoomlaag wordt afgezet, waarbij de dikte van de te groeien laag door het aantal pulscycli - dus digitaal - gecontroleerd kan worden. Aangezien de gegroeide materialen in vele gevallen polykristallijn of zelfs amorf zijn, is het gebruik van de term 'epitaxy' inderdaad verwarrend. Verder in dit doctoraat zal enkel nog de benaming 'ALD' gebruikt worden om deze depositietechniek te omschrijven.

3.2 ALD-werkingsprincipe

ALD wordt voornamelijk gebruikt voor de depositie van binaire verbindingen, hoewel er in beperkte mate ook onderzoek is verricht naar

de groei van ternaire verbindingen en covalente (groep IV) elementen. We zullen ons voor de beschrijving van het werkingsprincipe evenwel beperken tot de ALD-groei van binaire verbindingen.

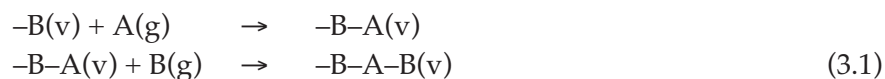
3.2.1 ALD-groeiproces

Bij ALD worden de precursoren sequentieel naar de reactiekamer gestuurd. Aangezien deze hierdoor steeds volkomen gescheiden van elkaar worden gehouden, kan vermeden worden dat de precursoren reeds in de gasfase met elkaar zouden reageren (zoals in CVD). Bijgevolg zijn enkel reacties met het substraatoppervlak mogelijk.

Het werkingsprincipe van ALD steunt op het feit dat het groeiproces binnen een bepaald temperatuurgebied zelflimiterend is, of anders gezegd, dat de reactie van elke precursor met het reeds aanwezige filmoppervlak eindigt zodra één volledige atoomlaag gegroeid is. Deze gesatureerde groei is gebaseerd op chemisorptie van de precursoren aan het filmoppervlak. Ideale of 'echte' ALD-groei is mogelijk wanneer een geschikte substraattemperatuur kan gevonden worden waarvoor de chemische bindingen tussen de precursoren en het filmoppervlak voldoende stabiel zijn terwijl identieke elementen slechts zwak gebonden zijn aan elkaar.

Additieve reactie

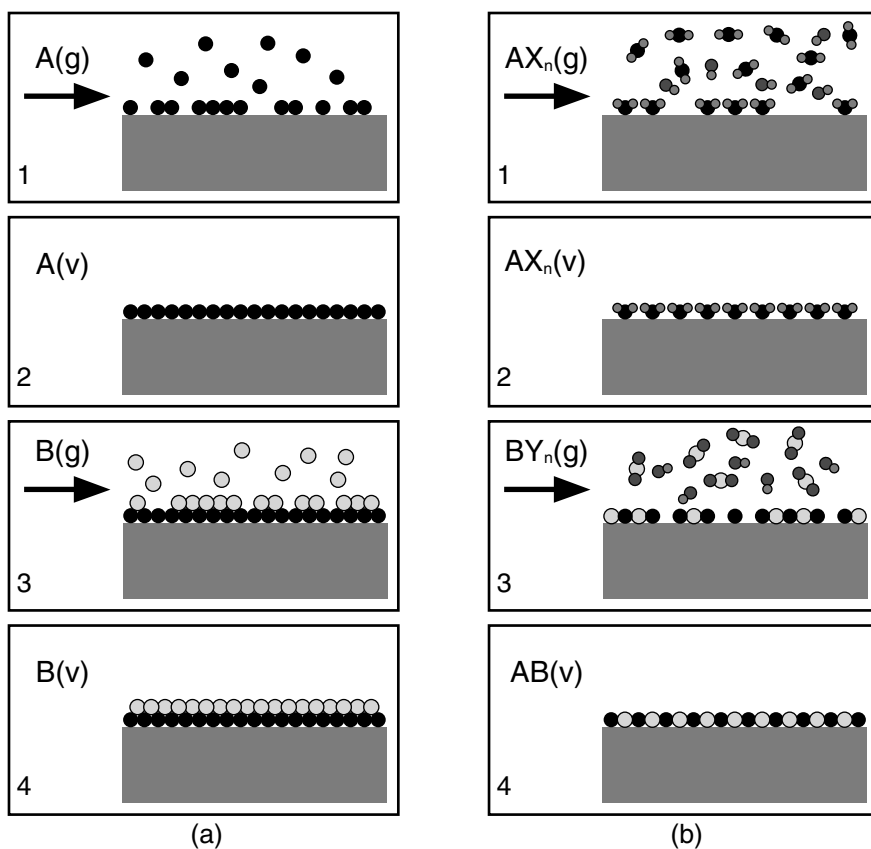
Beschouwen we de ALD-groei van een binaire verbinding AB met als precursoren de elementen A en B. Eén pulscyclus bestaat dan uit twee deelreacties, waarbij de reactie van A (of B) met het filmoppervlak aanleiding zal geven tot de groei van een mono-atomaire laag van A (of B):



De ALD-filmgroei verloopt dus volgens additieve deelreacties.

Een noodzakelijke voorwaarde opdat het proces aanleiding zal geven tot de verbinding AB is dat de bindingssterkte tussen identieke elementen kleiner is dan deze tussen de elementen A en B. Dit betekent dat elke deelreactie zal stoppen na de groei van één atoomlaag;

overtollige bindingen tussen identieke elementen worden verbroken ten gunste van bindingen tussen A en B (= selectieve desorptie). Het groeiproces is voorgesteld in figuur 3.1(a).

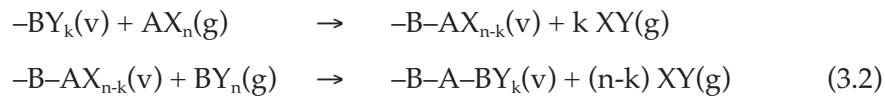


Figuur 3.1: ALD-groeiproces voor een binaire verbinding AB (één pulscyclus). A (zwart) stelt hierbij een groep I, II of III element voor; B (wit) is een groep VII, VI of V element. 'g' staat voor gasvormig, 'v' staat voor vast. Situatie (a): de precursoren zijn elementen. De volgende reactiestappen treden op: 1. toevoer van $A(g)$ naar het filmoppervlak, 2. vorming van één monolaag $A(v)$; het overtollige $A(g)$ wordt afgevoerd, 3. toevoer van $B(g)$ naar het filmoppervlak, 4. vorming van één monolaag $B(v)$; het overtollige $B(g)$ wordt afgevoerd. Situatie (b): de precursoren zijn verbindingen (liganden: grijze bolletjes): 1. toevoer van $AX_n(g)$ naar het filmoppervlak, 2. vorming van één monolaag $AX_n(v)$; het overtollige $AX_n(g)$ wordt afgevoerd, 3. toevoer van $BY_n(g)$ naar het filmoppervlak, 4. vorming van één monolaag $BY_n(v)$; $XY(g)$ komt vrij en wordt samen met het overtollige $BY_n(g)$ wordt afgevoerd (dit is een mogelijk reactieproces: in de meest algemene situatie komt $XY(g)$ vrij na beide precursorpulsen) (Uit [28]).

Een voorbeeld is de groei van ZnS op basis van Zn en S. In dit geval wordt gesteund op het feit dat er een temperatuurgebied bestaat waarvoor de Zn–Zn en de S–S bindingen veel minder sterk zijn dan de Zn–S binding.

Uitwisselingsreactie

Een binaire verbinding AB kan ook gegroeid worden op basis van precursorverbindingen. Beschouwen we de precursoren AX_n en BY_n , waarbij X (Y) een enkel- of meervoudig aan A (B) gebonden atoom of atoomgroep ('ligand') voorstelt. In dit geval verloopt de ALD-filmgroei via uitwisselingsreacties aan het filmoppervlak:



Hierbij heeft k een waarde tussen 0 en n.

Eén pulscyclus bestaat dus uit twee deelreacties waarbij de tijdens die puls toegevoerde precursormoleculen de plaats innemen van (een deel van) de liganden gebonden aan de gegroeide filmlaag. Het ALD-proces door uitwisselingsreacties is voorgesteld in figuur 3.1(b).

Voor ZnS kunnen ook verbindingen als precursoren gebruikt worden. Het klassieke voorbeeld is de ALD-groei van ZnS op basis van $ZnCl_2$ en H_2S . Via uitwisselingsreacties wordt een ZnS filmlaag gevormd waarbij HCl als bijproduct wordt afgevoerd. Men heeft aangetoond dat enkel na de H_2S -puls HCl wordt gevormd, en niet na de $ZnCl_2$ -puls [32,28]. Andere precursorcombinaties zijn mogelijk voor de groei van ZnS en worden steeds meer onderzocht.

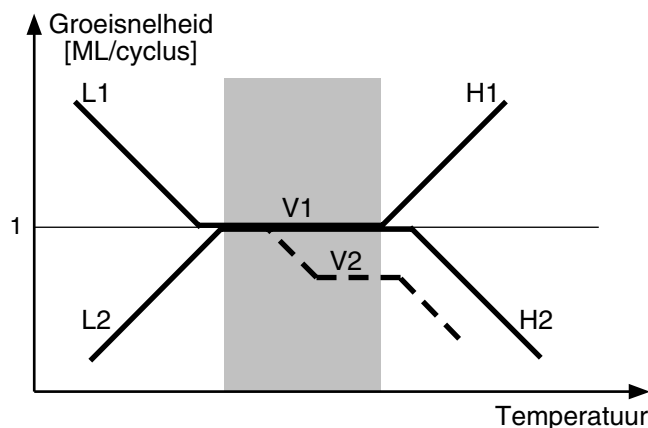
3.2.2 Afwijkingen van het ALD-groeimechanisme

Door onder geschikte procesomstandigheden te werken, zal bij elke precursorpuls precies één monolaag afgezet worden: er treedt gesatureerde groei op. Saturatie speelt een sleutelrol in het ALD-groeiproces. Als gevolg hiervan wordt de filmdikte enkel bepaald door het aantal pulscycli en wordt de groeisnelheid veel minder verstoord door fluctuaties in de precursordosering. Saturatie geeft ook

aanleiding tot filmlagen die uniform zijn over grote substraatoppervlakken, die bijna perfect stoichiometrisch zijn en slechts een beperkt aantal defecten en pinholes bevatten. Hierdoor is het veel beter mogelijk om de groei van dunne-filmlagen te controleren dan met de meer conventionele depositietechnieken.

Temperatuurvenster

De parameter die de grootste invloed heeft op het ALD-groeimechanisme is de substraattemperatuur. Voor vele materialen geldt dat de groei slechts in een beperkt temperatuurinterval verloopt zoals de in 3.2.1 beschreven reactiesequentie; beneden en boven dit temperatuurvenster beginnen andere processen een rol te spelen. Figuur 3.2 geeft een schematisch overzicht van mogelijk optredende situaties waardoor de groei kan afwijken van echte ALD-groei en waarbij een hogere of lagere groeisnelheid zal optreden [28]. De betekenis van de symbolen in de figuur wordt in tabel 3.1 verduidelijkt.



Figuur 3.2: ALD-temperatuurvenster.

Ook voor andere procesparameters kunnen ALD-vensters gedefinieerd worden. Zo zal de voorwaarde van saturatie een ondergrens opleggen aan de precursordosering. De tijdsintervallen tussen twee pulsen zijn eveneens aan grenzen onderhevig: een ondergrens opgelegd door de voorwaarde dat geen precursormenging mag optreden, een bovengrens door de eindige stabiliteit van het filmoppervlak vooraleer desorptie optreedt. Bijgevolg moeten de procesomstandig-

heden waarin echte ALD-groei optreedt voor elk te groeien materiaal en precursorcombinatie afzonderlijk afgebakend worden.

Symbool	Betekenis
V1:	ALD-groei van een volledige monolaag per cyclus.
V2:	De ALD-groei van slechts een partiële monolaag per cyclus kan wijzen op het optreden van oppervlakreconstructies tijdens de groei. Partiële monolaaggroei kan ook een gevolg zijn van ruimtelijke hindering in de monolaag van (volumineuze) liganden, waardoor per puls slechts een deel van het totale aantal reactieve plaatsen bezet wordt. Een dalende groeisnelheid bij toenemende temperatuur kan een indicatie zijn voor de aanwezigheid van oppervlakplaatsen met verschillende bindingsenergieën. Hoewel minder dan één monolaag per cyclus gegroeid wordt, wordt deze situatie nog steeds als echte ALD-groei beschouwd.
L1:	Een groei van meer dan één monolaag per cyclus beneden het temperatuurvenster kan wijzen op het optreden van condensatie van één van beide precursoren.
L2:	Een groei van minder dan één monolaag per cyclus beneden het temperatuurvenster wijst op een beperking in het optreden van een oppervlakreactie met één van beide precursoren door de hoge activatie-energie.
H1:	Een groei van meer dan één monolaag per cyclus boven het temperatuurvenster kan wijzen op de vorming (door decompositie) van niet-vluchtige bijproducten van één van beide precursoren of van de liganden.
H2:	Een groei van minder dan één monolaag per cyclus boven het temperatuurvenster kan wijzen op het optreden van desorptie van de gevormde monolaag, of desorptie of ontbinding van de oppervlakliganden die fungeren als reactieve plaatsen tijdens de volgende puls.

Tabel 3.1: Overzicht van de mogelijke situaties door het optreden van reacties aan het filmoppervlak, bij een groeitemperatuur die in het ALD-venster ligt (V1 en V2), of beneden (L1 en L2) of boven (H1 en H2) dit venster [28].

Precursorvereisten

Het groeien van dunne-filmlagen door additieve reacties is enkel mogelijk indien de dampdruk van de elementen van de te groeien verbinding voldoende hoog is bij de maximaal toelaatbare temperatuur van de ALD-reactor. Voorbeelden van materialen die gefabriceerd kunnen worden met elementaire precursoren zijn II-VI verbindingen zoals ZnS, CdS, ZnSe en CdTe [28]. Toch worden voor praktische toepassingen bijna steeds verbindingen als precursoren gebruikt. Deze hebben als belangrijk voordeel dat bij een geschikte keuze van de precursoren de groeitemperatuur verlaagd kan worden. Verder blijken verbindingen ook veel reactiever te zijn dan elementaire precursoren, wat een gunstig effect heeft op de groeisnelheid.

Indien verbindingen als precursoren gebruikt worden, verloopt het ALD-groeiproces via uitwisselingsreacties (3.2.1) aan het filmoppervlak tussen de toegevoerde gasvormige precursor en reactieve oppervlakplaatsen. Vereisten die aan deze precursoren gesteld worden zijn [30]:

- De precursoren moeten vluchtig zijn bij de gewenste groeitemperatuur, wat neerkomt op de voorwaarde dat de precursoren een voldoende hoge dampdruk moeten hebben om saturatie van het filmoppervlak mogelijk te maken binnen een aanvaardbare pulstijd (0.1 – 1 s).
- De precursoren moeten thermisch stabiel zijn bij de groeitemperatuur. Het uiteenvallen van een precursorverbinding heeft een verminderde reactiviteit met het filmoppervlak tot gevolg. Anderzijds kunnen niet-gewenste reacties van losse liganden of fragmenten ervan met het filmoppervlak ook leiden tot de aanwezigheid van onzuiverheden – zoals C en O – in de film [33].
- Tegelijk moeten de precursoren een hoge reactiviteit (= lage activatieënergie) met het filmoppervlak bezitten. Waar de activatie-energie van precursoren, gebruikt in traditionele CVD, een zekere drempelwaarde moet vertonen om gasfasereacties te vermijden en een uniforme filmdikte te bekomen, zorgt het

principe van sequentieel pulsen bij ALD ervoor dat agressief reagerende precursoren gebruikt kunnen worden waardoor saturatie snel bereikt wordt (korte pulstijden mogelijk) en het precursorverloop heel efficiënt verloopt.

- De precursoren moeten stabiel zijn ‘tijdens het gebruik’. Dit wil zeggen dat de precursor gedurende een redelijke periode bewaard moet kunnen worden – (eventueel) in vacuüm of in een inerte gasatmosfeer. Een beperkte levensduur kan ertoe leiden dat wijzigingen optreden in de chemische samenstelling, waardoor de vluchtigheid/dampdruk beïnvloed wordt. Daarnaast zijn vaste precursoren vaak in zekere mate hygroscopisch, waardoor reactie met lucht tijdens het laden in de reactor moeilijk vermeden kan worden. Beide processen resulteren in een verminderde reproduceerbaarheid van de ALD-groei.

Samengevat kan men dus stellen dat precursoren gewenst zijn die resulteren in een ALD-groeiproces met snelle saturatie van het filmoppervlak en voldoende stabiliteit van het oppervlak (monolaag, reactieve oppervlakplaatsen) tot de daaropvolgende precursorpuls, waardoor uniforme en weinig onzuiverheden bevattende dunne-filmlagen op reproduceerbare wijze gefabriceerd kunnen worden met een hoge groeisnelheid.

Terwijl de keuze uit precursorverbindingen aanvankelijk beperkt bleef tot eenvoudige chloride-gebaseerde verbindingen – zoals ZnCl_2 en AlCl_3 – heeft onderzoek ertoe geleid dat nu ook andere verbindingen gebruikt kunnen worden bij ALD. De nadruk ligt hierbij voornamelijk op het synthetiseren van organometallische precursoren – zoals $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ en $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ – aangezien bij dit type verbindingen een grote vrijheid aanwezig is om de samenstelling aan te passen aan de gewenste specifieke eigenschappen voor een bepaalde toepassing.

Een voorbeeld van hoe door onderzoek en de synthese van nieuwe precursoren de keuze uit mogelijke precursorcombinaties om Al_2O_3 -dunne-filmlagen te groeien wel heel uitgebreid geworden is, is weergegeven in tabel 3.2 [30,34]. Tabel 3.3 geeft een overzicht van de dunne-film materialen die reeds met ALD gefabriceerd zijn [28,35].

Al-precursor	O-precursor
Chloride: AlCl_3	H_2O , H_2O_2 , O_2 , ROH , $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Alkoxide: $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	H_2O
Alcoholisopropoxyde: $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	H_2O , ROH , O_2
Alkyl: $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	H_2O , H_2O_2 , O_2 , N_2O
Alkylchloride: $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ [36]	H_2O

Tabel 3.2: Onderzochte precursorcombinaties om Al_2O_3 te groeien.

Type	Materialen
Oxides	
Isolatoren	Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , MgO , CeO_2 , Nb_2O_5 , La_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2
Transparante geleiders	In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zr}$, SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, ZnO , $\text{ZnO}:\text{Al}$, Ga_2O_3
Perovskieten	BaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, LaNiO_3 , LaCoO_3
Supergeleiders	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
II-VI verbindingen	ZnS , ZnSe , ZnTe , $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$, CaS , SrS , BaS , CdS , CdSe , CdTe , MnTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, HgTe , $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$
Fosformaterialen	$\text{ZnS}:\text{M}$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Tb , Tm , Sm) $\text{SrS}:\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ce}$, Eu , Tb , Pb) $\text{CaS}:\text{M}$ ($\text{M} = \text{Eu}$, Ce , Tb , Pb)
III-V verbindingen	GaAs , AlAs , InP , GaP , InAs , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$
Nitrides	
Halfgeleiders/isolatoren	AlN , GaN , InN , SiN_x
Metalen	TiN , TaN , NbN , MoN
Fluorides	CaF_2 , SrF_2 , ZnF_2
Elementen	Si , Ge , Cu , Mo , W
Overige	La_2S_3 , PbS , In_2S_3 , CuGaS_2 , SiC

Tabel 3.3: Overzicht van materialen die reeds met ALD gefabriceerd zijn.

3.3 Toepassingen van ALD

3.3.1 Voordelen en nadelen van ALD

De kenmerkende eigenschappen en voordelen van ALD zijn samengevat in tabel 3.4 [28,37]. Tevens is ook de invloed op de implementatie van het ALD-proces getoond.

ALD proceskenmerken	Voordelen – invloed op implementatie
Inherente controle van groeisnelheid (en uniformiteit)	Geautomatiseerd proces Reproduceerbaarheid Geen invloed van fluctuaties in precursor toevoer Fabricatie van dunne-filmlagen op grote substraatoppervlakten, op een groot aantal substraten tegelijk Vrijheid in geometrie van de precursor-toevoerkanalen
Controle van de filmsamenstelling op atoomlaagniveau	Fabricatie van meerlagige structuren bestaande uit verschillende materialen
Inherente controle van de stochiometrie	Fabricatie van complexe verbindingen
Stapbedekking	Fabricatie van dunne-filmlagen op niet-planaire oppervlakken en poreuze materialen
Eliminatie van gasfasereacties (door gescheiden toevoer van de precursoren)	Reactieve precursoren en hoge dampdruk mogelijk, leidend tot een efficiënte precursorconsumptie
Breed ALD-temperatuurvenster	Mogelijkheid om procesparameters van verschillende materialen van meerlagige structuur op elkaar af te stemmen

Tabel 3.4: Eigenschappen en voordelen van ALD, en hoe deze de implementatie beïnvloeden.

De relatieve traagheid van het groeiproces – vergeleken met andere depositietechnieken – wordt als het voornaamste nadeel van ALD beschouwd, aangezien voor de meeste materialen groeisnelheden van typisch slechts 100-300 nm/uur gehaald kunnen worden. Deze traagheid kan evenwel grotendeels opgevangen worden doordat met ALD uniforme dunnefilm-lagen op grote oppervlakten gegroeid kunnen worden, op een groot aantal substraten tegelijk. In [35] wordt melding gemaakt van ALD-reactoren die tot 82 substraten met dimensies van $155 \times 265 \text{ mm}^2$ kunnen laden.

Daarnaast kunnen zich ook problemen stellen bij het ontwikkelen van een nieuw ALD-groeiproces. Deze problemen komen voort uit de uitgebreide onderzoeksinspanningen die vaak nodig zijn vooraleer dunne-film-lagen van een 'nieuw' materiaal, of van een bestaand materiaal op basis van een nieuwe precursorcombinatie, gefabriceerd kunnen worden. In vele gevallen dienen nieuwe precursoren gesynthetiseerd te worden om echte ALD-groei te bekomen. Bovendien is het bestuderen van het gedrag van een precursorverbinding en algemeen van het volledige ALD-groeiproces vrij gecompliceerd, aangezien ALD een dynamisch proces is dat uitgevoerd wordt in reactoren met een relatief hoge werkingsdruk (zie 3.4), waardoor het reactieproces moeilijk vergeleken kan worden met de reacties die optreden in hoog-vacuüm. Anderzijds is door de hoge werkingsdruk en de beperkte toegankelijkheid van het substraatoppervlak het gebruik van de meeste in situ karakterisatietechnieken uitgesloten. Daarom gebeurt proceskarakterisatie meestal indirect door het variëren van de procesparameters en het effect daarvan op de eigenschappen van de gegroeide dunne-film-lagen te bestuderen. In situ karakterisatietechnieken die aangepast zijn voor ALD maken gebruik van een kwartskristal microbalans [38] of van een massaspectrometer [39].

3.3.2 Toepassingen

Hoewel ALD oorspronkelijk specifiek voor de fabricatie van TFEL-beeldschermen werd ontwikkeld, blijken steeds meer nieuwe toepassingen gevonden te worden waar ALD voordelen biedt in vergelijking met andere depositietechnieken. Het volgende overzicht

verduidelijkt de voornaamste domeinen waarin ALD reeds industrieel toegepast wordt of waarvoor toepassingen onderzocht worden:

- *TFEL-beeldschermen*. ALD is één van de mogelijke depositietechnieken om TFEL-beeldschermen te fabriceren; een andere frequent toegepaste mogelijkheid is het vacuüm opdampen van de fosforlaag in combinatie met gesputterde isolatoren, wat resulteert in een vergelijkbare performantie. Een voordeel van ALD is dat de hele dunne-filmstructuur in één vacuümstap kan gegroeid worden, waardoor hygroscopische fosformaterialen zoals SrS en CaS (en in mindere mate ZnS) niet in contact komen met lucht. Een bijkomend voordeel is de uitstekende kwaliteit van de met ALD gefabriceerde $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ isolator (ATO), bestaande uit een meerlagige structuur van Al_2O_3 en TiO_2 dunne-filmlaagjes [40]. Zowel monochrome als veelkleuren TFEL-beeldschermen worden op commerciële basis geproduceerd. Daarnaast bestaat er ook nog een volkleurentoepassing als actieve-matrix miniatuurbeeldschermplaatjes in HMD's ('head-mounted displays').
- *Halfgeleidertoepassingen* [41]. Door de continue drang naar miniaturisering bij de ontwikkeling van geïntegreerde schakelingen zijn afmetingen bereikt die steeds dichter naderen tot de atomaire dimensies. Hierdoor worden filmlaagvereisten zoals uniformiteit en stapbedekking over niet-planaire oppervlakken, afwezigheid van pinholes en accurate controle van de filmdikte alsmaar dwingender. Aangezien dunne-filmlagen gefabriceerd met ALD aan al deze kenmerken voldoen, wordt deze depositietechniek steeds meer overwogen voor het groeien van (bijvoorbeeld) dunne en uniforme (nitride) barrièrelaagjes die de diffusie van Cu tegengaan, van extreem dunne isolatoren (< 5 nm) voor transistoren, van isolatoren met hoge permittiviteit voor RAM-geheugen, van meerlagige structuren om gebruikt te worden als isolatoren met hoge doorslagveldsterkte en lage lekstroom, en voor het aanbrengen van passivatielagen. Zo plant Intel Corporation ALD-gegroeide oxidelagen zoals ZrO_2 of HfO_2 te gebruiken als poortisolator in een volgende generatie

transistorschakelingen, die kloksnelheden van de orde terahertz zullen bereiken [42].

- *Optische componenten* [43]. ALD kan gebruikt worden voor het fabriceren van meerlagige structuren. Door structuren op te bouwen uit materialen met verschillende brekingsindex, kan het transmissiespectrum zodanig beïnvloed worden dat optische componenten zoals antireflectiefilters, banddoorlaatfilters en Fabry-Perot filters gerealiseerd worden.
- *Heterogene katalysatoren en sensoren* [44,45]. De unieke stapbedekkende eigenschappen zorgen ervoor dat met ALD dunne katalytisch actieve oxidelagen gegroeid kunnen worden op silica en alumina substraten met hoge oppervlaktedichtheid, of op poreuze substraten.
- *Zonnecellen* [46,47]. ALD kan gebruikt worden voor het aanbrengen van een transparant bovencontact op CuInSe_2 dunnefilmzonnecellen. Voor deze toepassing is een lage groeitemperatuur noodzakelijk om vernietiging van de zonnecel te vermijden. Een rendement van 14.3% kon behaald worden voor CuInSe_2 zonnecellen met ZnO:Al bovencontact gegroeid met ALD bij 150°C .
- *Supergeleiders*. De mogelijkheid om supergeleidende YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) dunne-filmlagen te groeien is reeds vermeld in tabel 3.3. De complexiteit van het fabriceren van quaternaire (en ternaire) verbindingen bestaat erin dat een procestemperatuur moet gevonden worden waarvoor echte ALD-groei optreedt voor de afzonderlijke binaire componenten van de verbinding.

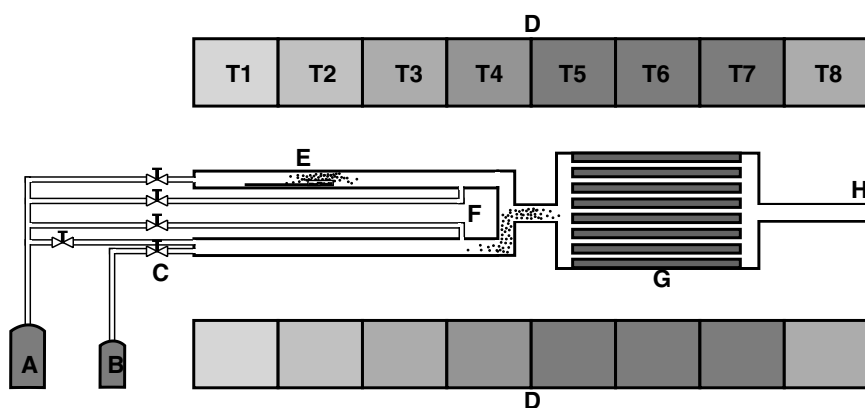
3.4 Implementatie – gasstroom-type ALD-reactor

Bij de eerste experimenten met ALD werd in hoog-vacuüm gewerkt, waarbij het sequentieel pulsen van de precursoren bereikt werd door de substraten te laten roteren over gescheiden precursorzones [29], waardoor de substraten met beide precursoren afzonderlijk in contact kwamen. Dit was echter geen flexibel systeem en de eisen die aan het

vacuümsysteem gesteld werden om traditionele CVD-groei te vermijden, waren erg streng.

De ALD-reactoren die tegenwoordig industrieel gebruikt worden, zijn gebaseerd op een totaal ander principe [48][49]. De precursoren worden sequentieel door een inert draaggas – meestal stikstof – naar het substraat gepulst, waarna door saturatie aan het oppervlak een volledige (of partiële) atoomlaag gegroeid wordt. In een dergelijk ‘gasstroomstelsel’ (Engels: gas flow system) wordt het pulsen van de precursoren volledig geregeld door een kleppensysteem aan de voorzijde van de reactor dat, in combinatie met het draaggas, sequenties van overdruk en onderdruk genereert in toevoerkanaaltjes dichtbij de reactiekamer, waardoor de precursorgassen op het juiste moment naar het substraattooppervlak gepulst worden.

Het principe van dit ‘druk’-schakelen, zoals het geïmplementeerd is in de door ons gebruikte F-120 ALD-reactor (ASM Microchemistry Ltd, Finland), is schematisch weergegeven in figuur 3.3, figuur 3.4 en figuur 3.5.



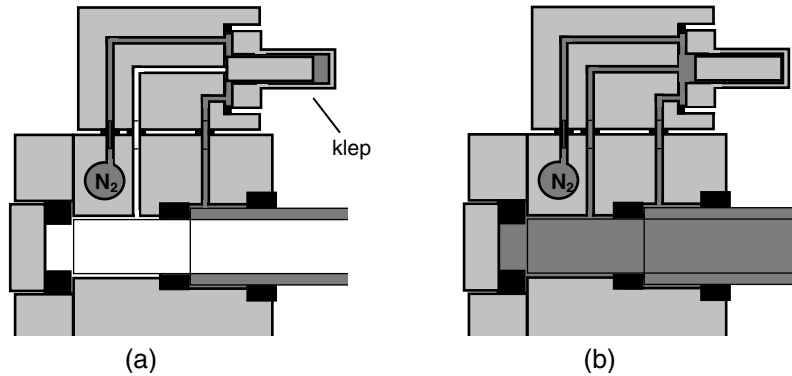
Figuur 3.3: Schematische voorstelling van een gasstroom-type ALD-reactor. Betekenis van de symbolen: (A) draaggasreservoir, (B) reservoir voor gasvormige of vloeibare precursor, (C) elektromagnetische kleppen, (D) verwarmingselementen, onderverdeeld in acht temperatuurzones (F-120) (T1 ... T4 = zones voor het opwarmen van vaste precursoren, T5 ... T7 = substraatzones, T8 = temperatuurbuffer), (E) kroesje voor vaste precursor, (F) toevoerkanaaltjes voor het draaggas waarmee sequenties van over- en onderdruk gegenereerd worden, (G) substraattruimte, (H) uitlaat naar de vacuümpomp.

Zoals uit figuur 3.3 blijkt, worden precursorgassen van gasvormige en vloeibare reagentia extern geplaatst en via uitwendige leidingen tot in de ALD-reactor gevoerd. Vaste precursoren daarentegen worden binnenin de reactor opgewarmd om een voldoende hoge dampdruk te bekomen. De reactor kan daarom op basis van de externe verwarmingselementen onderverdeeld worden in verschillende temperatuurzones, waarvan de eerste vier gebruikt kunnen worden voor het opwarmen van vaste precursoren, en de volgende drie om de substraatzone op een uniforme reactietemperatuur te brengen. Hierbij geldt dat de temperatuur steeds dient toe te nemen in de richting van de substraatzone, om condensatie van precursorgassen te vermijden. De opwarmingstemperatuur van de vaste precursor(en) legt dus een ondergrens op aan de groeitemperatuur.

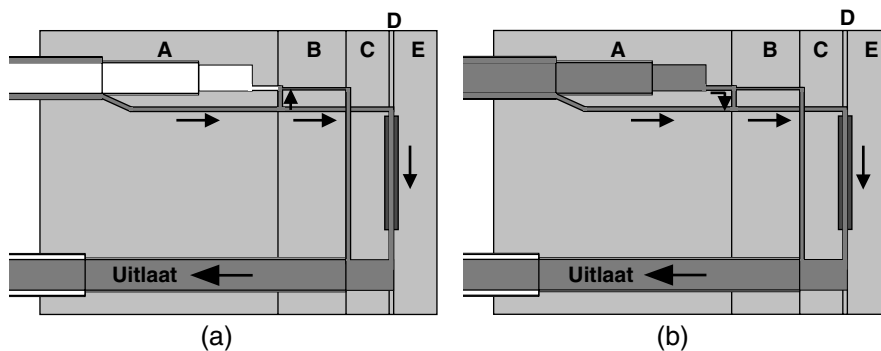
Het schakelen gebeurt indirect, via druksequenties, zo dicht mogelijk bij de substraatzone. Hier zijn verscheidene redenen voor. Enerzijds is het noodzakelijk dat de precursorgassen snel naar de substraatzone gepulst worden om op die manier korte pulscycli en bijgevolg aanvaardbare groeisnelheden te bekomen, waardoor het schakelen bij voorkeur zo dicht mogelijk bij de substraatzone dient te gebeuren. Anderzijds wordt een uiterst grote betrouwbaarheid geëist van het schakelsysteem, aangezien een ALD-groeiproces typisch uit duizenden pulscycli bestaat. Snel schakelen kan in principe verwezenlijkt worden door (elektromagnetische) kleppen rechtstreeks in de toevoerleidingen te plaatsen. Voor vaste precursoren zou dit evenwel automatisch impliceren dat de temperatuur waarop deze kleppen moeten functioneren niet lager is dan de opwarmtemperatuur van de vaste precursor. Het feit dat de precursorgassen bij dergelijke hoge temperaturen meestal agressieve chemische reagentia zijn, zorgt ervoor dat betrouwbaar schakelen met deze methode moeilijk te realiseren is.

Daarom wordt de precursortoevoer geregeld door een kleppensysteem aan de (koude) voorzijde van de ALD-reactor (figuur 3.4) en bepaalt het stroompad van het draaggas of de precursor de substraatzone zal bereiken. Voor elke precursor afzonderlijk worden de gasstroomkanaaltjes gevormd door twee concentrisch geplaatste gla-

zen precursorbuizen (met afwijkende diameter) en dicht bij de substraatzone door kanaaltjes in het kwarts toevoerblok (figuur 3.5). Het precursorgas kan enkel door de middelste precursorbuis stromen, terwijl het draaggas eveneens tussen de wanden van de precursorbuizen kan stromen.



Figuur 3.4: Sturing van de gasstroom naar de precursorbuizen, door middel van elektromagnetische kleppen. (a) Klep is gesloten, waardoor de gasstroom enkel tussen de wanden van de precursorbuizen gestuwd wordt. (b) Klep is geopend, zodat de gasstroom nu eveneens door de binnenste precursorbuis gepulst wordt. (Uit [50])



Figuur 3.5: Gasstroomkanaaltjes doorheen het kwarts toevoerblok, bestaande uit: (A) drager voor de precursorbuizen, (B) drukschakelplaat, (C) collectorplaat, (D) spatiëringsplaat, (E) bodemplaat. In (a) is er een drukbarrière opgebouwd aan het uiteinde van de binnenste precursorbuis. In (b) wordt de gasstroom ook door de middelste precursorbuis gepulst, waardoor de drukbarrière overwonnen wordt en de gasstroom de substraatzone kan bereiken. De F-120 ALD-reactor biedt standaard plaats aan twee 50 × 50 mm² substraten (Uit [50]).

Er kunnen zich nu twee situaties voordoen, afhankelijk van de toestand van de precursorklep. Indien de klep gesloten is (figuur 3.4(a)), kan het draaggas enkel tussen de wanden van de precursorbuizen stromen. Hierdoor komt het inwendige van de middelste precursorbuis in onderdruk te staan, waardoor een barrière gecreëerd wordt voor het precursorgas en enkel het draaggas de substraatzone zal bereiken (figuur 3.5(a)). Daarentegen, indien de klep geopend is (figuur 3.4(b)), zal het draaggas voor het grootste deel door de middelste precursorbuis stromen en het aanwezige precursorgas meevoeren tot in de substraatzone (figuur 3.5(b)). Voor externe precursoren wordt een klep die rechtstreeks in verbinding staat met de middelste precursorbuis gelijktijdig geopend.

Door de continue stroming van het inerte draaggas is de werkdruk in de reactor sterk afwijkend van de hoog-vacuüm situatie aanwezig in andere depositiesystemen. Deze druk wordt bepaald door het debiet van het toegevoerde draaggas en door de snelheid waarmee de reactor geëvacueerd wordt. Een typische werkdruk bedraagt ongeveer 1-5 mbar (grote reactoren) tot 5-20 mbar (kleine reactoren). Ondanks deze hoge druk is de concentratie aan onzuiverheden in de reactor niet hoger dan in hoog-vacuüm systemen, en wordt deze enkel bepaald door de zuiverheidsgraad van het draaggas (N_2 : 99.999%) en de precursoren.

Als gevolg van dit drukschakelen dichtbij de substraatzone kunnen goed afgelijnde precursorpulsen gegenereerd worden. Terwijl het precursorgas naar de substraatzone gevoerd wordt, zal de puls evenwel vertraagd worden door het optreden van fysisorptie aan de wanden van de precursorbuizen, en zal de puls zich in mindere ⁷ mate ook uitspreiden door diffusie [51]. Bijgevolg is het noodzakelijk

⁷ De gasstroomsnelheid in de F-120 ALD-reactor is van de orde van 10 m/s [28], wat betekent dat de passage van de precursorgasdeeltjes doorheen de substraatzone kort (orde 5 ms) is in vergelijking met een typische precursorpulsduur (200 ms). Het optreden van diffusie alleen zal bijgevolg resulteren in een uitspreiding die veel kleiner is dan de precursorpulsduur. Het ruimtelijk voorstellen van meerdere precursorpulsen in figuur 3.3 is door de hoge gasstroomsnelheid dan ook enigszins misleidend en dient enkel om het ALD-werkingsprincipe te verduidelijken.

om de precursorpulsen te scheiden door spoelpulsen, waarbij enkel draaggas langs de substraten stroomt en het overtollige precursorgas en de tijdens reactie aan het filmoppervlak ontstane bijproducten afvoert (zie ook figuur 3.1). De mate waarin uitspreiding en vertraging optreden is sterk precursorafhankelijk, waardoor voor elk ALD-groeiproces en elke precursor afzonderlijk de minimale spoelpulsduur om precursormenging te vermijden experimenteel bepaald moet worden.

Terwijl het precursorgas langs de substraten stroomt, hebben de deeltjes bij botsing met het filmoppervlak een bepaalde waarschijnlijkheid om te reageren. Aangezien de substraten in een gasstroomtype ALD-reactor op korte afstand van elkaar (F-120 reactor: 1 mm) geplaatst worden, zullen de precursordeeltjes een groot aantal botsingen maken met het filmoppervlak, waardoor de waarschijnlijkheid tot reactie veel groter is dan het geval is in zogenaamde 'single-shot' reactoren. Bovendien wordt de reactiezone – het gebied waar beide precursoren (afzonderlijk) aanwezig zijn – zo klein mogelijk gehouden, zodat filmgroei op de wanden beperkt blijft. Bijgevolg kan de materiaalefficiëntie, i.e. de precursorconsumptie vereist om gesaturerde groei te bekomen, vrij hoog zijn, wat resulteert in een economisch depositieproces.

3.5 ALD-groei van enkele materialen

In de vorige secties is een beschrijving gegeven van het ALD-werkingsprincipe en de manier waarop dit geïmplementeerd is. Tijdens dit onderzoek werd gebruik gemaakt van een F-120 ALD-reactor. Dit type is specifiek voor onderzoeksdoeleinden ontworpen, wat betekent dat de reactor de flexibiliteit biedt om een vrij groot aantal precursoren (6) tegelijk te gebruiken en ook snel nieuwe precursoren te installeren. Tegelijk kan de werkingskost beperkt gehouden worden omdat de reactiezone en dus ook de precursorconsumptie minimaal is.

In deze sectie zal de ALD-groei besproken worden van enkele materialen die verder in dit werk nog zullen terugkomen. Hierbij ligt

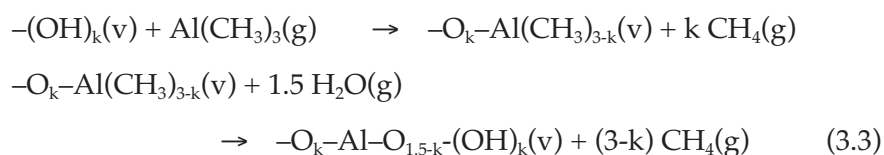
de nadruk op het praktisch demonstreren van het ALD-werkingsprincipe. Daarnaast zullen we bij elk materiaal een aantal kenmerken van het groeiproces specifiek toelichten. Bijlage A geeft een gedetailleerde samenvatting van de procesparameterinstellingen voor elk van de hierna besproken groeiprocessen.

3.5.1 Al₂O₃ op basis van TMAI en H₂O

Al₂O₃ dunne-filmlagen worden voornamelijk gebruikt als diëlektricum, als ionbarrièrelaag of als passivatielaag in elektronische en optoelektronische toepassingen. In TFEL-beeldschermen treedt Al₂O₃ op als ionbarrière tussen het glassubstraat en de transparante ITO-geleider. Gebruikt als isolatorlaag in de TFEL-structuur biedt Al₂O₃ een te lage doorslagveldsterkte, maar in combinatie met andere isolatormaterialen wordt Al₂O₃ wel vaak verkozen omwille van zijn goede thermische en chemische stabiliteit. Het met ALD gegroeide ATO bestaat uit een meerlagige structuur van Al₂O₃ en TiO₂.

ALD-groeiproces

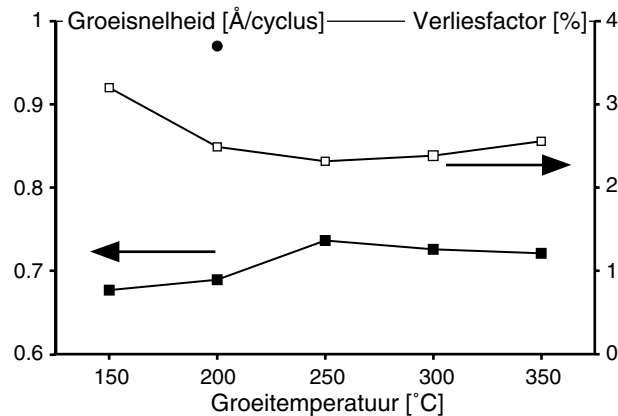
Over de ALD-groei van Al₂O₃ op basis van TMAI (trimethyl aluminium, Al(CH₃)₃) en H₂O (gedeïoniseerd) is eerder gerapporteerd in [52,53,45]. Het groeiproces zou bestaan uit de volgende deelreacties:



waaruit volgt dat zowel na de TMAI-puls als na de H₂O-puls methaan (CH₄) gevormd wordt als bijproduct tijdens de oppervlakreacties (k: tussen 0 en 3). Al₂O₃ dunne-filmlagen zijn bestudeerd in een ruim temperatuurinterval (150-500°C). Een dalende groeitemperatuur blijkt te resulteren in een structuur met lagere dichtheid, wat af te leiden valt uit de afname van de brekingsindex en van de diëlektrische constante. Dit hangt samen met de aanwezigheid van H- en C-residu's in de film, welke in veel hogere concentraties terug te vinden zijn bij lage groeitemperatuur. Niettemin blijkt Al₂O₃ zelfs bij de hoogste groeitemperatuur (500°C) amorf te zijn.

Experimenteel

Al_2O_3 dunne-filmlagen werden gegroeid tussen 150 en 350°C⁸. Bij elke depositie werd zowel een gewoon als een met ITO-contacten bedekt substraat gebruikt. Het bovencontact bij deze laatste substraten werd bekomen door het opdampen van een dun Al-laagje. Elke depositie bestond uit 2000 pulscycli, wat een filmdikte van ongeveer 140 nm opleverde. De filmdikte bleek uniform te zijn over het gehele substraatoppervlak, ongeacht de groeitemperatuur. De invloed van de temperatuur op de groeisnelheid is getoond in figuur 3.6.



Figuur 3.6: Groeisnelheid en verliesfactor $tg\delta$ van Al_2O_3 op basis van TMAI en H_2O in functie van de substraattemperatuur. Het gesloten cirkeltje bij 200°C duidt de groeisnelheid aan voor hoge H_2O -dosering.

Zoals uit de figuur blijkt, treedt er slechts een geringe temperatuurinvloed op in het onderzochte interval. Bij lage temperatuur wordt de groeisnelheid gereduceerd door onvolledige oppervlakreacties; boven 350°C [54] is er een beperkte afname door dehydroxylatie van het filmoppervlak na de H_2O -puls. Tussen 250 en 350°C is er een ALD-venster waarbinnen de groeisnelheid niet bepaald wordt door de temperatuur.

Het optreden van dehydroxylatie boven 350°C valt eveneens af te leiden uit het feit dat een hogere H_2O -dosering resulteert in een hoge-

⁸ De keuze van dit interval hangt samen met het temperatuurgebied waarin de groei van ZnS op basis van DEZn en H_2S onderzocht werd, een groeiprocès waarop in hoofdstuk 4 nog ruim teruggekomen zal worden.

re groeisnelheid (figuur 3.6), terwijl de spoelpulsduur geen invloed heeft op de groeisnelheid. Dehydroxylatie komt neer op het loslaten van een deel van de OH-liganden van het filmoppervlak, waardoor het aantal reactieve plaatsen tijdens de volgende puls daalt. Dit is een sterk temperatuur-geactiveerd proces, en treedt op bij de groei van vele oxide dunne-filmlagen met H_2O als precursor [54]. Uit dezelfde referentie blijkt eveneens dat een maximale groeisnelheid van $1.1 \text{ \AA}/\text{cyclus}$ mogelijk is, wat ongeveer overeenkomt met de groei van $1/2$ monolaag per cyclus⁹. Deze partiële monolaaggroei is te wijten aan het optreden van ruimtelijke hindering van de precursorliganden (en dan vooral CH_3). De invloed van de TMAI-dosering werd niet onderzocht, zodat de in onze experimenten gebruikte dosering niet noodzakelijk een minimale dosering is, nodig voor saturatie.

Een geringe afname van de verliesfactor $tg\delta$ (1 V, 1 kHz) werd vastgesteld bij toenemende groeitemperatuur (figuur 3.6) en hangt waarschijnlijk samen met de verminderde aanwezigheid van restproducten (C-, H-, OH-) in de Al_2O_3 dunne-filmlagen gegroeid bij hoge temperatuur. Meting van de lekstroomdichtheid in functie van het aangelegde veld leverde een doorslagveldsterkte E_{bd} ¹⁰ van ongeveer 3 MV/cm op, ongeacht de groeitemperatuur, waarmee een waarde van $2.1 \text{ \mu C}/\text{cm}^2$ voor de isolatorkwaliteitsfactor $Q = \epsilon_0 \epsilon_r E_{bd}$ correspondeert.

Op basis van deze resultaten werd de groeitemperatuur van de Al_2O_3 isolatorlagen van de in hoofdstuk 5 gefabriceerde ZnS:Mn TFEL-cellen niet constant gehouden, maar aangepast aan de groeitemperatuur van de fosforlaag.

3.5.2 ZnS:Mn op basis van ZnCl_2 , MnCl_2 en H_2S

Over de ALD-groei van ZnS:Mn op basis van ZnCl_2 , MnCl_2 en H_2S en over de dunne-filmeigenschappen, structureel en opto-elektrisch, is al uitvoerig gerapporteerd [55,56,57] sinds deze fosfor 25 jaar geleden

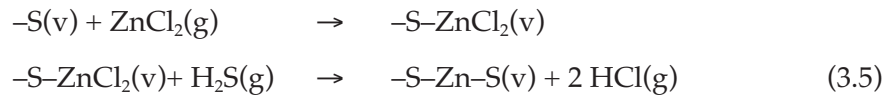
⁹ Al_2O_3 (saffier): 1 monolaag = 0.217 nm.

¹⁰ De doorslagveldsterkte E_{bd} is hier gedefinieerd als het veld waarvoor de lekstroomdichtheid $1 \text{ \mu A}/\text{cm}^2$ bereikt.

voor het eerst gefabriceerd werd. Wij willen ons hier beperken tot het beschrijven van de invloed van de procesparameterinstellingen voor de MnCl_2 -puls op de uniformiteit en concentratie van de Mn-dotering.

ALD-groeiproces

Zoals reeds aangehaald, bestaat het ALD-groeiproces voor ZnS op basis van ZnCl_2 en H_2S uit de volgende deelreacties:



waarbij enkel na de H_2S -puls HCl als bijproduct gevormd wordt. Dit mechanisme geeft aanleiding tot de groei van 1/2 monolaag per cyclus.

Experimenteel

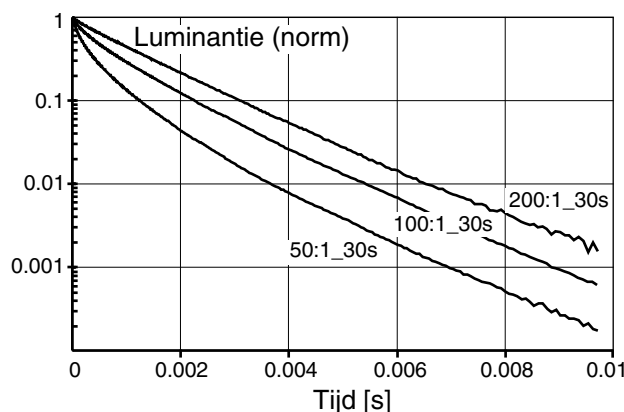
ZnS:Mn TFEL-cellen werden gefabriceerd waarbij de procesparameterinstellingen voor de MnCl_2 -puls werden gevarieerd. Het groeien van de volledige TFEL-structuur werd in één vacuümstap uitgevoerd. De ZnS:Mn groeitemperatuur werd onveranderd op 500°C gehouden, terwijl de Al_2O_3 isolatorlagen gegroeid werden bij 300°C . Het MnCl_2 -poeder werd in de reactor verhit tot 480°C . De dampdruk die bij deze temperatuur gecreëerd wordt, is echter amper voldoende om het substraatoppervlak te satureren. Daarnaast is ook de reactiviteit met het oppervlak beperkt, zodat een relatief lange MnCl_2 -pulsduur noodzakelijk is. Bij deze experimenten werd vertrokken van een 100:1_30s pulsschema¹¹, waarna de invloed van pulsduur en pulsverhouding afzonderlijk werden nagegaan¹²:

- MnCl_2 -pulsduur: 10 s, 20 s, 30 s, 40 s.
- ZnCl_2 : MnCl_2 pulsverhouding: 50:1, 100:1, 200:1.

¹¹ 100:1 = ZnCl_2 : MnCl_2 pulsverhouding (i.e. de fractie van de ZnCl_2 -pulsen die vervangen werd door een MnCl_2 -puls); 30 s = MnCl_2 -pulsduur.

¹² Tijdens het pulsen van MnCl_2 wordt gelijktijdig ook ZnCl_2 gepulst, wat resulteert in een betere uniformiteit van de dotering over het substraatoppervlak.

Uit deze experimenten volgt dat de uniformiteit van de dotering over het substraatoppervlak voornamelijk bepaald wordt door de MnCl_2 -pulsduur, terwijl de Mn-concentratie in de ZnS fosforlaag zowel van de pulsduur als van de ZnCl_2 : MnCl_2 pulsverhouding afhangt. Figuur 3.7 toont de invloed van de pulsverhouding op het luminescent verval, waarbij een hogere Mn-concentratie leidt tot een sneller verval.



Figuur 3.7: Invloed van de ZnCl_2 : MnCl_2 pulsverhouding op het luminescent verval van ZnS:Mn TFEL-cellen.

Een derde factor met een merkelijke invloed op de Mn-concentratie bleek de toestand van het MnCl_2 -precursormateriaal tijdens depositie te zijn: de hoeveelheid precursor aanwezig in het kroesje, al dan niet gebruikt tijdens de vorige depositie. De reden hiervoor is te vinden in de lage dampdruk van MnCl_2 , waardoor saturatie van het substraatoppervlak moeilijk bekomen wordt. De resultaten waren als gevolg hiervan niet steeds eenduidig te interpreteren.

De helderheid vertoont een kritische afhankelijkheid van de Mn-concentratie. Uit de experimenten kon afgeleid worden dat een optimale concentratie bekomen wordt bij een ZnCl_2 : MnCl_2 pulsverhouding tussen 50:1 en 100:1. De beste uniformiteit werd bekomen voor de langste MnCl_2 -pulsduur. Voor de verouderingsexperimenten op chloride-gebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen in hoofdstuk 5 is daarom gebruikt gemaakt van TFEL-cellen die gefabriceerd zijn met een 80:1_40s pulsschema.

3.6 Conclusies

In dit hoofdstuk werd het werkingsprincipe van de atoomlaag depositietechniek (ALD) uiteengezet, en werden de eigenschappen en voordelen samengevat. Tijdens dit doctoraat is de ALD-techniek voornamelijk gebruikt om dunne-filmlagen te groeien voor elektroluminescente toepassingen. In de volgende twee hoofdstukken zal een beschrijving gegeven worden van een ALD-groeiproces voor ZnS op basis van een nieuwe Zn-precursor (hoofdstuk 4) en zal het elektro-optisch gedrag van hierop gebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen gekarakteriseerd worden (hoofdstuk 5). Vervolgens zal in hoofdstuk 6 de ontwikkeling van een nieuwe hybride EL-structuur besproken worden, waarbij voordelig gebruik gemaakt wordt van het vermogen van ALD om dunne-filmlagen te groeien op oppervlakken die een relatief grote ruwheid vertonen.

Hoofdstuk 4

ALD-groei van DEZn-gebaseerde dunne-filmlagen

In hoofdstuk 3 werd het werkingsprincipe van de ALD-techniek beschreven. De voorbeelden hebben aangetoond dat voor sommige materialen geschikte procesomstandigheden gevonden kunnen worden waarbinnen zelfgelimiteerde groei van (partiële) monolagen mogelijk is. In dit hoofdstuk wordt de ALD-groei van ZnS op basis van een organometallische Zn-precursor behandeld. Dit groeiproces zal in hoofdstuk 5 gebruikt worden voor de fabricatie van ZnS:Mn TFEL-cellen die een verbeterde lange-termijnstabiliteit vertonen in vergelijking met gelijkaardige cellen op basis van het chloride-gebaseerde ALD-proces (zie 3.5.2). Tevens is de ALD-groei van ZnO:Al met deze Zn-precursor onderzocht, een materiaal dat als transparante geleider in hoofdstuk 6 gebruikt zal worden voor de ontwikkeling van hybride EL-structuren. Tenslotte zal de mogelijkheid gedemonstreerd worden om met ALD optische componenten te fabriceren.

4.1 ZnS dunne-filmlagen op basis van DEZn en H₂S

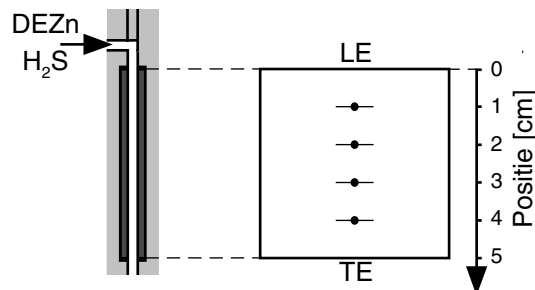
Verschillende precursorcombinaties zijn reeds toegepast om ZnS dunne-filmlagen te groeien met ALD. Hoewel ALD-groei mogelijk is

op basis van de elementen Zn en S, worden bijna enkel verbindingen gebruikt. Het meest onderzochte en toegepaste ALD-proces is gebaseerd op de precursoren ZnCl_2 en H_2S , en tot onlangs werd voor ZnS:Mn TFEL-beeldschermen gefabriceerd met ALD uitsluitend deze precursorcombinatie gebruikt. Deze beeldschermen vertonen evenwel een continue verzachting van de L - V karakteristiek bij langdurig aansturen. Aangezien vermoed wordt dat deze veroudering gerelateerd is met de aanwezigheid van Cl in de ZnS film, afkomstig van ZnCl_2 (en MnCl_2), is onderzoek verricht naar alternatieven voor de Zn-precursor. Precursoren die, in combinatie met H_2S , aanleiding geven tot de ALD-groei van ZnS zijn [58]: ZnAc (zink acetaat, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), ZnOAc (zink oxy-acetaat, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$), Zn(thd)₃ (thd = 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionaat), DMZn (dimethyl zink, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$). Het gebruik van deze precursoren voor de depositie van de ZnS(:Mn)-fosforlaag heeft evenwel niet geleid tot ZnS:Mn TFEL-beeldschermen die stabiele L - V karakteristieken vertonen bij langdurig aansturen [59].

Vrij recent (1997) werd door Planar International (Finland) een nieuw ALD-proces voorgesteld voor de depositie van ZnS:Mn, op basis van DEZn (diethyl zink, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) en H_2S [60]. Beeldschermen, gefabriceerd gebruikmakende van deze precursorcombinatie, bleken daarentegen wel een goede lange-termijnstabiliteit te hebben. Gegevens over de specifieke kenmerken van dit groeiproces in een gasstroom-type ALD-reactor zijn evenwel beperkt. De ALD-groei van ZnS of ZnSe op basis van DEZn (of DMZn) is anderzijds wel al onderzocht in enigszins verwante depositiesystemen zoals MOMBE [61,62], MOVPE [63,64], MOCVD [65,66] of [67]. De resultaten blijken echter sterk 'systeem-afhankelijk' te zijn. Bovendien onderscheidt ALD zich van deze systemen door de relatief hoge werkingsdruk (van de orde mbar) en het dynamisch karakter van het reactieproces (snel pulsen), waardoor de omstandigheden waarin de reacties aan het filmmoppervlak plaatsvinden sterk afwijken van de evenwichtssituatie [30]. Daarom werd de groei van ZnS op basis van DEZn en H_2S met ons gasstroom-type ALD-reactor onderzocht en werden vervolgens ZnS:Mn TFEL-cellen gefabriceerd op basis van dit proces. De resultaten van dit onderzoek zijn gepubliceerd in [68].

4.1.1 Experimenteel

Voor de studie van het groeiproces werden ZnS dunne-filmlagen gegroeid op Corning C1737 glassubstraten [69]. Het aantal pulscycli werd onveranderd op 2000 gehouden. De invloed van de procesparameters op de filmgroei werd voornamelijk onderzocht op basis van transmissiemetingen, waaruit filmparameters als dikte (en dus groeisnelheid), brekingsindex en absorptie konden afgeleid worden (2.1.1). De uniformiteit van de filmgroei werd nagegaan door de transmissie te meten op een aantal plaatsen op het substraatooppervlak, volgens de precursorstroomrichting. Hierbij is de positie van elk meetpunt gedefinieerd als de afstand tot de substraatzijde waar de precursor-gassen eerst in contact komen met het oppervlak ('leading edge', LE), zoals aangegeven in figuur 4.1. XRD- en SEM-metingen werden pas in een later stadium van dit doctoraat uitgevoerd (zie hoofdstuk 5).



Figuur 4.1: Links: verticale doorsnede van het toevoerpad van de precursoren (DEZn en H₂S) naar de substraten. Rechts: substraatooppervlak, met aanduiding van de LE (leading edge) en TE (trailing edge) van het substraat, en de meetpunten op het filmoppervlak.

4.1.2 Procesparameters

Uit verkennende experimenten kon afgeleid worden dat de groeitemperatuur, de duur van de spoelpulsen en de DEZn-dosering een doorslaggevende rol spelen in het ZnS groeiproces. De invloed van deze procesparameters werd dan ook grondiger onderzocht. Een overzicht van de procesparameterinstellingen:

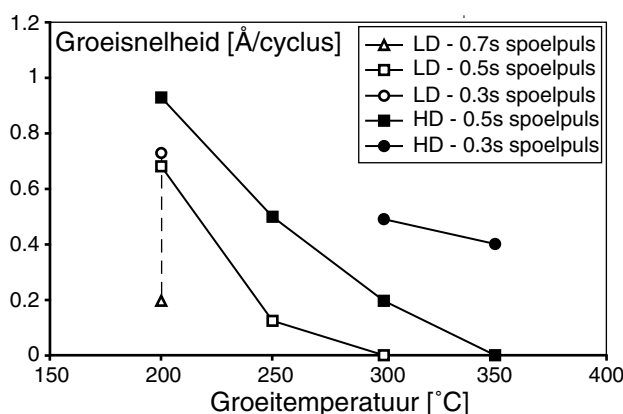
- Groeitemperatuur: 200°C, 250°C, 300°C of 350°C.

- Duur van de spoelpulsen: 0.3 s, 0.5 s of 0.7 s. De invloed van elke spoelpuls afzonderlijk is niet onderzocht.
- DEZn-dosering: lage dosering (LD) (pulsduur = 0.2 s, debiet = 30%) of hoge dosering (HD) (pulsduur = 0.4 s, debiet = 90%). De DEZn-cilinder werd tijdens depositie gekoeld tot 20°C; het debiet werd geregeld met een naaldklep.

De invloed van de H₂S-dosering werd niet systematisch onderzocht; tijdens de experimenten is evenwel gebleken dat deze niet bepalend is in het ZnS groeiproces. Het debiet werd zoals in het ZnCl₂-proces ingesteld op 5-5.5 sccm, met een pulsduur van 0.2 s.

Groeitemperatuur

Figuur 4.2 geeft een overzicht van de uitgevoerde ZnS groeiexperimenten. De groeisnelheid werd afgeleid uit de transmissiemetingen voor het meetpunt verst verwijderd van de LE.

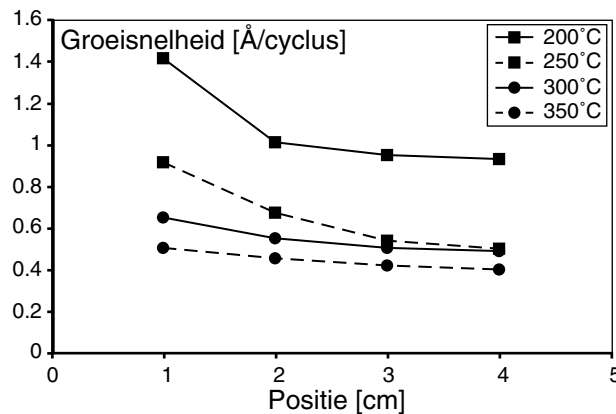


Figuur 4.2: Invloed van de groeitemperatuur op de ZnS groeisnelheid, voor verschillende procesparameterinstellingen. Open symbolen stellen de groeisnelheid voor bij lage dosering; de groeisnelheid bij hoge dosering is weergegeven door gesloten symbolen. De duur van de spoelpulsen wordt aangeduid door driehoeken (0.7 s), vierkanten (0.5 s) of cirkels (0.3 s). De groeisnelheid werd afgeleid uit de dikte van de ZnS film aan de TE.

Zoals uit de figuur blijkt, neemt de groeisnelheid sterk af in functie van de groeitemperatuur, voor alle procesparameterinstellingen. Vanaf 300°C treedt enkel bij hoge DEZn-dosering en korte spoelpul-

sen een aanvaardbare groeisnelheid op; minder gunstige procesparameterinstellingen resulteerden in een extreem dunne film of er trad geen filmgroei op. De maximale groeisnelheid vertoont een daling van 0.95 Å/cyclus bij 200°C tot 0.5 Å/cyclus bij 250°C en 300°C, en 0.45 Å/cyclus bij 350°C. (Hierbij dient evenwel opgemerkt te worden dat niet alle procesparametercombinaties werden onderzocht.) Deze waarden komen vrij goed overeen met deze gepubliceerd in [60].

Figuur 4.3 toont de invloed van de groeitemperatuur op de uniformiteit van de ZnS dunne-film laag. Hoewel in alle gevallen een afname van de dikte volgens de precursorstroomrichting kan waargenomen worden, is de relatieve diktevariatie bij 300°C en 350°C veel minder belangrijk, ondanks de kortere spoelpulsen. Anderzijds is in het hele temperatuurgebied de variatie over de tweede helft van het substraat vrij gering, wat erop wijst dat schaling naar grotere substraatformaten zal resulteren in uniforme filmgroei over het grootste deel van het substraat [28].



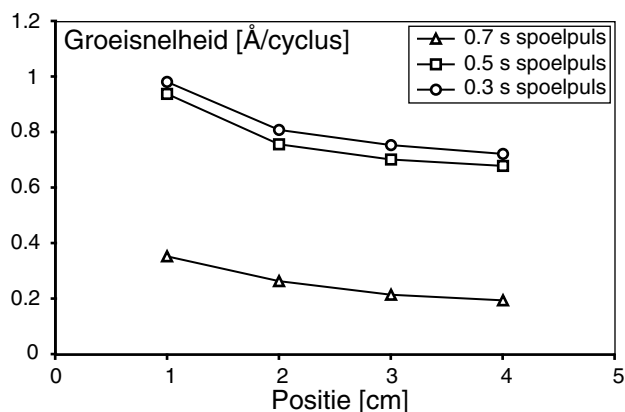
Figuur 4.3: Invloed van de groeitemperatuur op de ZnS groeisnelheid en filmuniformiteit. Het dikteprofiel bij elke groeitemperatuur correspondeert met de beste ZnS-film voor die temperatuur (200°C, 250°C: HD, 0.5 s spoelpuls / 300°C, 350°C: HD, 0.3 s spoelpuls).

Spoelpulsen

In figuur 4.2 is bij een groeitemperatuur van 200°C eveneens de invloed van de spoelpulsduur afzonderlijk weergegeven, voor een lage

DEZn-dosering. Een beperkte daling van de groeisnelheid treedt op wanneer de pulsduur verlengd wordt van 0.3 s tot 0.5 s; een verdere toename resulteerde echter in een drastische reductie van de groeisnelheid. Een gelijkaardige afhankelijkheid werd vastgesteld bij hogere groeitemperatuur (300°C, 350°C), maar de noodzaak om de spoelpulsen kort te houden was in dat geval nog veel dwingender.

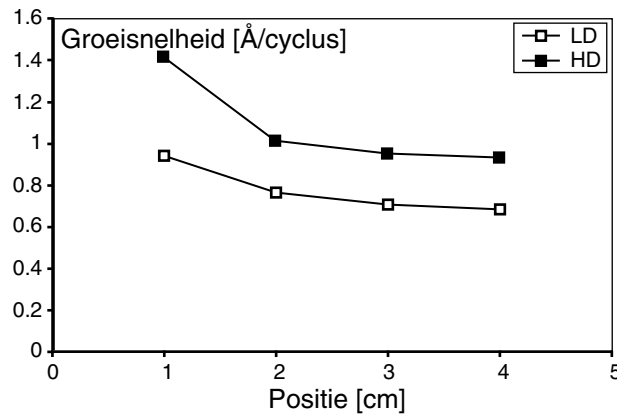
Het sequentieel pulsen van de precursoren is essentieel om ALD-groei te kunnen bekomen; indien beide precursoren gelijktijdig aanwezig zijn, zullen deze reeds in de gasfase reageren met elkaar, tot één van beide uitgeput is. In de F-120 ALD-reactor komen de precursorkanalen pas vlak vóór de substraatzone (~ 1 cm) samen [70], waardoor deze CVD-groei door precursormenging deels ook op het substraat plaatsvindt. Dit resulteert in een diktevariatie volgens de stroomrichting, vooral aan de LE. Er treedt evenwel steeds een zekere uitspreiding op van de precursorpulsen, zodat het noodzakelijk is om spoelpulsen te introduceren tussen beide precursorpulsen opdat precursormenging grotendeels vermeden zou worden (zie 3.4, [51]). Men kan dan ook verwachten dat de filmuniformiteit zal verbeteren door de spoelpulsen te verlengen. Figuur 4.4 toont evenwel aan dat in het geval van ZnS op basis van DEZn en H₂S het dikteprofiel over het substraattooppervlak niet merkkelijk beïnvloed wordt wanneer langere spoelpulsen worden toegepast, hoewel de groeisnelheid wel afneemt.



Figuur 4.4: Invloed van de duur van de spoelpulsen op de ZnS groeisnelheid en filmuniformiteit. De ZnS dunne-filmlagen werden gegroeid bij 200°C, met een lage DEZn-dosering.

DEZn-dosering

Figuur 4.2 geeft aan dat de groeisnelheid in het door ons onderzochte temperatuurgebied sterk afhankelijk is van de DEZn-dosering, wat erop zou kunnen wijzen dat de lage dosering onvoldoende is om het volledige substraatoppervlak te satureren. Een te lage dosering van één van de precursoren manifesteert zich typisch door een scherpe daling van de groeisnelheid aan de TE van het substraat, aangezien deze precursor uitgeput geraakt vóór het filmoppervlak aan de TE gesatureerd kan worden. Figuur 4.5 toont de invloed van de DEZn-dosering op de groeisnelheid en de uniformiteit van de ZnS dunne-film laag, bij 200°C en met een spoelpulsduur van 0.5 s. De hoge dosering resulteert in een hogere groeisnelheid. Uit het dikteprofiel bij de LD-situatie blijkt echter duidelijk dat de groeisnelheid niet zozeer aan de TE afneemt, maar over hele substraat. Gelijkaardige vaststellingen konden gemaakt worden bij hogere groeitemperatuur.



Figuur 4.5: Invloed van de DEZn-dosering op de ZnS groeisnelheid en film-uniformiteit. De ZnS dunne-filmlagen werden gegroeid bij 200°C, met een spoelpulsduur van 0.5 s.

4.1.3 ALD-groeiproces

Echte ALD-groei treedt op wanneer aan de volgende voorwaarden is voldaan [51]:

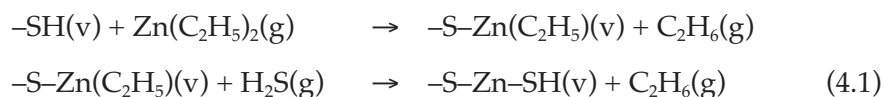
- De filmgroei verloopt via heterogene oppervlakreacties.

- Na elke precursorpuls is er een uniforme bedekking van het oppervlak.

Dit betekent dat het groeiproces gecontroleerd wordt door gesatureerde oppervlakreacties (chemisorptie van de precursoren aan het filmoppervlak), waarbij de dosering van beide precursoren voldoende hoog is om het volledige oppervlak te satureren en daarnaast geen precursormenging optreedt. Onder die voorwaarden kunnen uniforme dunne-filmlagen gegroeid worden met een groeisnelheid die onafhankelijk is van de precursor dosering.

De experimenten in 4.1.2 tonen evenwel aan dat het groeien van ZnS dunne-filmlagen op basis van DEZn en H₂S minder eenvoudig te interpreteren valt, aangezien geen procesvenster gevonden kon worden waarbinnen gesatureerde en uniforme filmgroei optreedt. Terwijl de bepaling van het dikteprofiel volgens de stroomrichting voor vele groeiprocessen een middel is om de invloed van de procesparameters op de filmgroei na te gaan, blijkt het dikteprofiel bij het hier bestudeerde ZnS groeiproces niet significant beïnvloed te worden door de DEZn-dosering en de duur van de spoelpulsen, hoewel de groeisnelheid wel sterk afhankelijk is van deze parameterinstellingen.

Een mogelijk groeiproces voor ZnS op basis van DEZn en H₂S zou, in overeenstemming met de groeiprocessen voor ZnO [46] en Al₂O₃ [52] op basis van alkylprecursoren $-(\text{CH}_3)_n$, $-(\text{C}_2\text{H}_5)_n$, uit de volgende deelreacties kunnen bestaan:



waarbij $k = 1$ ¹³. Dit moet echter nog bevestigd worden door analyse van de bijproducten na elke precursorpuls, gebruikmakende van een kwartskristal microbalans of massaspectrometer.

Een daling van de groeisnelheid bij toenemende spoelpulsduur wijst op het optreden van desorptie van liganden van het filmopper-

¹³ k kan een waarde tussen 0 en 2 hebben. Voor de eenvoud is k in (4.1) gelijkgesteld aan 1, waarbij ervan uitgegaan wordt dat na beide precursorpulsen een gelijke hoeveelheid ethaan (C₂H₆) gevormd wordt als bijproduct.

vlak, waardoor het aantal reactieve plaatsen tijdens de volgende precursorpuls gereduceerd wordt. Een gelijkaardig fenomeen treedt (in mindere mate) op bij de groei van Al₂O₃, op basis van TMAI en H₂O (zie 3.5.1), en ZnO, op basis van DMZn en H₂O ([46]), waar de groeisnelheid gereduceerd wordt door dehydroxylatie van het filmoppervlak na de H₂O-puls. De groeisnelheid is bijgevolg in zekere zin afhankelijk van de H₂O-dosering [54].

Bij de groei van ZnS op basis van DEZn en H₂S blijkt daarentegen dat de groeisnelheid vooral beïnvloed wordt door de DEZn-dosering, wat wijst op het optreden van desorptie van ethyl-liganden van het filmoppervlak na de DEZn-puls. Aangezien desorptie een temperatuur-geactiveerd proces is, kan men verwachten dat het aantal reactieve plaatsen op het filmoppervlak na de DEZn-puls sterk gereduceerd wordt bij hogere groeitemperatuur, wat in overeenstemming is met de nood voor een hoge DEZn-dosering en korte spoelpulsen om een aanvaardbare groeisnelheid te bekomen. Eenzelfde afhankelijkheid van de groeitemperatuur is ook vastgesteld bij de groei van ZnSe op basis van DMZn en H₂Se in een MOVPE-reactor [64]. We kunnen bijgevolg concluderen dat gesatureerde en dus zelfgelimiteerde ALD-groei van ZnS op basis van DEZn en H₂S wordt tegengegaan door de desorptie van onstabiele ethyl-liganden.

Zoals hierboven reeds vermeld, vertonen de ZnS dunne-filmlagen een zekere diktevariatie volgens de stroomrichting, voor alle onderzochte groeitemperaturen. Deze variatie wordt veroorzaakt doordat CVD-groei optreedt door de gelijktijdige aanwezigheid van beide precursoren. De geringe afhankelijkheid van de spoelpulsduur geeft echter aan dat deze precursormenging niet voortkomt uit het gedeeltelijk overlappen van de precursorpulsen. De oorzaak moet daarom gezocht worden in de trage desorptie van precursormateriaal afgezet op de wanden van de stroomkanalen vóór de substraatzone [43]. De legitimiteit van deze hypothese wordt ondersteund door de aanwezigheid van een donkere film op de wanden van het DEZn-precursorkanaal, die dan als bron kan dienen voor DEZn tijdens de H₂S-puls. De afzetting van DEZn-materiaal vóór de substraatzone kan wijzen op condensatie van de precursor in de temperatuurzones

vóór de substraatzone, wat mogelijk verklaart waarom de filmuniformiteit verbetert bij hogere groeitemperatuur: aangezien de condensatie van DEZn vóór de substraatzone dan veel minder belangrijk is, zal de desorptie van voordien gecondenseerd DEZn ook veel beperkter zijn.

4.1.4 ALD-groei van ZnS – conclusies

Door het optreden van desorptie verloopt de groei niet via gesaturerde oppervlakreacties, waardoor het ZnS groeiproces op basis van DEZn en H₂S niet beantwoordt aan de voorwaarden voor echte ALD-groei. Een vergelijking van de groeisnelheid 0.5 Å/cyclus bij 300°C met de roosterconstante 5.4093 Å van kubisch [60] ZnS toont dat slechts een fractie van een monolaag gegroeid wordt tijdens elke pulscyclus. Een voor de hand liggende oorzaak hiervoor is het optreden van ruimtelijke hindering door de (ethyl-)liganden. Daarnaast zal de groeisnelheid ook in zekere mate gereduceerd worden door het optreden van desorptie. Anderzijds vertoont het dikteprofiel een vrij grote variatie, door het optreden van CVD-groei aan de LE van het substraat. De uniformiteit voorbij de LE is evenwel vrij goed.

Ondanks de inherente nadelen van dit ZnS groeiproces is het nog steeds mogelijk om dunne-filmlagen te groeien met een digitaalgecontroleerde dikte, op voorwaarde dat de DEZn-dosering en de spoelpulsduur nauwkeurig ingesteld worden. Dit zal gedemonstreerd worden in sectie 4.3. In hoofdstuk 5 zal het doteren van ZnS met een organometallische Mn-precursor onderzocht worden en zullen ZnS:Mn TFEL-cellen gefabriceerd worden op basis van dit proces.

4.2 ZnO:Al op basis van DEZn, TMAI en H₂O

Transparante geleidende materialen worden gebruikt in toepassingen waar elektrisch contact gemaakt moet worden over een grote oppervlakte, terwijl de onderliggende structuur optisch toegankelijk blijft in het zichtbaar gebied [71,72]. Dergelijke materialen zijn typisch oxides (transparent conducting oxide, TCO) met een grote verboden zone, die (intentioneel) ‘gedegenerereerd’ worden met onzuiverheids-

elementen [73]. Hierdoor wordt het oxide geleidend en blijft de transparantie grotendeels behouden.

Voor vlakke-beeldschermtoepassingen wordt bijna uitsluitend gebruik gemaakt van ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), wegens de goede geleidbaarheid, transparantie en etsbaarheid van dit materiaal [72,74]. Desondanks wordt nog steeds onderzoek verricht naar betere (meer geleidende) TCO materialen, enerzijds aangezien de huidige haalbare geleidbaarheid voor sommige toepassingen nog steeds ontoereikend is¹⁴, anderzijds omdat de fabricatie van ITO relatief duur is door de zeldzaamheid van In [74]. ZnO:X (X = Al, F, Ga, ...) is één van de alternatieve TCO materialen dat onderzocht wordt en in de toekomst ITO zou kunnen vervangen voor vlakke beeldschermen. Afhankelijk van de depositiemethode en het dotingselement zijn waarden tot beneden $2 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ gerapporteerd voor de resistiviteit.

De depositie van ZnO:Al met ALD is reeds beschreven in een aantal publicaties ([46,47,75]), voor toepassing als transparant bovencontact voor dunne-filmzonnecellen. Een groeiproces op basis van DMZn (of DEZn), TMAI en H₂O resulteerde in transparante lagen met een resistiviteit van $1 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$. De groei van ZnO:Al met DEZn als Zn-precursor is door ons onderzocht voor de fabricatie van transparante bovencontacten in hybride elektroluminescente structuren. Aangezien een vrij volledige kennis van dit ALD-proces reeds gekend en gepubliceerd was, is enkel getracht de procesparameterinstellingen te optimaliseren voor onze ALD-reactor.

4.2.1 Experimenteel

ZnO:Al dunne-filmlagen werden gegroeid op Corning C1737 glas-substraten. Elke depositie bestond uit 2000 pulscycli; het doteren van de ZnO laag met Al werd bekomen door een fractie van de DEZn-pulsen te vervangen door een TMAI-puls. Groeisnelheid, brekingsindex en absorptie werden afgeleid op basis van transmissiemet-

¹⁴ Minimale geleidingsweerstand van ITO $\approx 1 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$. De serieweerstand van het transparante contact draagt in belangrijke mate bij tot het vermogenverbruik van een beeldscherm.

gen. De mate van transparantie volgde eveneens uit deze metingen. Aangezien bij alle experimenten een uniforme filmdikte werd bekomen over het gehele substraatoppervlak, wordt hier enkel de groeisnelheid besproken. De resistiviteit werd bepaald uit de gemeten waarde voor de vierkantsweerstand. Aanvullend werden in een aantal gevallen AFM-metingen van het filmoppervlak uitgevoerd.

4.2.2 Procesparameters

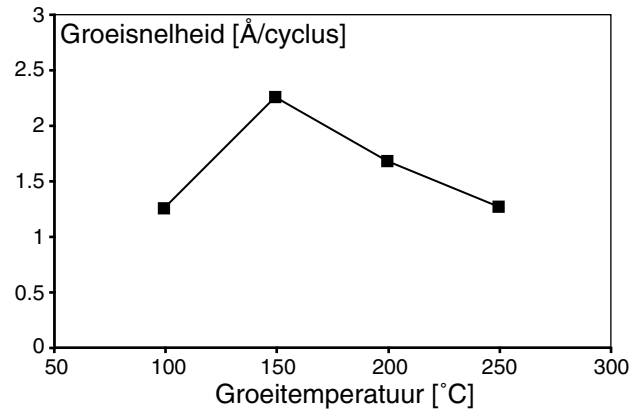
Tijdens de experimenten werd enkel de invloed van de groeitemperatuur en van de Al-dotering onderzocht; het pulsschema werd onveranderd gehouden, met precursorpulsen van 200 ms en spoelpulsen van 400 ms. De volgende procesparameterinstellingen werden gebruikt:

- Groeitemperatuur: 100°C, 150°C, 200°C of 250°C.
- DEZn:TMAI pulsverhouding: 100:1, 33:1, 19:1 of 14:1.

De DEZn-cilinder werd tijdens depositie gekoeld tot 20°C, wat merkbaar lager is dan in [46]. Ondanks deze relatief lage DEZn-dosering konden toch vergelijkbare groeisnelheden behaald worden.

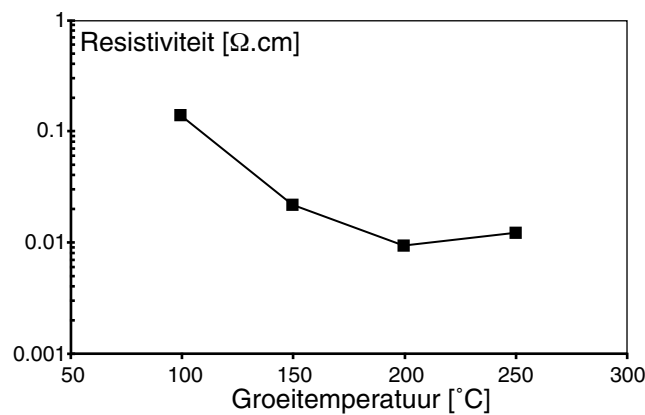
Groeitemperatuur

ZnO dunne-filmlagen werden gegroeid tussen 100°C en 250°C. De invloed van de groeitemperatuur op de groeisnelheid is getoond in figuur 4.6. Zoals uit de figuur blijkt, treedt een maximum op bij 150°C. De daling van de groeisnelheid bij hogere groeitemperatuur wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de desorptie van OH-liganden van het filmoppervlak, zoals ook waargenomen wordt bij de groei van Al₂O₃ op basis van TMAI en H₂O (zie 3.5.1, [54]). Beneden 150°C neemt de groeisnelheid weer af, waarschijnlijk doordat de activatie-energie voor één van de deelreacties te hoog is. Het optreden van dehydroxylatie na de H₂O-puls kon afgeleid worden uit de (zwakke) afhankelijkheid van de groeisnelheid voor de H₂O-dosering (niet getoond). Dit kan eveneens het verschil verklaren tussen de door ons vastgestelde groeisnelheden en de lagere waarden vermeld in referentie [46]. Er werd geen invloed van de DEZn-dosering vastgesteld.



Figuur 4.6: Invloed van de groeitemperatuur op de ZnO groeisnelheid.

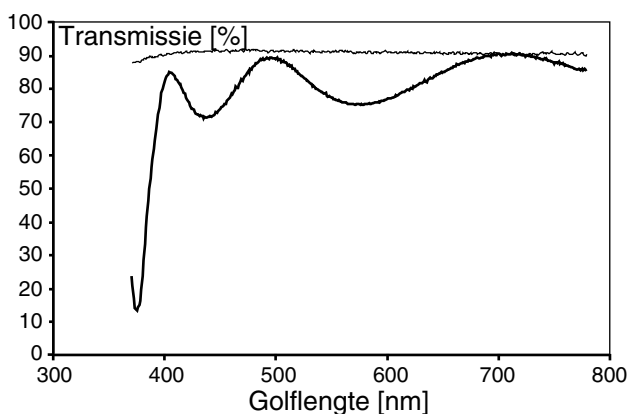
Zowel de geleidbaarheid als de mate van transparantie zijn onderzocht voor deze ZnO dunne-filmlagen. De resistiviteit van ZnO in functie van de groeitemperatuur is weergegeven in figuur 4.7. Hieruit volgt dat een minimale resistiviteit van $9.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ bekomen wordt bij 200°C.



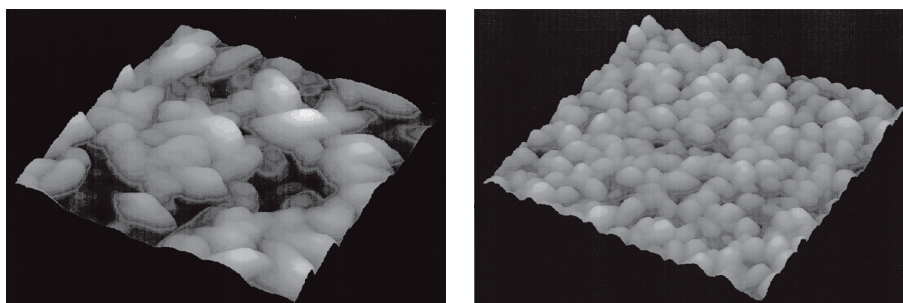
Figuur 4.7: Invloed van de groeitemperatuur op de resistiviteit van ZnO.

Anderzijds is de transmissie van ZnO vanaf 150°C voldoende hoog om gebruikt te kunnen worden als transparante geleider. Figuur 4.8 toont het transmissiespectrum van een ZnO dunne-filmlaag, gegroeid bij 200°C. Het spectrum vertoont een typisch interferentiepatroon, met een gemiddelde transmissie in het zichtbaar gebied (tussen 400

en 700 nm) groter dan 80% (niet gecorrigeerd voor de transmissie van het glassubstraat). Beneden 380 nm neemt de absorptie sterk toe, wat gerelateerd kan worden aan de verboden zone van ZnO: $E_g \approx 3.3$ eV [76]. Anderzijds wordt de transmissie van ZnO, gegroeid bij 150°C, verstoord door het optreden van verstrooiing aan het filmoppervlak, wat niet of veel minder het geval is bij de ZnO dunne-filmlagen gegroeid bij 200°C en 250°C. Dit is te wijten aan de grotere filmruwheid, zoals blijkt uit de AFM-metingen getoond in figuur 4.9. Door de veel grotere korrelgrootte bij 150°C is de ruwheid dan ook van de orde 20 nm (ter vergelijking, bij 200°C: 4 nm).



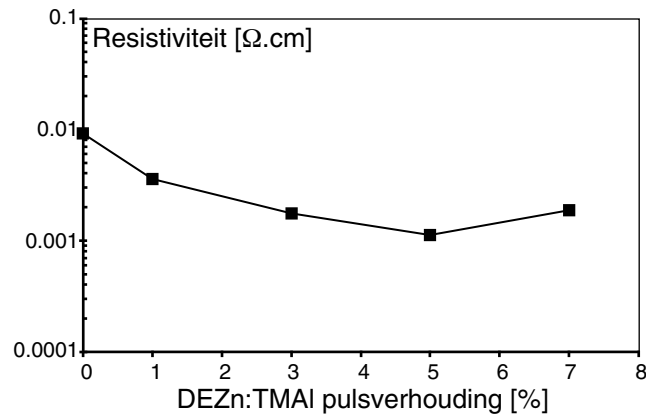
Figuur 4.8: Transmissiespectrum van een ZnO dunne-filmlaag (dikte 340 nm), gegroeid bij 200°C. De transmissie van het glassubstraat is eveneens getoond (dunne lijn).



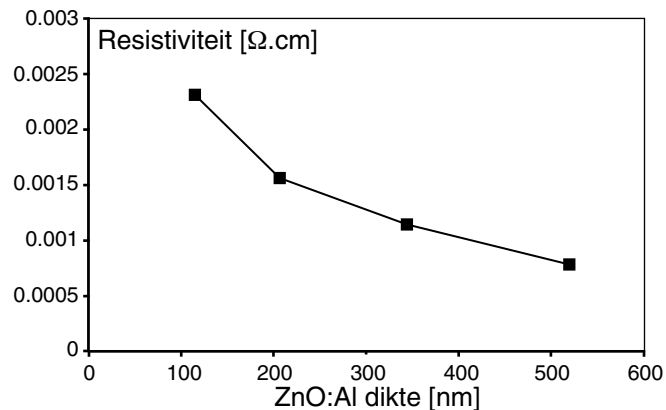
Figuur 4.9: AFM-meting van het ZnO oppervlak bij 150°C (links) en bij 200°C (rechts). Getoonde oppervlakte: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Vertikale schaal: 0-135 nm (links), 0-32 nm (rechts).

DEZn:TMAI pulsverhouding

Op basis van de vorige experimenten werd de invloed van de Al-dotering onderzocht bij de optimale groeitemperatuur 200°C. Figuur 4.10 toont de resistiviteit van ZnO:Al in functie van de DEZn:TMAI pulsverhouding.



Figuur 4.10: Invloed van de DEZn:TMAI pulsverhouding op de ZnO:Al resistiviteit, bij 200°C (1%: 100:1, 3%: 33:1, 5%: 19:1, 7%: 14:1).



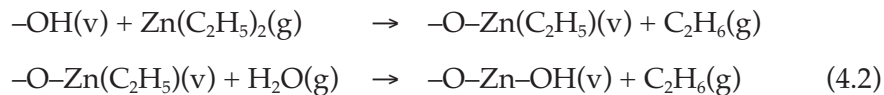
Figuur 4.11: Invloed van de dikte van de ZnO:Al dunne-filmlaag op de resistiviteit, bij 200°C (DEZn:TMAI pulsverhouding = 19:1).

Uit figuur 4.10 blijkt dat een optimale Al-concentratie bereikt wordt wanneer 5% (19:1) van de DEZn-pulsen vervangen wordt door een TMAI-puls. Dit resulteert in een resistiviteit van $1.1 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$,

wat correspondeert met een vierkantsweerstand van $32 \Omega_{sq}$ voor een ZnO:Al dunne-filmlaag van 340 nm. Dit is vergelijkbaar met de minimale resistiviteit gerapporteerd in [46], eveneens bij 200°C , maar met een DEZn:TMAI pulsverhouding van 33:1 en voor een filmdikte van 750 nm. De resistiviteit vertoont echter een zekere afhankelijkheid van de dikte (figuur 4.11): een resistiviteit van $7.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ werd bekomen voor een dikte van 520 nm ($R_{sq} = 15 \Omega$). De transmissie van ZnO:Al werd niet beïnvloed door de aanwezigheid van Al in de film.

4.2.3 ALD-groeiproces

Analoog aan het in [46] beschreven groeiproces voor ZnO op basis van DMZn en H_2O , kunnen we een groeiproces voorstellen voor ZnO op basis van DEZn en H_2O , bestaande uit de volgende deelreacties:



waarbij $k = 1$ (zie voetnoot 13). Zowel na de DEZn-puls als na de H_2O -puls wordt ethaan (C_2H_6) gevormd als bijproduct.

In 4.1 bleek dat de groei van ZnS op basis van DEZn en H_2S sterk beïnvloed wordt door het optreden van desorptie van ethyl-liganden van het filmoppervlak, na de DEZn-puls. De resultaten van de experimenten in 4.2 tonen aan dat desorptie ook in het ZnO groeiproces op basis van DEZn en H_2O een rol speelt; er blijken echter duidelijke verschilpunten te zijn tussen beide enigszins verwante ALD-processen.

- De groeisnelheid is voor beide ALD-processen afhankelijk van de dosering van één van beide precursoren: voor ZnO is dit de H_2O -dosering, voor ZnS de DEZn-dosering. We konden hieruit afleiden dat de groeisnelheid van ZnO gereduceerd wordt door de desorptie van OH-liganden, terwijl een sterke reductie optreedt voor ZnS door de desorptie van (C_2H_5)-liganden.
- De groeisnelheid voor ZnO is veel groter dan deze voor ZnS: $1.7 \text{ \AA}/\text{cyclus}$ voor ZnO (bij 200°C) tegenover $0.5 \text{ \AA}/\text{cyclus}$ voor

ZnS (bij 300°C). Dit kan niet alleen verklaard worden door het optreden van ruimtelijke hindering van de volumineuze ethyl-liganden.

- ZnO dunne-filmlagen vertonen een excellente uniformiteit, in tegenstelling tot ZnS, waar vooral aan de LE een vrij grote diktevariatie optreedt.

Deze resultaten wijzen erop dat het cruciale verschil tussen beide processen het type liganden is waarvoor desorptie optreedt, én de mate waarin dit gebeurt. Voor ZnO is de desorptie van OH-liganden beperkt, voor ZnS daarentegen is de desorptie van ethyl-liganden veel belangrijker. Een gevolg hiervan is dat de groeisnelheid van ZnS veel sterker bepaald wordt door de DEZn-dosering dan de groeisnelheid van ZnO door de H₂O-dosering. Hoewel ook voor ZnO geen volledige monolaaggroei¹⁵ bekomen wordt, is de lage groeisnelheid van ZnS bijgevolg voornamelijk te wijten aan desorptie, en slechts in mindere mate aan het optreden van ruimtelijke hindering van de ethyl-liganden.

Daarnaast is het verschil in uniformiteit tussen beide materialen eveneens gerelateerd met het type liganden waarvoor desorptie optreedt. Terwijl de desorptie van voordien gecondenseerd DEZn in de temperatuurzones vóór de substraatzone tot gevolg heeft dat ZnS dunne-filmlagen een vrij grote diktevariatie vertonen, is de groei van ZnO veel minder afhankelijk van de DEZn-dosering en zal het gehele filmoppervlak uniform gesatureerd zijn na de DEZn-puls.

4.2.4 ALD-groei van ZnO:Al – conclusies

Experimenten, waarin de invloed van de groeitemperatuur en de Al-concentratie op de groeisnelheid, geleidbaarheid en transparantie van ZnO:Al werd nagegaan, hebben aangetoond dat optimale procesparameterinstellingen bekomen worden bij 200°C en met een 19:1 (5%) DEZn:TMAI pulsverhouding. Deze instellingen resulteerden in een

¹⁵ ZnO (hexagonaal): 1 monolaag = 0.28 nm, voor een preferentiële oriëntatie volgens de (100) richting.

resistiviteit van $7.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ en een gemiddelde transmissie in het zichtbaar gebied van ongeveer 90%, voor een ZnO:Al dunne-filmlaag met dikte 520 nm. De groeisnelheid bij 200°C was 1.7 Å/cyclus.

Deze eigenschappen zijn vergelijkbaar met de beste gerapporteerde resultaten voor ZnO:Al gegroeid met ALD, maar minder goed dan wat reeds bekomen is met andere depositiemethodes. Deze voldoen echter wel ruimschoots voor ons om ZnO:Al te gebruiken als transparant bovencontact in onze hybride elektroluminescente structuren (hoofdstuk 6). Ter vergelijking: ook ITO is reeds gegroeid met ALD [77,78]. Een resistiviteit van $2.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ werd gerapporteerd, maar de groeisnelheid (0.3 Å/cyclus) voor dit ALD-proces is te laag om de fabricatie van ITO transparante geleiders industrieel toe te passen.

4.3 ZnS/Al₂O₃ lagenstructuren als optische filters

Diëlektrische meerlagige dunne-filmstructuren worden frequent gebruikt in optische toepassingen, waar ze onder meer toepassing vinden als anti-reflectielagen, hoge-reflectiefilters en banddoorlaatfilters. Door de optische dikte nd van laagjes met verschillende brekingsindex nauwkeurig af te stemmen op elkaar, kan de reflectie binnen een bepaald golflengtegebied versterkt of net afgezwakt worden. Hierbij wordt gesteund op het optreden van interferentie tussen de gereflecteerde golven aan de grensvlakken tussen de afzonderlijke laagjes. Diëlektrische filters hebben als belangrijk voordeel op de vroeger meer gebruikte filters gebaseerd op metallische lagen dat deze zodanig ontworpen kunnen worden dat het invallende licht dat niet gereflecteerd wordt bijna volledig doorgelaten wordt, terwijl bij metallische filters een groot deel van het niet-gereflecteerde licht verloren gaat in absorptie.

Momenteel worden dunne-film optische filters voornamelijk gemaakt door opdampen. Andere technieken, zoals sputteren en CVD, worden volop onderzocht. Hoewel opdampen een relatief goedkoop proces is, is het controleren van de diktes van de lagen vrij moeilijk doordat de groeisnelheid van de gegroeide materialen vaak kritisch afhankelijk is van de substraattemperatuur. Dit legt beperkingen op

aan de complexiteit van de structuren die gefabriceerd kunnen worden en aan de reproduceerbaarheid van de optische eigenschappen. Daarnaast heeft de typisch columnaire microstructuur die ontstaat bij opdampen tot gevolg dat de lagen dikwijls heel poreus zijn, waardoor vochtindringing een belangrijke invloed kan hebben op de optische eigenschappen van de dunne-filmstructuur en de levensduur van het filter ernstig kan reduceren. De ALD-techniek onderscheidt zich ten opzichte van opdampen doordat de zelfgelimiteerde groei, eigen aan ALD, toelaat om absolute controle te hebben over de groeisnelheid. Bijkomende voordelen van ALD zijn dat de dunne-filmstructuren typisch een hoge dichtheid hebben en dat de verschillende materialen in één vacuümstap op substraten met een willekeurig oppervlakteprofiel gegroeid kunnen worden.

In [43] is reeds de mogelijkheid aangetoond om ALD toe te passen voor de fabricatie van dunne-film optische filters. Het gebruik van vaste precursoren had echter een negatieve weerslag op de resultaten. In de volgende experimenten zullen hoge-reflectiefilters gefabriceerd worden met de materialen ZnS en Al₂O₃. Hiervoor zullen enkel externe (vloeibare of gasvormige) precursoren gebruikt worden, waardoor de precursordosering gedurende het volledige depositieproces constant gehouden kan worden. In wat volgt zullen de principes waarop de werking van hoge-reflectiefilters steunt behandeld worden, evenals de gevolgde procedure om de optische eigenschappen van ZnS en Al₂O₃ te bepalen. Vervolgens zal op basis hiervan een periodisch hoge-reflectiefilter gefabriceerd worden. Tenslotte zullen we een stap verder gaan dan in [43] door een hoge-reflectiefilter te fabriceren waarbij de dikte van een aantal laagjes 'getuned' werd om de optische eigenschappen verder te optimaliseren.

4.3.1 Hoge-reflectiefilters – achtergrond

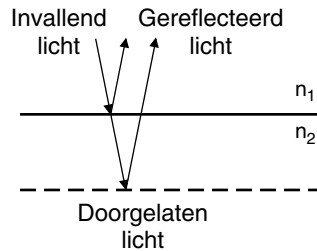
Beschouwen we het grensvlak tussen twee media: figuur 4.12 [16]. Indien licht invalt op dit grensvlak, zal een deel van dit licht gereflecteerd worden, een ander deel doorgelaten. De amplitudes van het gereflecteerde en doorgelaten licht hangen af van de verhouding van de brekingsindices n_1 en n_2 van de media. Tegelijk treedt er een fase-

verschuiving $\Delta\phi = 180^\circ$ op indien $n_2 > n_1$; indien $n_2 < n_1$, is de faseverschuiving $\Delta\phi = 0$. In de media zelf ondergaat het licht eveneens een faseverschuiving $\Delta\phi$:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi nd}{\lambda} \quad (4.3)$$

Indien het aan het eerste grensvlak doorgelaten licht aan een volgend grensvlak reflecteerd wordt, zal het gereflecteerde licht in medium 1 bestaan uit de superpositie van twee golven, die echter niet noodzakelijk in fase zijn en waarvan de amplitudes bijgevolg niet zomaar opgeteld kunnen worden. We onderscheiden twee speciale situaties:

- Faseverschil = $j \cdot 360^\circ$ ($j = 0, 1, 2, \dots$): *constructieve* interferentie. De amplitudes van beide golven worden opgeteld.
- Faseverschil = $(2j + 1) \cdot 180^\circ$ ($j = 0, 1, 2, \dots$): *destructieve* interferentie. De amplitude van het gereflecteerde licht is het verschil van de amplitudes van beide golven.

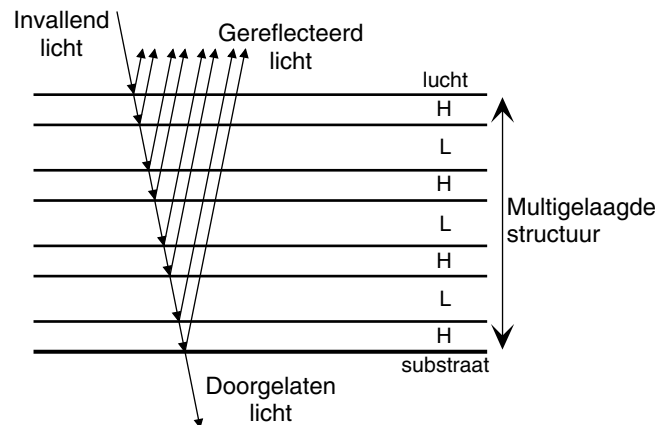


Figuur 4.12: Reflectie van licht aan een grensvlak tussen twee media met brekingsindices n_1 en n_2 (schematisch weergegeven).

De werking van diëlektrische optische filters berust op deze interferentie-effecten. Deze filters bestaan bijna steeds uit een meerlagige dunne-filmstructuur, die typisch opgebouwd is uit een groot aantal laagjes van twee (of meer) materialen, waarbij een materiaal met hoge brekingsindex ('H') wordt afgewisseld met een materiaal met lage index ('L'): figuur 4.13. De optische dikte van elke laag correspondeert met een kwartgolflengte:

$$n_H d_H = n_L d_L = \frac{\lambda}{4} \quad (4.4)$$

Aan de grensvlakken wordt het invallende licht gereflecteerd. Indien dit gebeurt in een lage-index laagje, zal een faseverschuiving van 180° optreden, terwijl er geen faseverschuiving is indien de reflectie gebeurt in een hoge-index laagje. Daarnaast treedt bij doorgang door elk laagje een bijkomende faseverschuiving van 90° op, door de keuze voor de optische dikte van de laagjes (zie (4.3)). Men kan inzien dat de golven, die door reflectie aan de opeenvolgende grensvlakken van de structuur weer aan de bovenzijde verschijnen, allen in fase zijn en constructief interfereren. Er zal bijgevolg een hoge reflectie optreden aan de meerlagige structuur. Uit (4.4) volgt evenwel ook dat de structuur slechts voor één golflengte geoptimaliseerd is en dat reflectie dan ook slechts binnen een beperkt golflengtegebied zal optreden. De breedte van dit gebied wordt bepaald door het verhouding van de brekingsindices n_H en n_L .



Figuur 4.13: Meerlagige dunne-filmstructuur (schematische weergegeven).

Met dergelijke meerlagige dunne-filmstructuren kan een bijna willekeurig hoge reflectie behaald worden binnen een bepaald golflengtegebied, door het aantal laagjes van de structuur voldoende hoog te kiezen. De maximaal haalbare reflectie wordt bepaald door de verliezen in de structuur: verstrooiing aan het filmoppervlak of aan de korrelgrenzen, absorptie in het materiaal door de aanwezigheid van onzuiverheden of intrinsieke defecten.

4.3.2 Bepaling van de materiaalparameters

Zoals reeds vermeld in 2.1.1, kunnen de optische eigenschappen van een (ideale) dunne-filmlaag beschreven worden door drie parameters: brekingsindex n , uitdovingscoëfficiënt k en fysische dikte d . n en k vormen het reële en het complexe deel van de complexe brekingsindex N :

$$N = c/v = n - ik \quad (2.1)$$

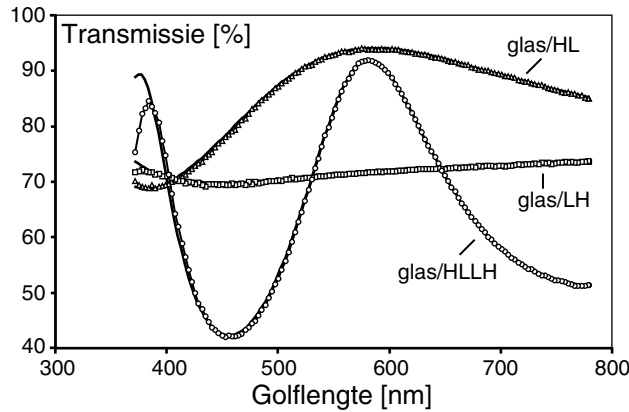
Het bepalen van de optische eigenschappen van een dunne-filmlaag komt neer op het achterhalen van drie onbekenden en hun golflengte-afhankelijkheid, wat betekent dat het uitvoeren van één enkele meting (bv. transmissiemeting) meestal niet volstaat om alle onbekenden ondubbelzinnig en nauwkeurig te bepalen. Een werkwijze die daarom vaak gevolgd wordt, bestaat erin de dikte d vooraf te bepalen (bv. door SEM, profilometer), waarna de kennis van deze parameter toelaat om de overige eigenschappen te bepalen uitgaande van het transmissie- en reflectiespectrum van de dunne-filmlaag [16].

Voor de bij deze experimenten gebruikte materialen waren de optische eigenschappen vooraf reeds vrij goed gekend. De groeisnelheid – en dus ook de dikte bij een gegeven aantal pulscycli – is zowel voor ZnS als voor Al₂O₃ evenwel in zekere mate afhankelijk van de precursor dosering (DEZn voor ZnS, H₂O voor Al₂O₃). Daarom werden twee twee-lagenstructuren gefabriceerd: glas/HL en glas/LH. Een derde dunne-filmstructuur werd gevormd door eenzelfde substraat bij beide groeiexperimenten te gebruiken: glas/HLLH. De transmissie van deze structuren werd gemeten en uit deze drie onafhankelijke metingen kon de groeisnelheid van ZnS en Al₂O₃ op glas en op de onderliggende laag nauwkeurig bepaald worden¹⁶. Als optische dikte voor elke laag werd 145 nm (= 580/4 nm) gekozen; het vereiste aantal pulscycli om deze dikte te bekomen werd geschat op basis van vroegere experimenten: zie tabel 4.1. De transmissie van deze dunne-filmstructuren is getoond in figuur 4.14.

¹⁶ Voor sommige materialen is de groeisnelheid bij ALD afhankelijk van het onderliggende materiaal.

Materiaal	nd [nm]	n (580 nm)	d [nm]	GR [\AA /cyclus]	pulscycli
Al ₂ O ₃	145	1.68	86.3	0.95	908
ZnS	145	2.35	61.7	0.85	726

Tabel 4.1: Eerste schatting van de materiaalparameters voor ZnS en Al₂O₃ en het aantal pulscycli om een optische dikte van 145 nm te bekommen. (GR = 'growth rate', groeisnelheid)



Figuur 4.14: Transmissiespectrum van de dunne-filmstructuren glas/HL, glas/LH en glas/HLLH. De optische dikte van elke laag komt overeen met een kwartgolflengte van 580 nm. Het experimenteel gemeten spectrum is weergegeven door open symbolen, het theoretische spectrum door een volle lijn.

Uit figuur 4.14 blijkt dat de transmissie van de dunne-filmstructuur glas/HL hoger is dan deze van het glassubstraat alleen (voor golflengtes rond 580 nm), waaruit blijkt dat deze structuur binnen dit golflengtegebied een eenvoudig antireflectiefilter vormt. De structuur glas/LH splitst het invallend licht in twee componenten: een deel ($\sim 70\%$) wordt doorgelaten, de rest wordt (grotendeels) gereflecteerd. De laatste structuur tenslotte, glas/HLLH, kan gezien worden als een primitief Fabry-Pérot filter met een hoge transmissie in een nauwe band rond 580 nm en een sterke reflectie daarbuiten. Uit simulatie van de experimentele transmissiespectra met het fitprogramma van Ylilammi (zie [15], 2.1.1) werden de materiaalparameters van ZnS en Al₂O₃ bekommen. Tabel 4.2 geeft de resultaten weer; de resonantiegolflengte λ_r werd vooraf gekend verondersteld. De waar-

den voor de groeisnelheid van ZnS en Al₂O₃ blijken slechts licht af te wijken van de vooropgestelde waarden. Er werd bovendien geen afhankelijkheid van het onderliggende materiaal op de groeisnelheid vastgesteld.

Materiaal	d [nm]	n (580 nm)	λ_r [nm]	k (580 nm)	GR [\AA /cyclus]
Al ₂ O ₃	89	1.66	90	0	0.98
ZnS	60	2.35	200	0.0003	0.826

Tabel 4.2: Materiaalparameters voor ZnS en Al₂O₃, bekomen uit simulatie van de transmissiespectra voor de dunne-filmstructuren glas/HL, glas/LH en glas/HLLH.

4.3.3 Periodisch geel hoge-reflectiefilter

De kennis van de materiaalparameters van ZnS en Al₂O₃ werd vervolgens aangewend om een periodisch hoge-reflectiefilter bestaande uit 12 laagjes te fabriceren: glas/(LH)₆. Voor de optische dikte van de laagjes werd opnieuw 145 nm gekozen. Het vereiste aantal pulscycli volgt uit tabel 4.3.

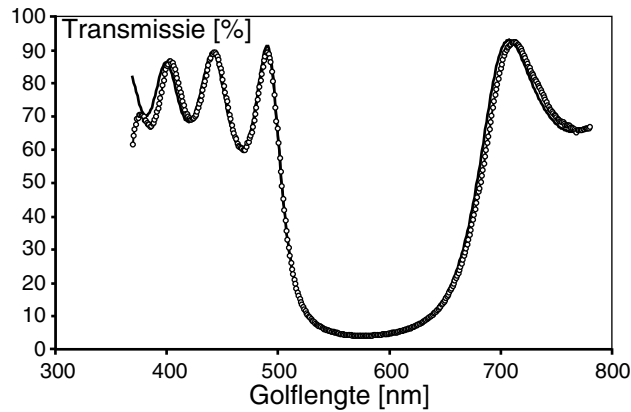
Materiaal	nd [nm]	n (580 nm)	d [nm]	GR [\AA /cyclus]	pulscycli
Al ₂ O ₃	145	1.66	86.3	0.98	891
ZnS	145	2.35	61.7	0.826	746

Tabel 4.3: Materiaalparameters voor ZnS en Al₂O₃, voor een optische dikte van 145 nm, gebruikt om een periodisch hoge-reflectiefilter glas/(LH)₆ te fabriceren.

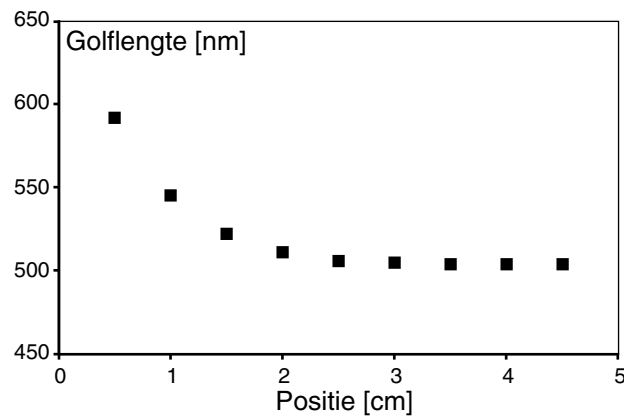
Figuur 4.15 toont het transmissiespectrum van deze gele reflector; ter vergelijking is het theoretisch spectrum getoond dat bekomen werd met het simulatieprogramma Macleod^{17,18}. Uit de figuur blijkt de goede overeenkomst tussen theorie en experiment, wat de betrouwbaarheid van de in tabel 4.3 vermelde parameters aantoont.

¹⁷ Essential Macleod Optical Coating Design Program.

¹⁸ Het fitprogramma van Ylilammi laat slechts structuren van maximaal 10 laagjes toe (plus het substraat).



Figuur 4.15: Transmissiespectrum van een periodisch hoge-reflectiefilter, opgebouwd uit 12 lagen: glas/(LH)₆ (experimenteel (open cirkels) en theoretisch (volle lijn)). De optische dikte van elke laag komt overeen met een kwartgolflengte van 580 nm.



Figuur 4.16: Invloed van de positie op het substraat op het golflengtegebied waar reflectie optreedt, weergegeven aan de hand van de 50%-doorgang van de korte-golflengtezijde.

Een minimale transmissie van 4.1% werd gemeten bij 580 nm. Enkel voor korte golflengten kan een aanzienlijke afwijking tussen theorie en experiment vastgesteld worden. Deze afwijking wordt evenwel voornamelijk veroorzaakt doordat de sterke golflengte-afhankelijkheid van de absorptie beneden 400 nm onvoldoende in rekening gebracht kon worden. Uit figuur 4.16 volgt dat de diktevariatie van de

laagjes in de dunne-filmstructuur verwaarloosbaar is over de tweede helft van het substraatoppervlak, volgens de precursorstroomrichting: een maximale afwijking van 0.5% werd waargenomen in dit gebied.

4.3.4 Geoptimaliseerd blauw hoge-reflectiefilter

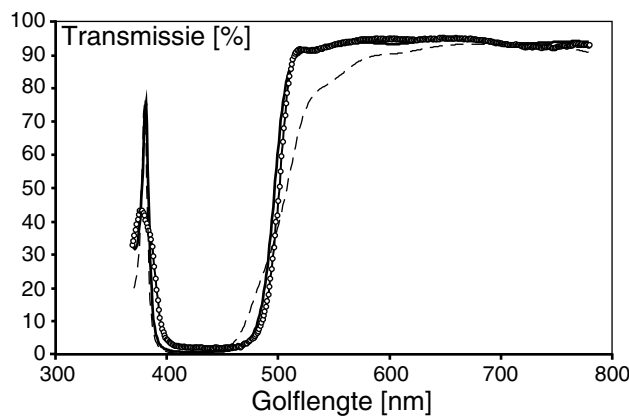
Tenslotte werd een filter met reflectie in het blauwe golflengtegebied gefabriceerd, bestaande uit een dunne-filmstructuur van 21 laagjes: glas/(HL)₁₀H. De reflectie werd geoptimaliseerd voor een golflengte van 442 nm, wat overeenkomt met een optische dikte van 110.5 nm. Door de golflengte-afhankelijkheid van de brekingsindex en de uitdovingscoëfficiënt bekomen we grotere waarden voor n en k (zie 2.1.1). Voor k werd een derde-orde afhankelijkheid ondersteld. De resultaten zijn weergegeven in tabel 4.4.

Materiaal	nd [nm]	n (442 nm)	d [nm]	GR [Å/cyclus]	pulscycli
Al ₂ O ₃	110.5	1.663	66.5	0.98	891
ZnS	110.5	2.451	45.1	0.826	746

Tabel 4.4: Materiaalparameters voor ZnS en Al₂O₃, voor een optische dikte van 110.5 nm, gebruikt om een geoptimaliseerd hoge-reflectiefilter glas/(HL)₁₀H te fabriceren.

Voor een volledig periodische structuur kunnen we een transmissiespectrum zoals in figuur 4.15 verwachten, met een transmissieput gecentreerd rond golflengte 442 nm en een groot aantal oscillaties in het doorlatende gebied van het spectrum. Door de optische dikte van een aantal laagjes aan te passen, kan men er evenwel voor zorgen dat de transmissie in het doorlatende gebied bijna volledig vlak is, zonder dat dit de transmissie in het reflecterende gebied nadelig beïnvloedt. Een dergelijke optimalisatie ('refinement') van het ontwerp werd uitgevoerd met het programma Macleod, in het zichtbaar gebied (400-700 nm). Enkel de onderste en bovenste vier laagjes werden aangepast; de dikte van de toplaag (H) bleek na optimalisatie kleiner te zijn dan één monolaag en kon daarom weggelaten worden zonder de transmissie te beïnvloeden.

Figuur 4.17 toont het transmissiespectrum van deze geoptimaliseerde blauwe reflector. Hoewel de depositie onderbroken werd na 17 laagjes ¹⁹, werd een vrij goede overeenkomst bereikt tussen theorie en experiment. Een vrij groot verschil werd echter vastgesteld voor de diepte van de transmissieput: een minimale transmissie van 1.7% voor het experimentele spectrum, waar simulatie een waarde 0.3% vooropstelt. Daarnaast blijkt er ook een beperkte verschuiving van 3 nm op te treden voor de positie van de transmissieput. Ter vergelijking is in figuur 4.17 het transmissiespectrum getoond voor dezelfde dunne-filmstructuur, waarbij de dikte van het 17^{de} laagje gereduceerd is tot de helft. De grote afwijking ten opzichte van het vooropgestelde spectrum toont de noodzaak aan van een goede controle op de dikte van de laagjes.



Figuur 4.17: Transmissiespectrum van een geoptimaliseerd hoge-reflectiefilter, opgebouwd uit 20 lagen: glas/(HL)₁₀H (experimenteel (open cirkels) en theoretisch (volle lijn)). De optische dikte van de niet-geoptimaliseerde laagjes komt overeen met een kwartgolflengte van 442 nm. De streepjeslijn geeft het effect weer op de transmissie indien het 17^{de} laagje (H) slechts half zo dik zou zijn.

Uit de beschrijving van de werking van hoge-reflectiefilters in 4.3.1 volgt dat de positie van de transmissieput bepaald wordt door de

¹⁹ Het depositieproces was automatisch onderbroken, mogelijk door een software-fout. Met behulp van Macleod kon achterhaald worden dat de depositie gestopt was bij depositie van het 17^{de} laagje (H).

optische dikte van de laagjes; de breedte van de put wordt bepaald door de verhouding van de brekingsindices n_H en n_L . Fouten die op n en nd gemaakt worden kunnen een verschuiving of een verbreding (versmalling) van de transmissieput introduceren, maar hebben geen effect op de transmissie binnen dat gebied [16]. De aanwezigheid van absorptie of verstrooiing in de lagen – voornamelijk in ZnS – heeft daarentegen tot gevolg dat de maximaal haalbare reflectie gereduceerd wordt. Aangezien bij grote golflengte wel overeenstemming bereikt kon worden tussen theorie en experiment (figuur 4.15), werd onderzocht of de oorzaak voor de afwijking ligt in het onvoldoende in rekening brengen van de absorptieverliezen bij kleine golflengte. Met Macleod kon echter afgeleid worden dat de transmissie in de transmissieput niet toeneemt door de aanwezigheid van absorptie, ondanks de gereduceerde reflectie binnen dat gebied. Bijgevolg konden we de oorzaak voor deze afwijking niet ondubbelzinnig identificeren; het optreden van verstrooiing door filmruwheid, waardoor een deel van het licht toch door het filter wordt doorgelaten, zou eventueel een mogelijke verklaring kunnen zijn [79].

4.3.5 ALD toegepast voor optische filters – conclusies

Meerlagige dunnefilmstructuren, bestaande uit een opeenvolging van ZnS en Al_2O_3 laagjes, werden gefabriceerd om filters te bekomen met een hoge reflectie binnen een bepaald golflengtegebied. Beide materialen werden gegroeid met ALD op basis van externe (vloeibare of gasvormige) precursoren, wat de gelijkmatigheid van de precursor-dosering gedurende het depositieproces garandeerde. Uit de depositie van eenvoudige twee-lagen- en drie-lagenstructuren konden de optische materiaalparameters nauwkeurig afgeleid worden. Een vergelijking tussen de theoretische en de experimenteel bekomen transmissiespectra van een periodisch geel-reflecterend filter evenals van een geoptimaliseerd (niet-periodisch) blauw-reflecterend filter toont aan dat de ALD-techniek zeer geschikt is om optische filters te fabriceren waarbij hoge eisen gesteld kunnen worden aan de specificaties. Zo bleef de fout op de positie van het reflecterend golflengtegebied telkens beneden 0.5%. Een zekere afwijking tussen theorie en experi-

ment werd vastgesteld bij kleine golflengtes, wat zich nadrukkelijk manifesteerde bij de relatief hoge transmissie in het reflecterend golflengtegebied voor de blauwe reflector. Deze transmissie kan verder gereduceerd worden door het aantal laagjes van de dunnefilmstructuur te verhogen; indien verstrooiing door filmruwheid de oorzaak zou zijn van deze afwijking, is het echter meer aangewezen om ZnS te vervangen door een amorf – dus (inherent) vlakker – materiaal.

4.4 Samenvatting

In dit hoofdstuk werd de ALD-groei van ZnS en ZnO dunnefilmstructuren onderzocht, waarbij de organometallische precursor DEZn gebruikt werd. Hoewel er zekere overeenkomsten zijn tussen beide ALD-processen, vertonen deze processen duidelijk verschillende kenmerken, door het optreden van desorptie van een ander type oppervlaktliganden. Terwijl bij ZnO in beperkte mate desorptie van OH-liganden optreedt na de H₂O-puls, is de desorptie van C₂H₅-liganden na de DEZn-puls bij ZnS veel belangrijker. Dit heeft enerzijds tot gevolg dat de groeisnelheid van ZnS merkkelijk lager is dan deze van ZnO, anderzijds dat de filmuniformiteit minder goed is voor ZnS.

In het laatste deel van dit hoofdstuk werden enkele diëlektrische meerlagige dunne-filmstructuren gegroeid met de materialen ZnS en Al₂O₃. Hoewel deze experimenten enkel tot doel hadden het potentieel van de ALD-techniek aan te tonen voor de fabricatie van optische filters, geven deze resultaten aan dat, door verdere optimalisatie van de dunne-filmstructuren en van de materiaalkeuze, kwalitatief hoogwaardige filters gerealiseerd kunnen die voldoen voor de meest veeleisende toepassingen.

Hoofdstuk 5

ZnS:Mn TFEL-cellen op basis van organometallische precursoren

De ALD-techniek wordt al sinds ca 1980 gebruikt om monochrome TFEL-beeldschermen te fabriceren, met ZnS:Mn als meest gebruikte fosformateriaal. Hoewel de beeldkwaliteit aan de voornaamste criteria voldoet, treedt bij langdurig aansturen toch een storende vorm van veroudering op die voornamelijk bestaat uit een verzachting van de L-V karakteristiek. Deze veroudering lijkt inherent te zijn aan het ZnS:Mn ALD-groeiproces gebaseerd op chloride precursoren. In dit hoofdstuk zullen we een alternatief groeiproces voor ZnS:Mn voorstellen dat gebruik maakt van organometallische (OM) precursoren. Dit proces is gebruikt om TFEL-cellen te fabriceren die een verbeterde stabiliteit vertonen bij langdurig aansturen.

5.1 Veroudering

In deze sectie zal een korte beschrijving gegeven worden van de verouderingsproblematiek, met het oog op de verouderingsexperimenten die uitgevoerd zullen worden op ZnS:Mn TFEL-cellen op basis van chloride of organometallische precursoren. Voor een meer uitgebreide bespreking verwijzen we naar [2].

5.1.1 Veroudering – beschrijving

Een belangrijk beoordelingscriterium voor een beeldscherm is de levensduur van de beeldpunten in het beeldscherm. Deze levensduur wordt meestal gedefinieerd als de aansturingstijd tot het tijdstip waarop de helderheid teruggevallen is op 50% van de waarde gemeten voor het verse beeldpunt. Aangezien de typisch vereiste levensduur van 30000 uur voor de meeste TFEL-beeldschermen tegenwoordig geen obstakel meer vormt, dient het optreden van veroudering in de eerste plaats begrepen te worden als het onstabiel zijn van de L - V karakteristiek bij langdurig aansturen. Dit onstabiel zijn kan bestaan uit een verschuiving van de L - V karakteristiek en/of een verandering van de vorm ervan.

Het belang van deze veroudering hangt samen met de toepassing waarvoor het TFEL-beeldscherm bedoeld is [2]. Aangezien het commercialiseren van volkleurenbeeldschermen voorlopig nog verhinderd wordt door het gebrek aan efficiënte gesatureerde fosfors (vooral blauw), blijven de toepassingen van TFEL-beeldschermen beperkt tot (monochrome of veelkleuren-) informatiebeeldschermen. Indien men grijswaarden wenst weer te geven, kan men dit op een eenvoudige manier bereiken door amplitudemodulatie toe te passen, wat neerkomt op het aanpassen van de aanstuurspanning aan het gewenste helderheidsniveau. Het onstabiel zijn van de L - V karakteristiek heeft echter tot gevolg dat amplitudemodulatie onmogelijk wordt, waardoor het weergeven van grijswaarden door andere ²⁰ – complexere – aanstuurmethoden gerealiseerd moet worden.

Bijgevolg worden TFEL-beeldschermen hoofdzakelijk gebruikt om (monochrome) ‘aan/uit’ informatie weer te geven. Typisch voor deze beeldschermen is dat een deel van de informatie meer dan gemiddeld en op dezelfde plaats op het beeldscherm getoond wordt, zoals (bijvoorbeeld) de assen van een grafiek. Aangezien deze beeldpunten gemiddeld veel langer aangestuurd worden dan de omringende, zal de luminantie van deze sterker verouderde beeldpunten bij eenzelfde

²⁰ Controle van de rijselectietijd (frequentiemodulatie); opsplitsing van de beeldpunten in subpixels [2].

spanningsniveau na verloop van tijd beginnen afwijken van de minder verouderde beeldpunten, wat resulteert in het optreden van spookbeelden ('ghost images'). Dit kan vermeden worden door de 'aan'-spanning voldoende hoog te kiezen, aangezien de daling van de luminantie na veroudering dan minimaal is. Anderzijds moet de 'uit'-spanning voldoende laag zijn om te vermijden dat na veroudering ook in de 'uit'-toestand lichtemissie zou optreden: het verzachten van de L - V karakteristiek leidt immers tot een verschuiving van de drempelspanning naar lagere waarden. Factoren die een rol spelen bij het kiezen van de 'aan'- en 'uit'-spanning zijn helderheid, contrast en vermogenverbruik. De fabrikant zal dus toegevingen moeten doen op één of meer van deze factoren, afhankelijk van de toepassing.

Daarnaast kan er ook nog een meer destructieve vorm van veroudering voorkomen, waarbij lokaal doorslag optreedt en de testcel of een deel ervan vernietigd wordt. Een overzicht van mogelijk optredende defecten is gegeven in [7]. Deze degradatie is vaak te wijten aan het falen van één van de isolatoren. Door een zorgvuldige keuze van de dunne-filmmaterialen kan destructieve veroudering vermeden worden; we laten deze hier dan ook buiten beschouwing. In hoofdstuk 6 zullen we daarentegen zien dat bij hybride EL-structuren wel rekening gehouden moet worden met destructieve veroudering.

5.1.2 Verouderingsgedrag bij langdurig aansturen

De evolutie van de veroudering tijdens het langdurig aansturen van TFEL-beeldschermen verloopt niet steeds aan hetzelfde tempo. Voor de meeste beeldschermen treedt er tijdens de eerste uren van aansturing een aanzienlijke veroudering op, waarna de evolutie van de L - V karakteristieken veel geleidelijker verloopt of stabiliseert. Het is dan ook zinvol om een opsplitsing te maken tussen kortetermijnveroudering (KTV) en lange-termijnveroudering (LTV). De KTV is enkel in die zin belangrijk dat deze een ondergrens oplegt aan de duur van inbranden vooraleer de gewenste stabiliteit bereikt wordt. Daarnaast is het natuurlijk ook wenselijk dat de performantie van het beeldscherm niet te veel afgenomen is tijdens de KTV. Het inbranden wordt door de fabrikant uitgevoerd.

De mate van stabiliteit van de L - V karakteristieken tijdens de LTV bepaalt in welke mate het beeldscherm geschikt is voor de bedoelde toepassing, aangezien dit de veroudering is die door de consument ervaren zal worden. Inzicht in de fysische processen verantwoordelijk voor de LTV is dan ook essentieel.

5.2 ZnS:Mn TFEL-cellen op basis van organometallische precursoren

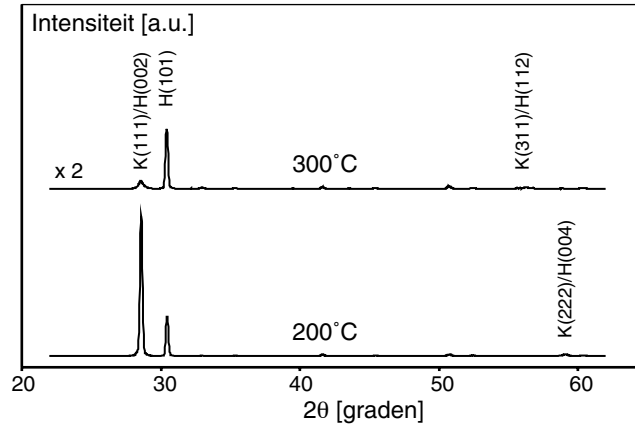
In deze sectie zullen ZnS:Mn TFEL-cellen op basis van DEZn, Mn(thd)₃ en H₂S gekarakteriseerd worden. Met dit doel werd een ALD-proces ontwikkeld voor de ZnS:Mn fosforlaag, bij een groeitemperatuur van 200°C. Vervolgens werd het elektro-optisch gedrag van deze OM-precursorgebaseerde TFEL-cellen onderzocht en werd de lange-termijnstabiliteit vergeleken met ZnS:Mn TFEL-cellen gebaseerd op chloride precursoren.

5.2.1 Doteren van ZnS met Mn(thd)₃

De experimenten in 4.1 hebben aangetoond dat geen gesatureerde ALD-groei optreedt voor ZnS op basis van DEZn en H₂S, binnen het onderzochte temperatuurgebied (200-350°C). Hoewel in [60] op basis van XRD-metingen 300°C naar voor wordt geschoven als de optimale groeitemperatuur, hebben wij slechts een beperkt aantal experimenten bij deze temperatuur uitgevoerd, enerzijds wegens de matige reproduceerbaarheid van de filmgroei (door de sterke afhankelijkheid van de DEZn-dosering), anderzijds door de vrij povere eigenschappen van deze eerste TFEL-cellen. In dit stadium van het onderzoek werden evenwel geen XRD-metingen uitgevoerd om de oorzaak hiervan te achterhalen.

Daarom werd het Mn(thd)₃-doteringsschema geoptimaliseerd bij 200°C, met als bijkomend voordeel dat de DEZn-precursorconsumptie veel lager is dan bij 300°C (factor 3 à 6). Later uitgevoerde XRD-metingen wijzen op een veel hogere kristalliniteit van de ZnS:Mn laag bij 200°C (figuur 5.1). De XRD-pieken laten evenwel niet toe uit te maken of de kristalstructuur bij 200°C kubisch dan wel

hexagonaal is. Bij 300°C valt daarentegen op dat de preferentiële groeirichting de (101) richting is voor een hexagonale kristalstructuur. We hebben geen verklaring voor deze resultaten die in tegenspraak zijn met wat gerapporteerd is in [60].



Figuur 5.1: XRD-spectra van twee ZnS:Mn lagen gegroeid op Al_2O_3 , bij 200°C en 300°C. De dikte van de ZnS:Mn laag is in beide gevallen ongeveer 600 nm. De voornaamste groeirichtingen zijn aangeduid (K: kubisch, H: hexagonaal). Een aantal kleinere XRD-pieken zijn afkomstig van de ITO laag onder de Al_2O_3 isolator.

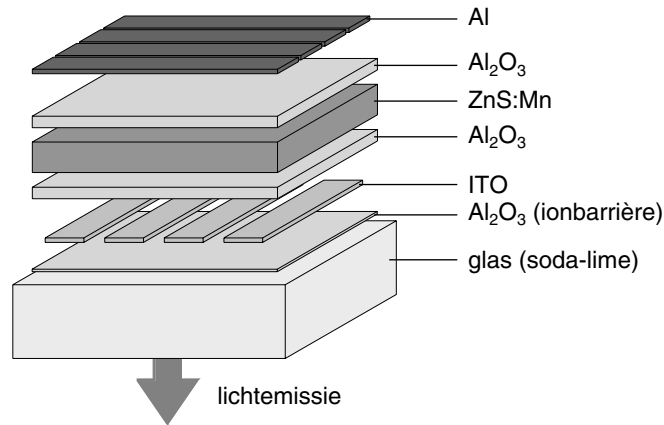
Experimenteel

Volledige TFEL-structuren werden gefabriceerd bij 200°C en de invloed van het $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -doteringschema op het elektro-optisch gedrag van de ZnS:Mn TFEL-cellen werd nagegaan. Het doteren van de ZnS laag met Mn werd bekomen door een fractie van de DEZn-pulsen te vervangen door een $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -puls²¹. De DEZn: $\text{Mn}(\text{thd})_3$ pulsverhouding werd steeds onveranderd op 100:1 gehouden [80], enkel de procesparameterinstellingen tijdens de $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -puls werden onderzocht. Een temperatuur van 135°C voor het $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -bootje volstond om een voldoende hoge dampdruk te creëren.

De $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnS:Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dunne-filmstructuren werden in één vacuümstap gegroeid op door Planar International geleverde glassub-

²¹ Tijdens de $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -puls werd tegelijk ook DEZn gepulst.

straten (soda-lime), bedekt met een dunne Al_2O_3 ionbarrièrelaag en ITO contactbaantjes: zie figuur 5.2. Al contactbaantjes werden achteraf aangebracht door opdampen, loodrecht op de richting van de ITO baantjes. De TFEL-cellen worden gevormd waar de Al baantjes het ITO overlappen, en hebben een oppervlakte van 18 mm^2 . De diktes van de ZnS:Mn fosforlaag en de Al_2O_3 isolatoren zijn ongeveer 600 nm en 230 nm, respectievelijk. Een beschrijving van de meetprocedures is terug te vinden in 2.2.4.



Figuur 5.2: Schematische voorstelling van de ZnS:Mn TFEL-structuur.

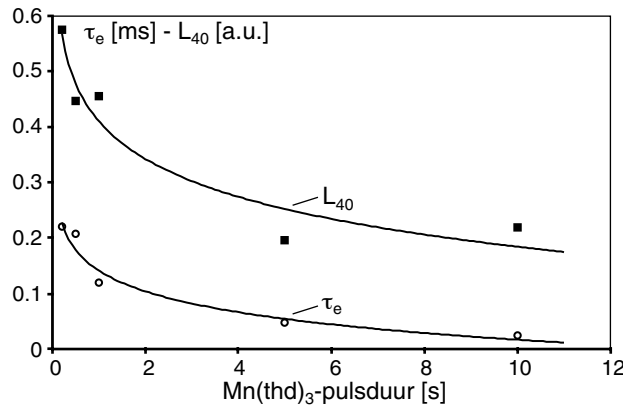
Resultaten

Bij constante DEZn:Mn(thd)_3 pulsverhouding blijkt de Mn-concentratie sterk afhankelijk te zijn van de duur van de Mn(thd)_3 -puls. Figuur 5.3 toont de invloed van de pulsduur op de vervaltijdsconstante τ_e , waarbij geldt dat:

$$L(\tau_e) = \frac{L_0}{e} \quad (5.1)$$

Aangezien vergelijking (2.47) bij hoge doteringsconcentratie niet langer toereikend is om het verval te beschrijven (aangezien het niet-stralend verval dan te sterk overheerst), geeft τ_e een betere indicatie voor het verval. Uit de figuur blijkt dat het verval sneller verloopt bij toenemende Mn(thd)_3 -pulsduur; de helderheid L_{40} vertoont een gelijkaardige trend. De hoogste helderheid en kleinste vervalsnelheid

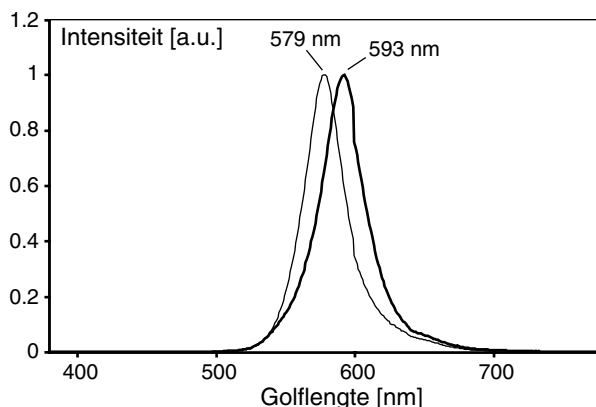
werden bekomen voor een pulsduur van 0.2 ms. De resultaten tonen echter aan dat τ_e zelfs voor de kortste pulsduur kleiner is dan verwacht kan worden op basis van de DEZn:Mn(thd)₃ pulsverhouding²². Gezien de lage groeitemperatuur is het dan ook waarschijnlijk dat de Mn-dotering niet homogeen verspreid zit, maar in afzonderlijke laagjes aanwezig is in de ZnS fosforlaag [81], waardoor de Mn-concentratie lokaal hoger is dan optimaal. Op basis van deze resultaten werd bij verdere experimenten steeds een Mn(thd)₃-pulsduur van 0.2 ms gebruikt om ZnS:Mn te groeien.



Figuur 5.3: Invloed van de Mn(thd)₃-pulsduur op vervaltijdsconstante τ_e (open cirkels) en luminantie L_{40} (gesloten vierkanten). De lijnen zijn een indicatie voor de trend waargenomen in de experimentele resultaten.

Figuur 5.4 toont aan dat het ALD-groeiproces bij 200°C op basis van organometallische precursoren voor de ZnS:Mn fosforlaag resulteert in een verschuiving van het EL-spectrum naar grotere golflengte, wat erop wijst dat de Mn-atomen zich in een overheersend kubisch kristalrooster bevinden [60]. De grootte van deze verschuiving geeft aan dat de hexagonale fase slechts sporadisch voorkomt in de ZnS:Mn film. Uit figuur 5.1 volgt dus dat de grootste XRD-piek correspondeert met een preferentiële groeirichting volgens de (111) richting voor een kubisch kristalrooster.

²² Een Mn-concentratie van 1 mol% correspondeert met een vervaltijdsconstante τ_e van ongeveer 0.6 ms.



Figuur 5.4: Invloed van de precursorcombinatie op de spectrale emissie van ZnS:Mn TFEL-cellen. Dikke lijn: EL-spectrum voor het OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn ALD-proces (CIE: $x = 0.57$, $y = 0.43$); dunne lijn: chloride-precursorgebaseerde proces (CIE: $x = 0.53$, $y = 0.47$). De EL-spectra zijn genormaliseerd weergegeven.

5.2.2 Elektro-optisch gedrag van OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen

Experimenteel

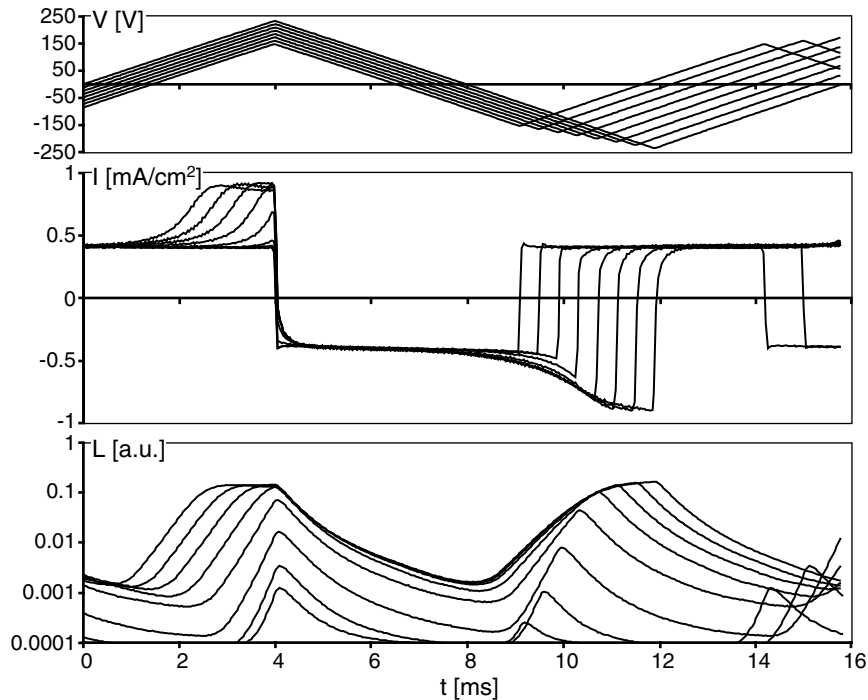
Het elektro-optisch gedrag van deze ZnS:Mn TFEL-cellen werd onderzocht aan de hand van L - V , ΔQ - V , V , I , L - t en transiënt αQ_p - V metingen. De meetprocedures zijn beschreven in 2.2.4. Alle TFEL-cellen werden vóór karakterisatie gedurende ongeveer 1 uur ingebrand bij een frequentie van 1 kHz (niet te verwarren met de KTV). Tijdens de verouderingsexperimenten werden de ZnS:Mn TFEL-cellen aangestuurd met een sinusoidale spanning bij een frequentie van 1 kHz en een overgedragen lading van $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ²³.

Elektro-optisch gedrag

Figuur 5.5 toont de V , I , L - t karakteristieken voor een ZnS:Mn TFEL gefabriceerd met het OM-precursorgebaseerd ALD-groeiproces. Uit

²³ Tijdens de verouderingsexperimenten bleef de amplitude van de spanning onveranderd; de vermelde overgedragen lading is de waarde die na inbranden werd gemeten bij de aangelegde spanning.

de figuur blijkt dat de stroom en luminantie voor beide polariteiten²⁴ vrij symmetrisch zijn. Wat echter opvalt, is dat de stroom voor de Al+ polariteit vrijwel constant is tijdens veldklemming, waarbij de grootte van de stroom correspondeert met de theoretische waarde ($= C_p \cdot dV/dt$, zie (2.22)). Voor de Al- polariteit wordt deze waarde meer geleidelijk bereikt, en kan er reeds bij laag veld een zekere geleiding waargenomen worden.

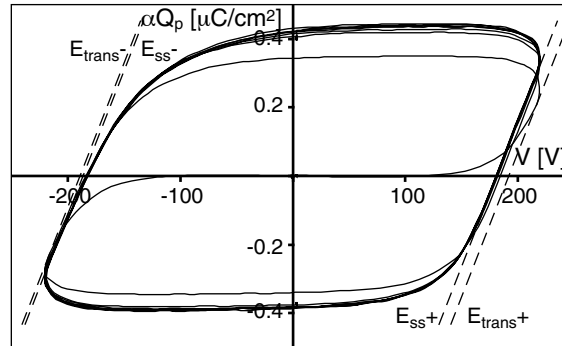


Figuur 5.5: $V, I, L-t$ karakteristieken voor een OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cel, na korte inbranding.

Deze vaststellingen volgen eveneens uit de transiënt αQ_p-V karakteristieken in figuur 5.6, die aantonen dat veldklemming minder abrupt optreedt voor de Al- polariteit. Daarenboven is er ook een zekere asymmetrie in het elektrisch gedrag doordat de aanwezige ruimtelading niet homogeen verdeeld zit doorheen de fosforlaag. Dit

²⁴ Ter herinnering: een positieve spanning correspondeert met een positief gepolariseerd Al contact.

volgt uit het verschil, voor beide polariteiten, tussen het drempelveld tijdens de eerste spanningspuls na belichting (E_{trans}) en het drempelveld in regime (E_{ss}): terwijl het drempelveld voor tunneling vanaf het kathodisch grensvlak gelijk is voor beide polariteiten, is het drempelveld in regime merkkelijk lager voor de Al⁺ polariteit, doordat de positieve ruimelading zich dichtst bij het eerst gegroeide grensvlak bevindt (zie tabel 5.1, p. 115).



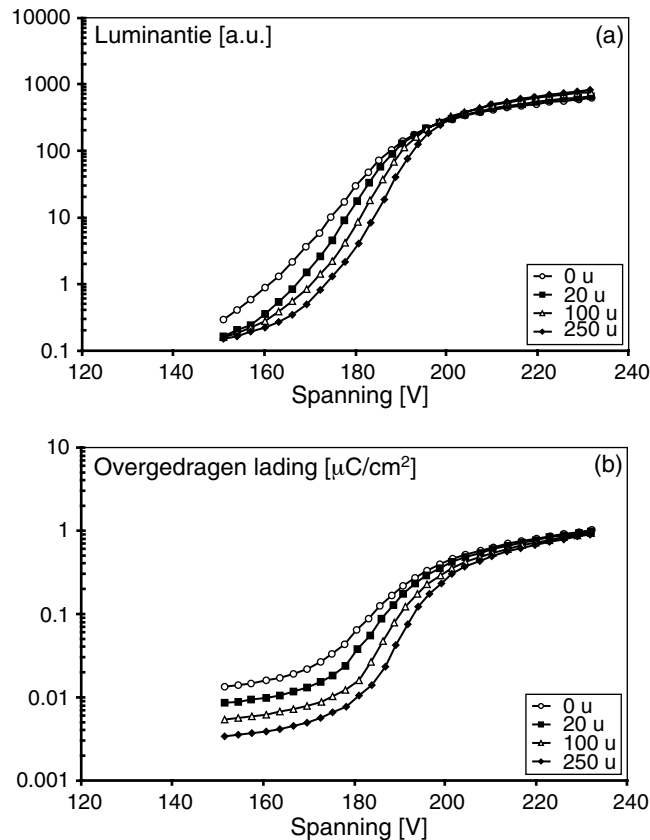
Figuur 5.6: Transiënt αQ_p - V karakteristieken voor dezelfde ZnS:Mn TFEL-cel, bij een overgedragen lading van $0.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Brugevenwicht werd bereikt voor $C_e = 1.23 \text{ nF}$.

Lange-termijnstabiliteit

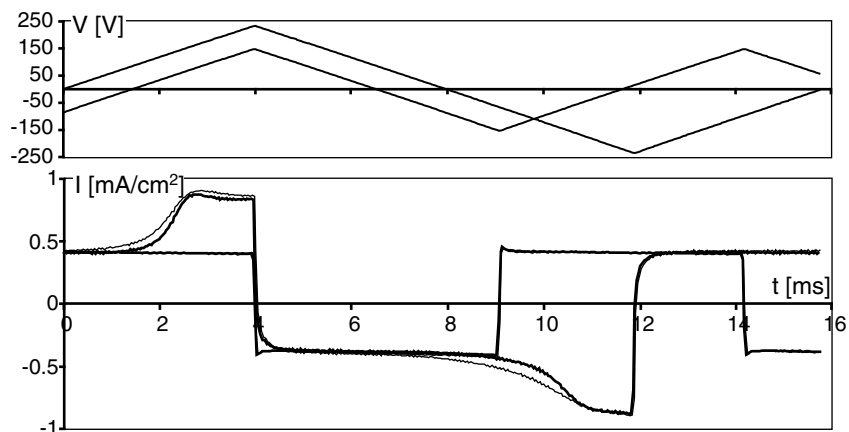
De lange-termijnstabiliteit van OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen werd onderzocht door een TFEL-cel gedurende 250 uur aan te sturen en de L - V en ΔQ - V karakteristieken op geregelde tijdstippen te meten. Zoals uit figuur 5.7 blijkt, treedt er een beperkte, in tempo afnemende verschuiving van de drempelspanning op naar hogere waarden. Opmerkelijk is evenwel dat de karakteristieken beneden V_d steiler worden tijdens langdurig aansturen. Een volledige stabilisatie werd echter niet vastgesteld.

De V , I - t karakteristieken, weergegeven in figuur 5.8, tonen aan dat het elektrisch gedrag meer ideaal wordt na 100 uur aansturen, waarbij de ZnS:Mn fosforlaag zich als een ideale capaciteit gedraagt beneden de drempel en als een kortsluiting erboven. Veldklemming wordt inderdaad vrij abrupt bereikt (voor beide polariteiten) en de voorheen aanwezige laag-veld geleiding is drastisch afgenomen.

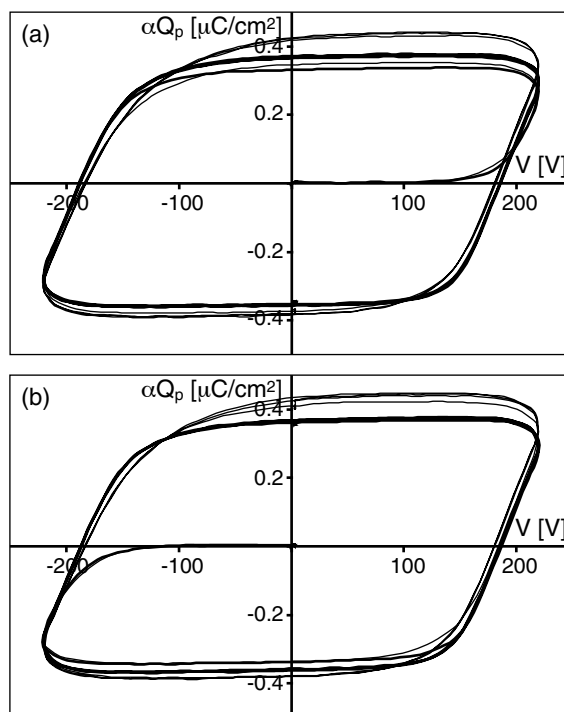
Dezelfde vaststellingen volgen ook uit een vergelijking tussen de transient αQ_p - V karakteristieken voor en na veroudering in figuur 5.9 en zijn in overeenstemming met het steiler worden van de ΔQ - V karakteristiek tijdens langdurig aansturen. Daarnaast blijkt ook uit de berekening van het drempelveld op basis van de transient αQ_p - V karakteristieken dat E_{trans} onveranderd gebleven is, terwijl E_{ss} een toename vertoont voor beide polariteiten: tabel 5.1. Dit wijst op een geleidelijke reductie van de ruimtelading in de ZnS:Mn fosforlaag tijdens langdurig aansturen, wat de toename van de drempelspanning verklaart (figuur 5.7).



Figuur 5.7: Invloed van langdurig aansturen op de L - V en ΔQ - V karakteristieken voor een OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cel. De karakteristieken werden gemeten na korte inbranding ('0 μ s'), en na 20 μ s, 100 μ s en 250 μ s aansturen. De cel werd verouderd bij een frequentie van 1 kHz en een overgedragen lading van 1.2 μ C/cm².



Figuur 5.8: $V, I-t$ karakteristieken bij amplitudes 150 V en 230 V, gemeten na korte inbranding (dunne lijn) en na 100 μ s aansturen (dikke lijn).



Figuur 5.9: Transiënt $\alpha Q_p - V$ karakteristieken na korte inbranding (dunne lijn) en na 100 μ s aansturen (dikke lijn), gemeten bij een overgedragen lading van $0.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. De Al+ polariteit is weergegeven in (a), Al- in (b).

OM precursoren	E_{trans}^+ [MV/cm]	E_{trans}^- [MV/cm]	Q_r [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
	E_{ss}^+ [MV/cm]	E_{ss}^- [MV/cm]	x_r/d_p
Na inbranden	1.71	1.70	0.090
	1.62	1.67	0.75
Na 100 u aansturen	1.71	1.70	0.030
	1.68	1.69	0.75

Tabel 5.1: Drempelveld (transiënt en regime), en ruimteladingsdichtheid en massacentrum voor een OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cel, na inbranden en na 100 u aansturen. De waarden zijn afgeleid uit de transiënt αQ_p - V karakteristieken in figuur 5.9²⁵. (x_r = afstand tot het laatst gegroeide grensvlak).

5.2.3 Ter vergelijking: veroudering van ZnS:Mn TFEL-cellen op basis van chloride precursoren

ZnS:Mn TFEL-cellen, gegroeid met het op ZnCl_2 gebaseerde ALD-proces, blijken een continue verzachting van de L - V karakteristiek te vertonen tijdens langdurig aansturen [82,83,84]. Deze veroudering wordt door een aantal auteurs geweten aan de aanwezigheid van Cl-onzuiverheden in de ZnS:Mn fosforlaag. Om de invloed van de precursorcombinatie voor de ALD-groei van ZnS:Mn te kunnen onderscheiden van de invloed van andere TFEL-celeigenschappen, werden ZnS:Mn TFEL-cellen gefabriceerd die enkel verschillen van de in 5.2.2 gekarakteriseerde TFEL-cellen doordat voor de ZnS:Mn fosforlaag chloride precursoren gebruikt werden. Hoewel de eigenschappen van deze cellen niet geoptimaliseerd werden, zullen toch een aantal trends naar voor komen die kenmerkend zijn voor de veroudering van chloride-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen.

Experimenteel

Voor deze experimenten werden $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnS:Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dunne-filmstructuren in één vacuümstap aangebracht op identieke (met ITO contactbaantjes) bedekte glassubstraten. De ZnS:Mn fosforlaag werd

²⁵ De nauwkeurigheid van deze waarden voor het drempelveld is van de orde ± 0.01 MV/cm. Daarnaast blijken deze waarden ook in beperkte mate afhankelijk te zijn van de amplitude van de aangelegde spanning.

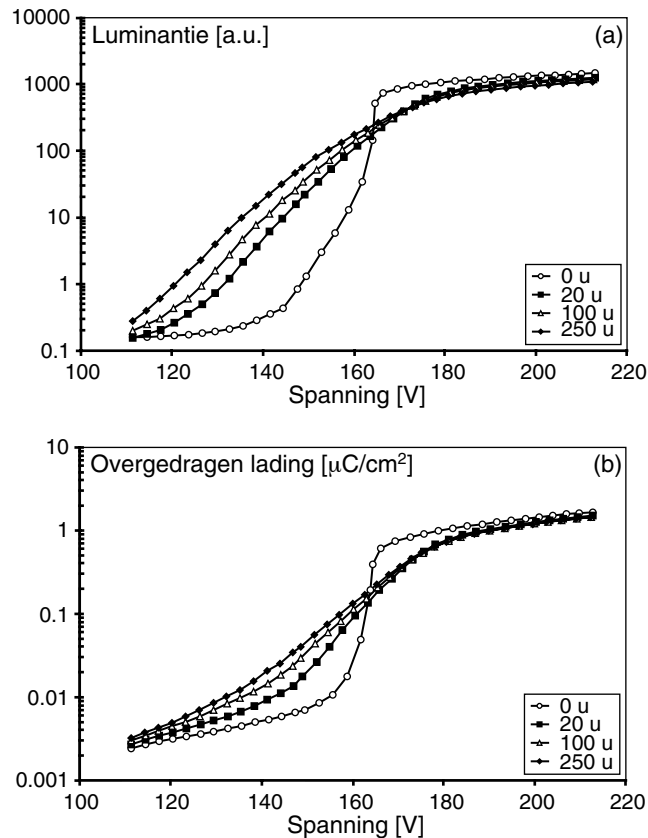
gegroeid op basis van ZnCl_2 , MnCl_2 en H_2S , bij een temperatuur van 500°C . De ZnCl_2 : MnCl_2 pulsverhouding was 80:1, de MnCl_2 -pulsduur was 40 s. De ZnCl_2 - en MnCl_2 -bootjes werden verhit tot een temperatuur van 360°C en 480°C , respectievelijk. De Al_2O_3 isolatoren werden gegroeid bij 300°C . De diktes van de lagen zijn vergelijkbaar met deze van de OM-precursorgebaseerde TFEL-cellen.

Lange-termijnstabiliteit

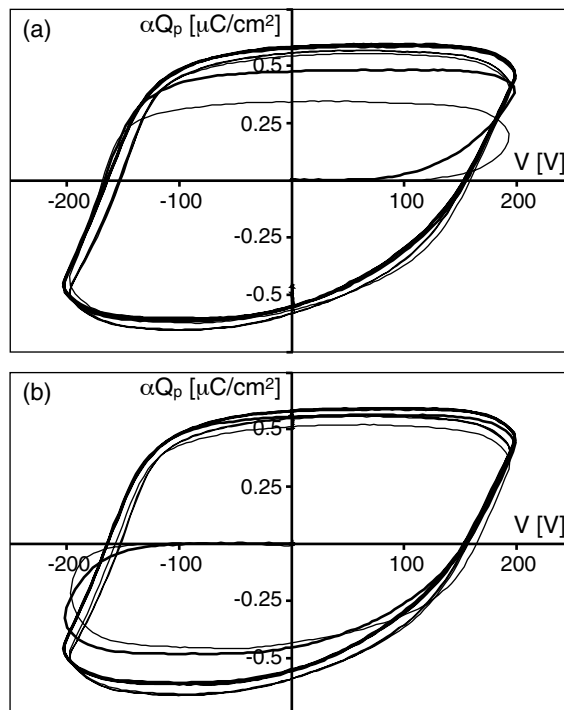
Figuur 5.10 toont de evolutie van de L - V en ΔQ - V karakteristieken tijdens langdurig aansturen. Terwijl deze karakteristieken initieel een heel scherpe drempel vertonen, treedt na veroudering een sterke maar in tempo afnemende verzachting op. De transiënt αQ_p - V karakteristieken na korte inbranding in figuur 5.11 tonen aan dat het elektrisch gedrag van deze ZnS:Mn TFEL-cel sterk afwijkt van dat van de OM-precursorgebaseerde cellen in 5.2.2:

- Wat onmiddellijk opvalt, is de sterke asymmetrie van de αQ_p - V karakteristiek in regime. Terwijl veldklemming voor de Al- polariteit vrij abrupt bereikt wordt, wordt tijdens de Al+ polariteit reeds bij laag veld een belangrijke hoeveelheid lading overgedragen. Daarnaast is het elektrisch veld tijdens veldklemming niet constant voor de Al- polariteit, wat wijst op de dynamische opbouw en afbraak van ruimtelading. Verder wordt ook voorbij de spanningsextrema nog een relatief grote lading overgedragen. Dit wijst eveneens op het instabiel zijn van ruimtelading: deze overgedragen lading is gerelateerd met de beweging van holten naar het kathodisch grensvlak [12].
- Uit het verschil tussen E_{trans} en E_{ss} (voor beide polariteiten) blijkt dat de hoeveelheid ruimtelading aanwezig in de fosforlaag veel groter is dan voor de OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen: tabel 5.2. Doordat bij de transiënt αQ_p - V karakteristiek voor de Al+ polariteit ook tijdens de eerste puls na belichting al een niet-verwaarloosbare lading wordt overgedragen bij laag veld, geeft de waarde voor E_{trans}^+ geen betrouwbare schatting voor het drempelveld voor tunneling vanaf het eerst gegroeide grensvlak.

De verzachting van de ΔQ - V karakteristiek tijdens langdurig aansturen blijkt ook uit de transiënt αQ_p - V karakteristieken in figuur 5.11. De verzachting treedt op voor beide polariteiten, wat zich vooral manifesteert door een toename van de overgedragen lading bij laag veld tijdens de eerste puls na belichting. Aangezien hierbij reeds een aanzienlijke hoeveelheid ruimtelading gecreëerd wordt, zijn de uit deze karakteristieken afgeleide waarden voor E_{trans} (tabel 5.2) dan ook onderschattingen voor het echte drempelveld. Dit geldt ook voor de ruimtelading, hoewel de toename van E_{ss} - aangeeft dat er inderdaad een reductie van de ruimtelading optreedt tijdens veroudering.



Figuur 5.10: Invloed van langdurig aansturen op de L - V en ΔQ - V karakteristieken voor een chloride-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cel. De karakteristieken werden gemeten na korte inbranding ('0 μ '), en na 20 μ , 100 μ en 250 μ aansturen. De TFEL-cel werd verouderd bij een frequentie van 1 kHz en een overgedragen lading van 1.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.



Figuur 5.11: Transiënt αQ_p - V karakteristieken na korte inbranding (dunne lijn) en na 250 μ s aansturen (dikke lijn), gemeten bij een overgedragen lading van $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. De Al⁺ polariteit is weergegeven in (a), Al⁻ in (b).

Cl precursoren	E_{trans+} [MV/cm]	E_{trans-} [MV/cm]	Q_r [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
	E_{ss+} [MV/cm]	E_{ss-} [MV/cm]	x_r/d_p
Na inbranden	1.69	1.73	0.376
	1.50	1.42	0.38
Na 250 μ s aansturen	1.55	1.65	0.135
	1.50	1.52	0.28

Tabel 5.2: Drempelveld (transiënt en regime), en ruimteladingsdichtheid en massacentrum voor een chloride-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cel, na inbranden en na 250 μ s aansturen. De waarden zijn afgeleid uit de transiënt αQ_p - V karakteristieken in figuur 5.11.

Uit deze experimenten kunnen we afleiden dat chloride-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen zich sterk asymmetrisch gedragen. Deze asymmetrie is ook terug te vinden in de lichtemissie,

aangezien de lading overgedragen bij laag veld veel minder efficiënt is om Mn te exciteren (niet getoond). Bovendien treedt een sterke verzachting van de L - V karakteristiek op tijdens langdurig aansturen, die het realiseren van grijswaarden door amplitudemodulatie onmogelijk maakt en bij 'aan/uit'-beeldschermen aanleiding zal geven tot het optreden van spookbeelden. Deze vorm van veroudering verschilt sterk van de veroudering waargenomen voor OM-precursor-gebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen (in 5.2.2), zodat we kunnen concluderen dat het verouderingsgedrag van deze laatste cellen typisch is voor ZnS:Mn fosforlagen gefabriceerd met dit ALD-groeiproces en niet zozeer gerelateerd is met bepaalde structureigenschappen van de cellen (bv. kwaliteit van de isolatoren).

5.2.4 Invloed van thermisch nabehandelen

De experimenten in 5.2.1 hebben aangetoond dat de Mn-dotering in OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen geconcentreerd zit in afzonderlijke laagjes in de ZnS:Mn fosforlaag, dit door de relatief lage groeitemperatuur van 200°C. Als gevolg hiervan is de Mn-concentratie lokaal hoger dan optimaal en treedt concentratiedoving op. Door deze TFEL-cellen thermisch na te behandelen, kunnen we verwachten dat de Mn-onzuiverheden zich zullen herverdelen in het ZnS gastrooster, wat zou moeten resulteren in een meer homogene (dichter bij het optimum gelegen) Mn-concentratie en bijgevolg ook een toename van de helderheid van de TFEL-cellen. Het feit dat de depositie van de ATO topisolator bij de industriële fabricatie van ZnS:Mn TFEL-beeldschermen inherent een thermische nabehandlingsstap bij 500°C inhoudt, maakt dit onderzoek des te meer relevant [85].

Experimenteel

De invloed van thermisch nabehandelen op het elektrisch en optisch gedrag van OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen werd bestudeerd bij twee cellen die hoofdzakelijk verschillen in de Mn-concentratie: tabel 5.3. Het ZnS:Mn depositieproces is beschreven in 5.2.1. De TFEL-cellen werden gedurende 1 uur nabehandeld in lucht

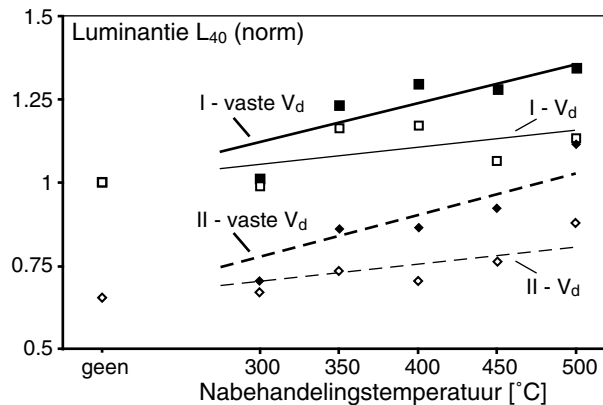
bij een temperatuur tussen 300°C en 500°C. De invloed van nabehandelen werd onderzocht aan de hand van L - V , ΔQ - V , transiënt αQ_p - V metingen en vervalmetingen, zoals beschreven in 2.2.4. Alle TFEL-cellen werden vóór karakterisatie gedurende 1 uur ingebrand bij een frequentie van 1 kHz.

TFEL-cel	Mn-puls [s]	d_p [nm]	d_i [nm]	α
cel I	0.2	600	450	0.55
cel II	0.5	680	450	0.59

Tabel 5.3: Thermisch nabehandelde ZnS:Mn TFEL-cellen.

Invloed op het elektro-optisch gedrag

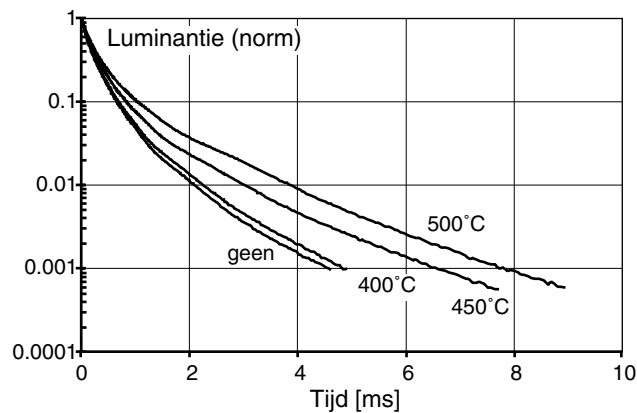
Figuur 5.12 toont aan dat de helderheid toeneemt na thermisch nabehandelen, tot maximaal 35% en 70% bij 500°C voor TFEL-cellen I en II, respectievelijk ²⁶.



Figuur 5.12: Invloed van thermisch nabehandelen op de luminantie L_{40} voor de ZnS:Mn TFEL-cellen I (vierkanten, volle lijn) en II (ruiten, streepjeslijn). De drempelspanning V_d voor de nabehandelde cellen is ofwel gelijk gehouden aan de waarde voor de onbehandelde cel (gesloten symbolen, dikke lijn) of voor elke cel afzonderlijk afgeleid uit de ΔQ - V karakteristiek (open symbolen, dunne lijn). De waarden voor L_{40} zijn genormaliseerd ten opzichte van de waarde voor TFEL-cel I, onbehandeld.

²⁶ Het niet-monotone verband tussen luminantie L_{40} en de nabehandelingstemperatuur is mogelijk veroorzaakt door een beperkte variatie van de Mn-concentratie over het substraatoppervlak.

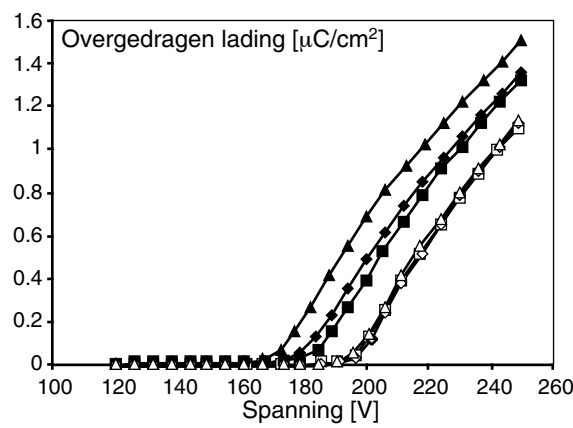
Deze toename is deels te wijten aan een verhoogde stralingsefficiëntie (figuur 5.13), maar komt tevens voort uit wijzigingen in het elektrisch gedrag (zie verder). De luminescente vervalcurven in figuur 5.13 geven aan dat de vervalsnelheid afneemt bij hogere nabehandelingstemperatuur. De mate waarin niet-stralend verval optreedt is sterk afhankelijk van de Mn-concentratie, aangezien dit niet-stralend verval geacht wordt voort te komen uit de migratie van de excitatie via Mn-atomen naar zogenaamde 'killercentra' [25]. Het is bijgevolg waarschijnlijk dat thermische nabehandeling resulteert in een meer homogene Mn-concentratie en/of een afname van de concentratie aan killercentra (defecten,...) in de ZnS:Mn fosforlaag. Een vergelijkbare invloed op het verval werd vastgesteld voor TFEL-cel II (niet getoond).



Figuur 5.13: Invloed van thermisch nabehandelen op het luminescent verval voor ZnS:Mn TFEL-cel I, na excitatie met een korte spanningspuls.

Anderzijds blijkt uit de ΔQ - V karakteristieken in figuur 5.14 dat de drempelspanning V_d verschuift naar kleinere waarden naarmate de nabehandelingstemperatuur toeneemt. Deze verschuiving verklaart het verschil tussen de luminantie L_{40r} , waarbij V_d bepaald is voor elke TFEL-cel afzonderlijk, en de luminantie, gemeten 40 V boven de drempelspanning voor de onbehandelde TFEL-cel (figuur 5.12, gesloten/open symbolen). Dit werd nader onderzocht door de transient αQ_p - V karakteristieken te meten voor TFEL-cel I, onbehandeld en na nabehandelen bij 350°C en 500°C (figuur 5.15 en tabel 5.4). De metin-

gen tonen aan dat thermisch nabehandelen resulteert in een reductie van het drempelveld E_{ss} in regime, dus in een lagere V_{dr} in overeenstemming met figuur 5.14. Uit de berekening van de drempelvelden blijkt dat dit enerzijds te wijten is aan een toename van de positieve ruimteladingsdichtheid Q_r (bij 500°C), anderzijds aan een afname van het drempelveld voor tunneling vanaf de grensvlakken. Bovendien blijkt de laag-veld geleiding toegenomen te zijn, wat wijst op het ontstaan van ondiepe elektronniveaus na thermisch nabehandelen. Uit deze vaststellingen kunnen we concluderen dat een grotere lading overgedragen wordt (bij dezelfde spanningsamplitude), maar de lagere energiedistributie van de elektronen resulteert in een afname van de excitatie-efficiëntie.



Figuur 5.14: Invloed van thermisch nabehandelen en langdurig aansturen op de ΔQ - V karakteristieken voor ZnS:Mn TFEL-cel I: onbehandeld (vierkanten), na nabehandelen bij 350°C (ruiten) of 500°C (driehoeken). De ΔQ - V karakteristieken na inbranden (gesloten symbolen) en na 100 μ s aansturen (open symbolen) zijn weergegeven.

Invloed op de lange-termijnstabiliteit

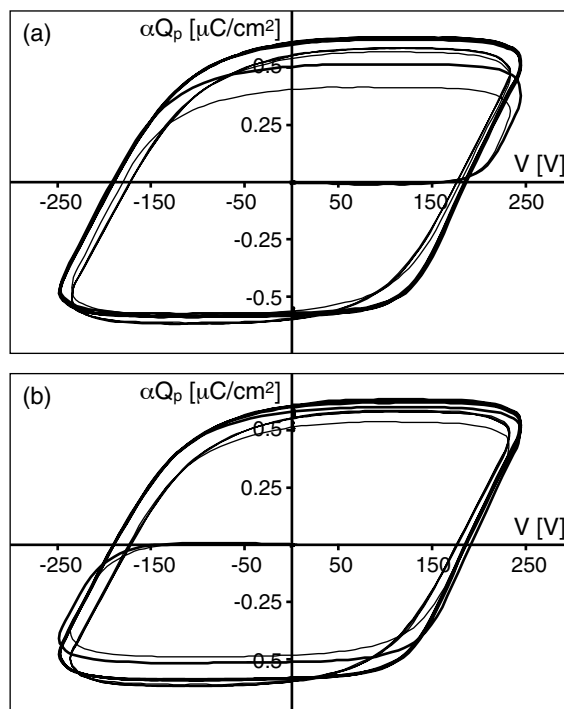
Na 100 μ s aansturen zijn de verschillen in het elektrisch gedrag ten gevolge van de thermische nabehandeling voor alle ZnS:Mn TFEL-cellen grotendeels verdwenen. Dit blijkt uit de ΔQ - V karakteristieken in figuur 5.14, waar alle cellen naar dezelfde drempelspanning evolueren, en uit de transiënt αQ_p - V karakteristieken in figuur 5.16, waar de karakteristieken voor TFEL-cel I, onbehandeld en nabehandeld bij

500°C, vrijwel overlappen. Dezelfde conclusies als in 5.2.2 kunnen gemaakt worden, ongeacht de nabehandeling: een afname van de ruimtelading en de laag-veld geleiding, een geleidelijke evolutie naar een meer ideaal symmetrisch gedrag.

De evolutie van de L - V karakteristieken tijdens langdurig aansturen vertoont enigszins dezelfde kenmerken, met een verschuiving van V_d naar grotere spanningen en een steiler worden van de L - V karakteristiek beneden V_d . Toch zijn er markante verschillen merkbaar tussen de ZnS:Mn TFEL-cellen, afhankelijk van de nabehandeling:

- Voor alle TFEL-cellen neemt de helderheid L_{40} af tijdens de eerste uren van aansturen, wat verklaard kan worden doordat de lading overgedragen bij spanning 40 V boven V_d afgenomen is door de geleidelijke reductie van de hoeveelheid ruimtelading tijdens aansturen. Die daling van de helderheid is dramatisch voor de TFEL-cel nabehandeld bij 500°C, terwijl deze veel minder belangrijk is voor de andere cellen, onbehandeld en na nabehandelen bij 350°C.
- De reductie van de hoeveelheid ruimtelading heeft anderzijds ook een toename van het drempelveld in regime tot gevolg, wat (in combinatie met de afgenomen laag-veld geleiding) resulteert in een stijging van de excitatie-efficiëntie. Terwijl aanvankelijk de daling van de overgedragen lading overheeft (met een daling van de helderheid L_{40} tot gevolg), neemt L_{40} nadien weer toe. Dit omslagpunt treedt evenwel pas heel laat op voor de cel nabehandeld bij 500°C, met als gevolg dat de helderheid L_{40} na 100 uur aansturen nog slechts ongeveer 60% bedraagt van de helderheid van de andere cellen. Figuur 5.17 geeft de evolutie van de L - V karakteristieken weer.

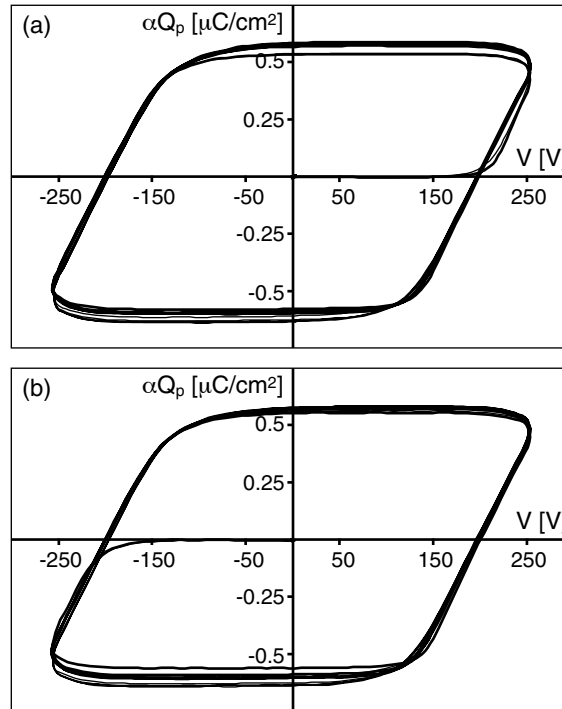
Uit deze resultaten volgt dat thermisch nabehandelen, op de aanvankelijke toename van de helderheid L_{40} na, niet leidt tot een verbetering van het elektro-optisch gedrag van OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen, ondanks de meer homogene verdeling van de Mn-dotering in het ZnS rooster. De oorzaak hiervan dient gezocht te worden in de verminderde lange-termijnstabiliteit na nabehandelen.



Figuur 5.15: Transiënt αQ_p - V karakteristieken voor ZnS:Mn TFEL-cel I, onbehandeld (dikke lijn) en na nabehandelen bij 500°C (dunne lijn), bij een overgedragen lading van $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. De karakteristieken werden gemeten na inbranden. De Al+ polariteit is weergegeven in (a), Al- in (b).

Na inbranding	E_{trans+} [MV/cm]	E_{trans-} [MV/cm]	Q_r [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
	E_{ss+} [MV/cm]	E_{ss-} [MV/cm]	x_r/d_p
geen	1.75	1.71	0.181
	1.59	1.63	0.67
350°C	1.71	1.67	0.188
	1.55	1.58	0.64
500°C	1.70	1.64	0.256
	1.51	1.49	0.56

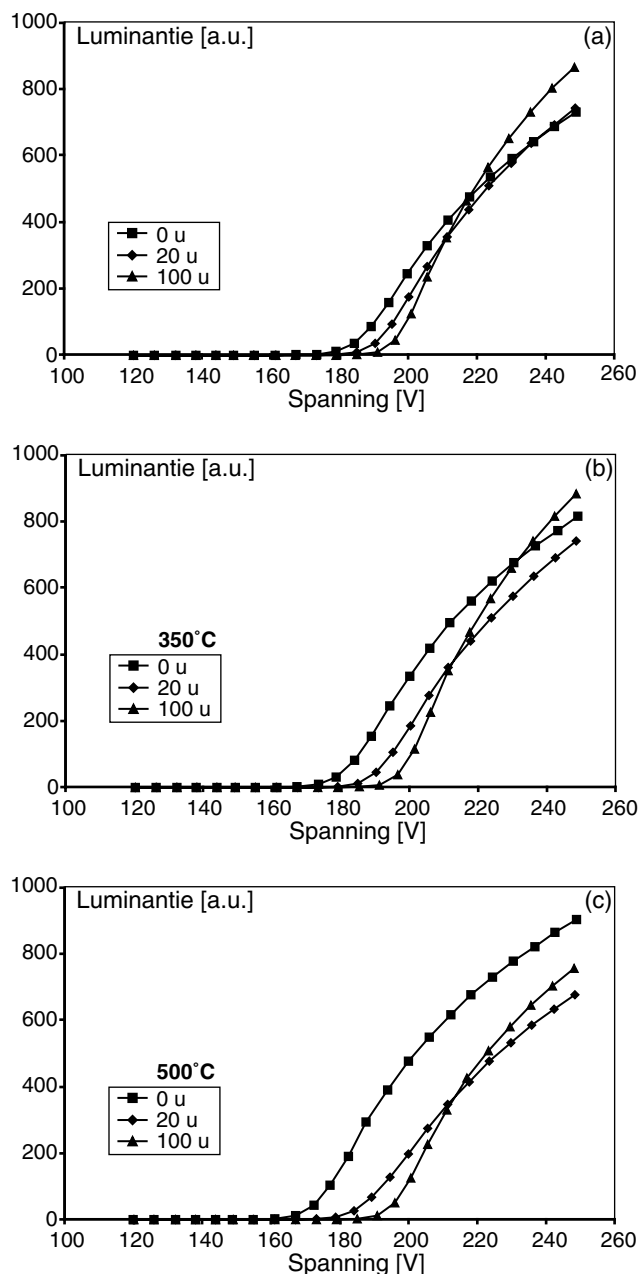
Tabel 5.4: Drempelveld (transiënt en regime), en ruimteladingsdichtheid en massacentrum voor ZnS:Mn TFEL-cel I bij een overgedragen lading van $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, gemeten na inbranden: onbehandeld en na nabehandelen bij 350°C en 500°C.



Figuur 5.16: Transiënt αQ_p - V karakteristieken voor ZnS:Mn TFEL-cel I, onbehandeld (dikke lijn) en na nabehandelen bij 500°C (dunne lijn), bij een overgedragen lading van $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. De karakteristieken werden gemeten na 100 u aansturen. De Al⁺ polariteit is weergegeven in (a), Al⁻ in (b).

Na veroudering	E_{trans+} [MV/cm]	E_{trans-} [MV/cm]	Q_r [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
	E_{ss+} [MV/cm]	E_{ss-} [MV/cm]	x_r/d_p
geen	1.75	1.71	0.083
	1.67	1.68	0.73
350°C	1.73	1.69	0.090
	1.65	1.65	0.67
500°C	1.72	1.69	0.090
	1.66	1.64	0.55

Tabel 5.5: Drempelveld (transiënt en regime), en ruimteladingsdichtheid en massacentrum voor ZnS:Mn TFEL-cel I bij een overgedragen lading van $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, gemeten na veroudering: onbehandeld en na nabehandelen bij 350°C en 500°C.



Figuur 5.17: Evolutie van de L - V karakteristiek tijdens langdurig aansturen voor ZnS:Mn TFEL-cel I, onbehandeld (a), en na nabehandelen bij 350°C (b) en 500°C (c): na inbranden (vierkanten), en na 20 μ s (ruiten) en 100 μ s (driehoeken) aansturen.

5.2.5 OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen – conclusies

Uit de resultaten van deze sectie kunnen we de volgende besluiten trekken:

- OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen gedragen zich na depositie reeds vrij ideaal. De symmetrie in het elektrisch gedrag wordt enkel verstoord door de beperkte aanwezigheid van ruimtelading, dichtst bij het eerst gegroeide grensvlak, en laag-veld geleiding tijdens de Al- polariteit. Tijdens langdurig aansturen worden ruimtelading en laag-veld geleiding minder belangrijk en evolueert het elektrisch gedrag verder naar het ideaal model (zie 2.2.1). Hierdoor treedt een beperkte verschuiving op van de L - V en ΔQ - V karakteristieken naar hogere amplitude en een steiler worden beneden de drempel. Door de toename van de excitatie-efficiëntie na langdurig aansturen vertoont de L - V karakteristiek ook boven V_d een steiler verloop.
- ZnS:Mn TFEL-cellen werden gefabriceerd die enkel verschilden doordat de fosforlaag gegroeid was op basis van chloride precursoren. Verouderingsexperimenten op deze TFEL-cellen tonen aan dat hierbij een continue verzachting optreedt die karakteristiek is voor dit type. We konden hierdoor tevens uitsluiten dat het verouderingsgedrag, waargenomen voor OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen, gerelateerd zou zijn met de structureigenschappen van de cellen (isolatoren).
- ZnS:Mn TFEL-cellen gefabriceerd met het OM-precursorgebaseerde ALD-groeiproces werden thermisch nabehandeld en de invloed op het elektro-optisch gedrag en de lange-termijnstabiliteit werd nagegaan. De TFEL-cellen vertonen een verhoogde stralingsefficiëntie na nabehandelen, die gedeeltelijk tenietgedaan wordt door een afname van de excitatie-efficiëntie. Tijdens langdurig aansturen verdwijnen geleidelijk de verschillen in het elektrisch gedrag, die ontstaan zijn door de nabehandeling. Op basis van de evolutie van de L - V karakteristieken tijdens veroudering volgt evenwel dat thermisch na-

behandelen in dit geval niet leidt tot een verbeterd elektro-optisch gedrag van de ZnS:Mn TFEL-cellen.

- De helderheid L_{40} van onze OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen is typisch 25-30% van de helderheid van commerciële testcellen, gefabriceerd met hetzelfde ALD-groeiproces. Dit verschil is grotendeels te wijten aan de lagere overgedragen lading in onze testcellen ($\sim 1.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, tegenover $4\text{-}5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), wegens de lagere spanningsdeelfactor α (~ 0.5 , tegenover 0.75) en isolatorcapaciteit C_i . Daarnaast draagt de lager dan optimale stralings efficiëntie η_{str} eveneens in beperkte mate bij tot de lagere helderheid (zie 5.2.1, p. 109).

5.3 Oorzaken van veroudering

De lange-termijnstabiliteit van ZnS:Mn TFEL-cellen, met de ZnS fosforlaag gegroeid op basis van DEZn, Mn(thd)₃ en H₂S, werd reeds eerder uitgebreid onderzocht in het doctoraat van Soenen [2]. Deze cellen werden gefabriceerd door Planar International en verschillen van onze cellen doordat de ZnS:Mn laag gegroeid werd bij 300°C en doordat ATO isolatoren gebruikt werden.

Uit dit onderzoek bleek dat de ΔQ - V karakteristieken²⁷, na een beperkte verzachting tijdens de KTV ($\Delta Q = 4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 1 kHz, 48 uur), stabiel blijven tijdens de LTV bij aansturing met een hoge overgedragen lading ($\Delta Q = 4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 1 kHz, 130 uur). Bij aansturing tijdens de LTV met een spanning beneden V_d ($\Delta Q < 0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 1 kHz, 170 uur) bleken de ΔQ - V karakteristieken echter opnieuw steiler te worden beneden V_d en terug te keren naar de toestand vóór veroudering. Op basis van deze metingen kon Soenen concluderen dat het optreden van veroudering (verzachting van de karakteristieken) niet bepaald wordt door de aanwezigheid van onzuiverheden – Cl in het ZnCl₂-proces, O en C in het DEZn-proces – in de fosforlaag, maar veeleer veroorzaakt wordt door intrinsieke defecten, zoals Zn- of S-vacatures, of korrelgrenzen. De mate waarin deze defecten aanwezig zijn hangt

²⁷ Bij deze experimenten werden geen L - V karakteristieken gemeten.

af van het ALD-groeiproces, en ook van de groeitemperatuur. De verzachting tijdens veroudering is een gevolg van de creatie van ondiepe elektronniveaus. Soenen gaat ervan uit dat de creatie van dergelijke niveaus in de bulk van de fosforlaag gebeurt, waarna deze niveaus onder invloed van het aanwezige DC veld naar één van de grensvlakken bewegen.

De OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen, die tijdens dit onderzoek door ons gefabriceerd werden, vertonen een afwijkend gedrag tijdens veroudering. Wij stelden enerzijds een steiler worden van de karakteristieken vast beneden V_d , anderzijds een opschuiven van de karakteristieken naar hogere drempelspanning.

Het opschuiven van de karakteristieken naar hogere drempelspanning is eerder al waargenomen voor ZnS TFEL-cellen met ZnAc of ZnOAc als Zn-precursor, maar ook wanneer ZnS TFEL-cellen op basis van ZnCl_2 en H_2S bij relatief lage temperatuur (360°C , 400°C) gegroeid werden [59], en is te wijten aan de geleidelijke afname van ruimtelading in de fosforlaag. Wanneer de ZnS fosforlaag gegroeid wordt bij 500°C ($\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{S}$) of 300°C ($\text{DEZn-H}_2\text{S}$), treedt deze verschuiving niet op. Het is bijgevolg waarschijnlijk dat de door ons waargenomen verschuiving van de drempelspanning gerelateerd is met de relatief lage groeitemperatuur van 200°C .

Anderzijds geeft het steiler worden van de ΔQ - V karakteristieken beneden de drempel aan dat de concentratie aan ondiepe elektronniveaus geleidelijk afneemt tijdens langdurig aansturen. Voor dit fenomeen kunnen we enkel een hypothese vooropstellen. Uit de experimenten van Soenen bleek reeds dat de mate waarin ondiepe elektronniveaus gecreëerd worden samenhangt met de hoeveelheid overgedragen lading tijdens aansturen. De vaststelling dat de concentratie aan ondiepe niveaus afneemt bij de relatief lage lading die overgedragen wordt tijdens aansturen van onze cellen, lijkt er op te wijzen dat creatie en annihilatie van ondiepe elektronniveaus concurrerende processen zijn in ZnS:Mn TFEL cellen op basis van DEZn, $\text{Mn}(\text{thd})_3$ en H_2S . We kunnen bijgevolg verwachten dat volledig stabiele L - V en ΔQ - V karakteristieken bekomen zullen worden wanneer beide processen in evenwicht zijn. Een mogelijk mechanisme voor het

verdwijnen van ondiepe grensvlakniveaus zou kunnen zijn dat de intrinsieke defecten, verantwoordelijk voor deze niveaus, onder invloed van het aanwezige elektrische veld naar de fosfor/isolator grensvlakken migreren en vervolgens niet langer werkzaam zijn.

5.4 Samenvatting

In dit hoofdstuk werd een ALD-groeiproces ontwikkeld voor de fabricatie van ZnS:Mn dunne-filmlagen op basis van DEZn, Mn(thd)₃ en H₂S. Op basis hiervan werden performante ZnS:Mn TFEL-cellen gefabriceerd die een verbeterde lange-termijnstabiliteit vertonen in vergelijking met TFEL-cellen op basis van het traditioneel gebruikte chloride ALD-groeiproces. In het volgende hoofdstuk zullen we een hybride elektroluminescente structuur ontwikkelen, waarbij gebruik gemaakt zal worden van deze OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn fosforlaag.

Hoofdstuk 6

Hybride elektroluminescente structuren

In de vorige hoofdstukken werden ALD-groeiprocessen onderzocht om Al_2O_3 , ZnS:Mn en ZnO:Al dunne-filmlagen te groeien op basis van organometallische precursoren. Een goede lange-termijnstabiliteit werd bekomen voor dergelijke ZnS:Mn TFEL-cellen. In dit hoofdstuk willen we een stap verder gaan door deze dunne-filmlagen aan te brengen op dikke gezeefdrukte lagen. De hybride EL-structuur die hierdoor ontstaat biedt een aantal voordelen vergeleken met de traditioneel gebruikte TFEL-structuur. De overgang tussen de ruwe dikke-filmisolator en de dunne fosforlaag blijkt evenwel een cruciale rol te spelen in de stabiliteit van de hybride EL-cel. We zullen nagaan op welke manier deze ruwheid de elektro-optische werking beïnvloedt.

6.1 Motivering

6.1.1 Achtergrond

Bij de meeste commerciële TFEL-toepassingen wordt uitgegaan van een dunne-film MISIM-structuur (zie 1.1.2). De fosforlaag bestaat uit een halfgeleider die fungeert als gastmateriaal voor de activatorcentra. Deze laag moet ervoor zorgen dat ladingsdragers (elektronen) tot

hoge energie versneld kunnen worden door het elektrische veld, waarna efficiënte energieoverdracht gebeurt naar de activatorcentra. Terwijl de elektrische eigenschappen worden gedomineerd door het gastrooster, worden de optische eigenschappen voornamelijk bepaald door de activatorcentra [20]. Selectie van geschikte fosformaterialen voor EL-beeldschermen gebeurt op basis van de mate waarin één van de drie basiskleuren helder en gesatureerd wordt geëmitteerd (eventueel na filtering).

In praktische EL-toepassingen wordt steeds een isolatorlaag aan weerszijden van de fosforlaag geplaatst. Deze isolatoren beletten dat stroom lekt tussen de twee contacten, zodat deze bijgevolg enkel vloeit in de fosforlaag. Dit komt de levensduur van de EL-cel sterk ten goede. Daarnaast zorgen de isolatoren ervoor dat diepe niveaus ontstaan aan de grensvlakken met de fosforlaag, van waaruit elektronen kunnen tunnelen tijdens aansturing. Voor de isolatoren zijn de vereisten dermate divers dat meestal niet één enkel materiaal zal voldoen voor de toepassing [86,87,88]:

- De isolatoren moeten een hoge isolatorkwaliteitsfactor $Q = \epsilon_0 \epsilon_r E_{bd}$ ('charge storage capacity') bezitten om lekstroom of doorslag tussen de contacten te vermijden. Deze vereiste is een gevolg van het feit dat het elektrisch veld in de isolatoren rechtstreeks afhankelijk is van de lading op de externe contacten:

$$E_{b,t} = \frac{Q_e}{\epsilon_{b,t}} \quad (6.1)$$

dus ook met de overgedragen lading in de EL-cel. Materialen met een hoge Q -waarde moeten dus zowel een hoge permittiviteit als een hoge doorslagveldsterkte bezitten; de meeste materialen voldoen echter aan slechts één van beide voorwaarden. In veel gevallen zijn de isolatorlagen dan ook opgebouwd uit meerlagige structuren [40].

- De spanning, aangelegd aan de TFEL-cel, wordt verdeeld over de fosforlaag en de isolatoren. Het is wenselijk dat de spanningsval over de isolatoren minimaal is, wat uitgedrukt wordt door de spanningsdeelfactor α (vergelijking (2.13)). Dit komt

neer op de vereiste dat isolatoren met een hoge permittiviteit en minimale dikte gebruikt moeten worden. Anderzijds kan men echter stellen dat de kwaliteit van de isolatoren afneemt naarmate de laag dunner is, aangezien de aanwezigheid van pinholes in de laag dan waarschijnlijker wordt. Een grotere waarde voor α zal dus wel resulteren in een toename van de overgedragen lading bij een bepaalde spanning, maar zal ook het elektrisch veld aanwezig in de isolatoren doen toenemen.

- De isolatoren moeten compatibel zijn met de fosforlaag en de elektrische contacten: geen chemische reacties tussen aangrenzende lagen, goede adhesie, ...
- Tenslotte vormen de isolatoren ook een bescherming voor de fosforlaag tegen de omgeving: dit kan de indringing van vocht zijn, of de diffusie van ionen vanuit andere lagen.

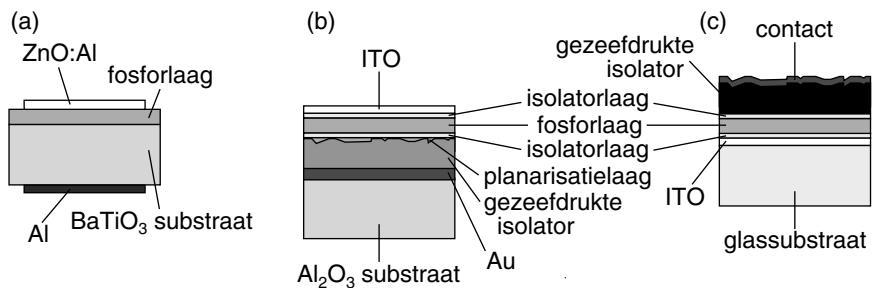
Zoals reeds aangehaald in 1.3.3, schiet de helderheid van de huidige EL-beeldschermen vooral te kort in het blauwe emissiegebied, maar ook voor rood en groen is de helderheid voor vele toepassingen nog te laag: waar vroeger 100 cd/m^2 nog als voldoende werd geacht (voor wit licht), worden nu meer realistische waarden van de orde 300 cd/m^2 vooropgesteld. Anderzijds is de commercialisering van TFEL-beeldschermen ook lang afgeremd geweest door problemen bij het fabriceren van betrouwbare dunne-filmisulatorlagen over grote oppervlakken²⁸; de vacuümdepositie van isolatoren is nog steeds een kritische en dure processtap.

In de literatuur zijn vrij recent een aantal alternatieve structuren voorgesteld, waarbij één isolator vervangen wordt door een dikke diëlektrische laag met een hoge permittiviteit. Hiervoor worden steeds ferroëlektrische materialen gebruikt, waarbij de hoge permittiviteit voortvloeit uit de spontane polarisatie die deze materialen bezitten (zie 6.2.1). De voordelen van een dergelijke hybride EL-structuur ('hybrid EL' of 'thick-dielectric EL', TDEL) zijn gebaseerd op de aanname dat de dikke-filmisulator op zich in staat is om door-

²⁸ Met 'betrouwbaar' wordt hier bedoeld dat het beeldscherm vrij is van dode pixels door vroegtijdige doorslag.

slag van de volledige EL-structuur op te vangen, waardoor de kwaliteitsvereisten voor de overige (dunne-film)lagen minder streng worden en de kosten voor fabricatie bijgevolg lager. Bovendien resulteert het gebruik van een TDEL-structuur in een toename van de helderheid, wat onder meer veroorzaakt zou zijn door de hogere spanningsdeelfactor van de structuur, door de betere uitkoppeling van de lichtemissie als gevolg van de ruwe diëlektrische laag, en doordat hogere nabehandelingstemperaturen mogelijk zijn voor de fosforlaag.

De eenvoudigste manier om een dergelijke hybride EL-structuur te realiseren is door een substraat met hoge permittiviteit als dikke-filmisolator te gebruiken [89] (figuur 6.1(a)). Betere resultaten zijn gerapporteerd voor de TDEL-structuur weergegeven in figuur 6.1(b). Bij deze structuur wordt vertrokken van een keramisch substraat, waarop een geleidend contact en een diëlektrische laag gezeefdrukt worden. Deze ruwe laag wordt vervolgens geplanariseerd, waarna de dunne-filmlagen door opdampen of sputteren aangebracht worden. Een dergelijke TDEL-structuur wordt gebruikt in de prototypes van iFire Technology [90]. Planarisatie van de ruwe diëlektrische laag kan bekomen worden door een planarisatielaag aan te brengen, of door de ruwe laag te polijsten [91]. Een variant van deze structuur is getoond in figuur 6.1(c), waarbij de dikke-filmisolator wordt gezeefdrukt na depositie van de dunne-filmlagen [92]. In dat geval dient de lichtemissie door het glassubstraat te gebeuren.



Figuur 6.1: Verschillende implementaties van de TDEL-structuur: (a) een BaTiO_3 substraat fungeert als isolator, (b) de dunne-filmlagen worden aangebracht op een gezeefdrukte isolator, (c) de dikke-filmisolator wordt gezeefdrukt na depositie van de dunne-filmlagen.

6.1.2 Doelstelling

Bij de start van dit onderzoek zijn we vertrokken van de TDEL-structuur die gebruikt wordt door iFire Technology. Uit publicaties blijkt dat de planarisatiestap essentieel is om uniforme lichtemissie te bekomen [93,94,95], wat een gevolg is van de gebruikte depositietechniek voor de dunne-filmlagen. Deze planarisatie bestaat uit een densificatie van de gezeefdrukte dikke-filmislator ('cold isostatic pressing', CIP), om de porositeit van de laag te doen afnemen, en een door sol-gel depositie aangebrachte $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ laag (of, korter, PZT), om de oppervlakruwheid te reduceren. Daar bovenop wordt nog een dunne diëlektrische film gegroeid om efficiënte ladingsinjectie in de fosforlaag mogelijk te maken [94].

Het doel van dit onderzoek is na te gaan in welke mate het elektro-optisch gedrag van TDEL-cellen beïnvloed wordt door de eigenschappen van de ruwe onderste isolator. Dit zullen we doen door een vergelijkbare TDEL-structuur te ontwikkelen, bestaande uit een combinatie van met dikke-film- en dunne-filmtechnieken gefabriceerde lagen. We zullen evenwel geen planarisatiestap uitvoeren: om de invloed van ruwheid na te gaan zullen we de dunne-filmlagen groeien met de ALD-techniek, waarmee – in tegenstelling tot opdammen – conforme lagen aangebracht kunnen worden op ruwe oppervlakken.

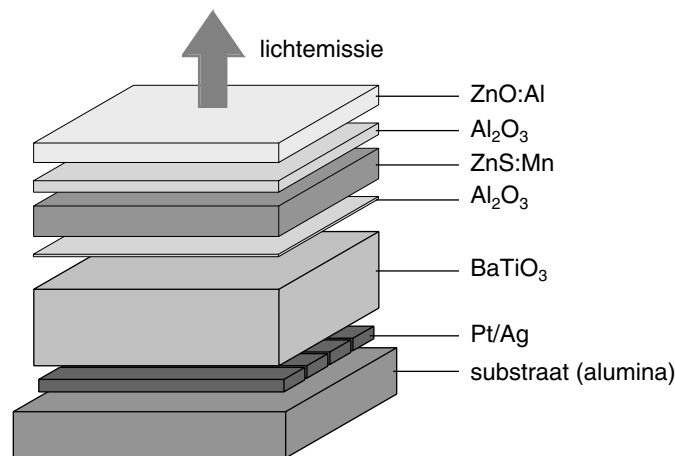
Door verdere optimalisatie van de structuur en de eigenschappen van de lagen kunnen we nagaan op welke manier dergelijke wijzigingen de eigenschappen van de TDEL-cel beïnvloeden. Hierbij zullen we onder meer kijken naar de lichtemissie (helderheid, uniformiteit) en de stabiliteit. Hoewel we door het gebruik van ALD geen economischer fabricatieproces ontwikkeld zullen hebben, moet dit onderzoek ons in staat stellen om een aantal voorwaarden vast te leggen waaraan de TDEL-structuur moet voldoen om de ruwheid van de gezeefdrukte lagen op te vangen.

6.1.3 Hybride EL-structuur

De door ons onderzochte hybride EL-structuur is schematisch voorgesteld in figuur 6.2. Voor de gezeefdrukte lagen hebben we gebruik

gemaakt van het Pt/Ag – BaTiO₃ systeem van DuPont [96,97]. Deze lagen werden gezeefdrukt op een Al₂O₃ substraat en vervolgens gesinterd. Voor een beschrijving van het zeefdrukproces verwijzen we naar bijlage B.

Voor de dunne-filmlagen zijn de materialen gebruikt waarvoor reeds een ALD-groeiproces ontwikkeld was, op basis van organometallische precursoren (zie hoofdstukken 3, 4 en 5). Bijgevolg konden we de volledige Al₂O₃/ZnS:Mn/Al₂O₃/ZnO:Al dunnefilmstructuur in één enkele vacuümstap groeien bij 200°C. De diktes van de dunne-filmlagen waren typisch 25 nm (Al₂O₃), 600 nm (ZnS:Mn), 170 nm (Al₂O₃) en 350 nm (ZnO:Al). Het dun Al₂O₃ laagje tussen de BaTiO₃ isolator en de ZnS:Mn fosforlaag fungeerde als diffusiebarrière tussen beide lagen (zie 6.3.2).



Figuur 6.2: Schematische voorstelling van de ZnS:Mn TDEL-structuur.

6.2 BaTiO₃ dikke-filmisolator

6.2.1 Ferroëlektrische materialen – inleiding

In deze sectie zullen we een korte beschrijving geven van het verschijnsel ferroëlektriciteit en de eigenschappen van dergelijke ferroëlektrische materialen.

Definities [98,99,100]

Kristallijne materialen kunnen op basis van hun kristalgeometrie geklasseerd worden in zeven kristalsystemen²⁹, verder onderverdeeld in 32 puntgroepen of klassen. Daarvan zijn er 20 *piezoëlektrisch*, wat betekent dat ze een elektrische polarisatie vertonen indien mechanisch druk wordt uitgeoefend op het kristal. Enkel kristallen met een unieke polaire as bezitten een spontane polarisatie P_s . Aangezien deze polarisatie temperatuursafhankelijk is en bijgevolg gedetecteerd kan worden door de beweging van lading aan het materiaaloppervlak onder invloed van temperatuur, worden deze materialen ook *pyroëlektrisch* genoemd. Indien de spontane polarisatie van een pyroëlektrisch kristal bovendien kan geheroriënteerd worden onder invloed van een elektrisch veld, dan noemen we dit kristal *ferroëlektrisch*. Dergelijke kristallen bezitten dus twee (of meer) energetisch en symmetrisch equivalente polarisatietoestanden in de afwezigheid van een elektrisch veld, waartussen geschakeld kan worden door het aanleggen van een veld.

Ferroëlektriciteit

Ferroëlektriciteit werd in 1921 voor het eerst vastgesteld in NaKC₄H₄O₆·4H₂O, ofwel 'Rochelle zout'. Pas veel later werden andere materialen ontdekt die ferroëlektrische eigenschappen vertonen (KH₂PO₄ (1935), BaTiO₃ (1944)), en sindsdien is het aantal ferroëlektrische materialen stelselmatig uitgebreid. Een volledig begrip van de fysische achtergrond van dit verschijnsel is slechts langzaam gegroeid.

Ferroëlektrische kristallen zijn zowel pyroëlektrisch als piezoëlektrisch. De spontane polarisatie (P_s) hangt af van de temperatuur, maar de waarde is meestal wel karakteristiek voor dat materiaal. Indien een kristal verschillende ferroëlektrische fases bezit, zal de kristalstructuur meerdere faseovergangen ondergaan bij verschillende overgangstemperaturen, vooraleer bij de curietemperatuur T_{curie} over te gaan in een paraëlektrische (dus apolaire) fase. Voor de meeste fer-

²⁹ Deze systemen zijn: triclinisch, monoclinisch, orthorhombisch, tetragonaal, trigonaal, hexagonaal en kubisch.

roëlelektrische kristallen daalt P_s geleidelijk bij toenemende temperatuur, om vanaf T_{curie} terug te vallen tot nul.

Ferroëlelektrische domeinen en hysteresis

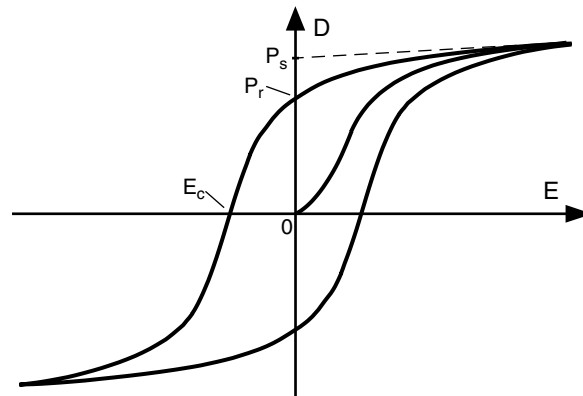
Reële ferroëlelektrische materialen bezitten – door het optreden van defecten en kristalgrenzen – niet één enkele uniforme polarisatie, maar zijn integendeel opgebouwd uit verschillende domeinen, gescheiden door domeinmuren. Binnen elk domein is de polarisatie opnieuw uniform, wat betekent dat de elektrische dipolen in dezelfde richting gealigneerd zijn. Een dergelijke domeinstructuur resulteert gewoonlijk in een bijna volledige compensatie van de polarisatie, zodat een macroscopische polarisatie pas optreedt door het aanleggen van een elektrisch veld.

Bij ferroëlelektrische materialen kan de spontane polarisatie geschakeld worden door het aanleggen van een elektrisch veld. Dit schakelen kan waargenomen worden als een hysteresislus indien D uitgezet wordt ten opzichte van E ³⁰, zoals getoond in figuur 6.3. Bij een toename van E beginnen de domeinen zich te aligneren volgens de richting van het aangelegde veld, wat neerkomt op de verplaatsing van domeinmuren, waarbij goed gealigneerde domeinen progressief groter worden. Uiteindelijk zal nog maar één domein aanwezig zijn, zodat de polarisatie satureert tot P_s . Een verdere toename van E heeft dan enkel nog een lineaire toename van D tot gevolg, aangezien:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E = \varepsilon_0 E + P \quad (6.2)$$

Indien het aangelegde veld nadien weer wordt weggenomen, valt de polarisatie niet terug tot nul; er blijft een remanente polarisatie P_r aanwezig. Depolarisatie vereist de creatie van domeinmuren en treedt pas op door het aanleggen van een veld E_c in de tegenovergestelde richting, het coërcitief veld. De oppervlakte van deze hysteresislus is een maat voor de energie die vereist is om de polarisatie in het materiaal twee keer te schakelen.

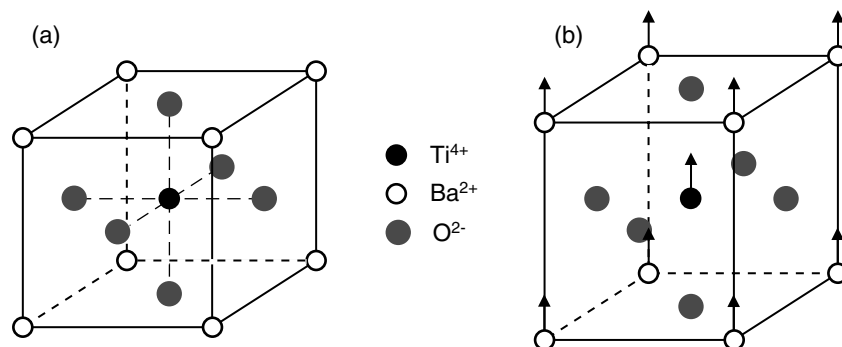
³⁰ Dit gedrag is analoog aan het hysteresisverschijnsel, waargenomen bij ferromagnetische materialen bij aanleggen van een magnetisch veld, wat meteen de benaming ‘ferro’-elektriciteit verklaart.



Figuur 6.3: D - E hysteresisverloop voor een typisch ferroëlektrisch materiaal.

Perovskieten

De perovskieten³¹ zijn een belangrijke groep van ferroëlektrische materialen, waarvan de kristalstructuur beantwoordt aan de formule ABO_3 . In de paraëlektrische kubische kristalfase (voor $T > T_{curie}$) zijn de hoekpunten bezet door A^{a+} -ionen (aantal: $8 \times 1/8$), zit het B^{b+} -ion in het centrum van het kubisch rooster en zijn de O^{2-} -ionen gelegen in de zijvlakken van het rooster ($6 \times 1/2$). Gekende ferroëlektrische materialen met een perovskiet kristalstructuur zijn: $BaTiO_3$ (of, korter, BT), $PbTiO_3$ (PT), $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) en $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN).



Figuur 6.4: Kristalstructuur van $BaTiO_3$: (a) kubisch voor $T > T_{curie}$ (b) tetragonaal voor $T < T_{curie}$ met de Ba^{2+} - en Ti^{4+} -ionen verschoven ten opzichte van de O^{2-} -ionen.

³¹ De benaming 'perovskiet' is afkomstig van een lid van deze groep, $CaTiO_3$.

Het best onderzochte perovskiet kristal is BaTiO_3 , tevens de ferroëlektrische component in de gezeefdrukte isolatorlagen in onze TDEL-structuur. BaTiO_3 wordt wegens zijn hoge permittiviteit gebruikt in capaciteiten en onderzocht voor ferroëlektrische geheugens (FERAM). Twee kristalfases zijn voor ons van belang: voor $T > T_{\text{curie}}$ ($\approx 120^\circ\text{C}$) vertoont BaTiO_3 een paraëlektrische kubische fase (figuur 6.4(a)); voor $T < T_{\text{curie}}$ treedt een ferroëlektrische tetragonale fase op, waarbij de spontane polarisatie gericht is volgens de (001) richting³². Deze wijziging van de kristalstructuur beneden T_{curie} komt voort uit een verschuiving van de Ba^{2+} - en Ti^{4+} -ionen ten opzichte van de O^{2-} -ionen, waardoor elektrische dipolen ontstaan (figuur 6.4(b)).

Polykristallijne ferroëlektrische materialen

Voor praktische toepassingen worden meestal geen éénkristallen gebruikt, maar – veel eenvoudiger te fabriceren – polykristallijne materialen. Het ferroëlektrisch gedrag van dergelijke materialen wordt in zekere mate beïnvloed door de aanwezigheid van korrelgrenzen, aangezien deze aanleiding kunnen geven tot aanzienlijke mechanische spanningen in de kristalkorrels waardoor de dynamische beweging van domeinmuren onder invloed van een elektrisch veld gehinderd wordt. Daarnaast treedt ook ladingscompensatie op aan de korrelgrenzen, zodat de remanente polarisatie (in diëlektrische ferroëlektrische materialen) gereduceerd wordt. Dit heeft tot gevolg dat de hysteresiscurve van polykristallijne materialen over het algemeen minder abrupte overgangen kent, en dat een lagere saturatiepolarisatie bereikt kan worden dan voor éénkristallen.

De ferroëlektrische eigenschappen van polykristallijne materialen kunnen bijgevolg beheerst worden door de korrelgrootte te controleren, wat mogelijk is door in te grijpen op het sinterproces en het startmateriaal. Voor BaTiO_3 geldt bijvoorbeeld dat de permittiviteit ϵ_r bij kamertemperatuur maximaal is bij een kritische korrelgrootte van ongeveer $0.7 \mu\text{m}$. De temperatuurafhankelijkheid van ϵ_r kan verder

³² Bij lagere temperatuur treden nog twee ferroëlektrische fases op: bij 5°C gaat de kristalstructuur over van tetronaal naar orthorhombisch, bij -90°C van orthorhombisch naar trigonaal.

aangepast worden door onzuiverheden substitutioneel te introduceren (zoals Sr²⁺ of Pb²⁺ voor Ba²⁺), waardoor de positie van T_{curie} naar lagere of hogere temperatuur verschoven kan worden. Andere onzuiverheden hebben dan weer een invloed op de korrelgrootte, doordat ze tijdens het sinteren de kristalgroei belemmeren. Tenslotte worden vaak ook additieven (bv. SiO₂, PbO) toegevoegd om het sinterproces bij een lagere temperatuur te laten plaatsvinden [101].

6.2.2 BaTiO₃ dikke-filmisolator – depositie

De ontwikkeling van een hybride EL-structuur vereist dat zowel de diëlektrische en structurele eigenschappen van de dikke-filmisolator als het elektro-optisch gedrag van de volledige hybride EL-structuur gekarakteriseerd en geoptimaliseerd worden. Hoewel beide aspecten parallel onderzocht werden, zullen we deze afzonderlijk behandelen.

Experimenteel

Gezeefdrukte BaTiO₃ isolatorlagen werden gekarakteriseerd aan de hand van capacatieve teststructuren, opgebouwd uit Pt/Ag onder- en bovencontacten met tussenin een dubbel geprinte BaTiO₃ laag. Het depositieproces voor Pt/Ag werd niet onderzocht; voor deze laag werden steeds de parameterinstellingen gebruikt opgegeven in [96] (en vermeld in tabel B.1). Tevens werd bij een aantal experimenten voor het bovencontact een opgedampte Al laag gebruikt; dit had geen merkbare invloed op het elektrisch gedrag van de teststructuren.

Bij de optimalisatie van de eigenschappen van de BaTiO₃ dikke-filmisolator zijn we vertrokken van de specificaties ([97], tabel B.4). Vervolgens werd de invloed van de zeefdruk- en sinterparameters (zie bijlage B) onderzocht aan de hand van elektrische en analytische metingen:

- De diëlektrische kwaliteit van de lagen werd afgeleid uit de bepaling van de capaciteit C en de verliesfactor $tg\delta$ bij laag elektrisch veld (zie 2.1.3). Er werden een beperkt aantal hoog-veld metingen uitgevoerd³³; de resultaten van deze experimenten

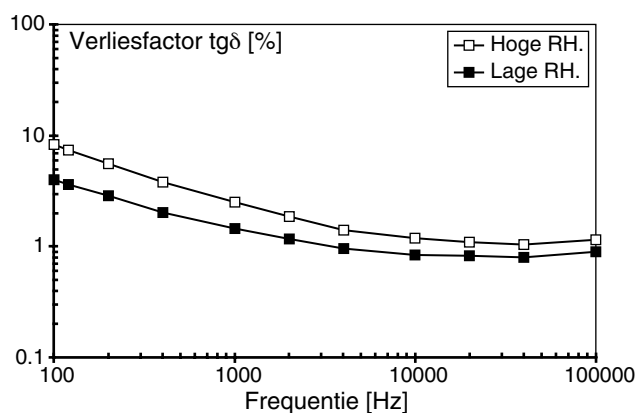
³³ Lekstroommetingen in functie van het aangelegde elektrische veld.

toonden steeds dezelfde trends in functie van de depositieparameters als de laag-veld metingen en zullen daarom niet verder besproken worden. Tenzij anders vermeld, werden C en $tg\delta$ gemeten bij een amplitude van 1 V en een frequentie van 1 kHz.

- De structurele eigenschappen van de BaTiO₃ laag werden bestudeerd met een SEM.

Opmerking: invloed van de luchtvochtigheid

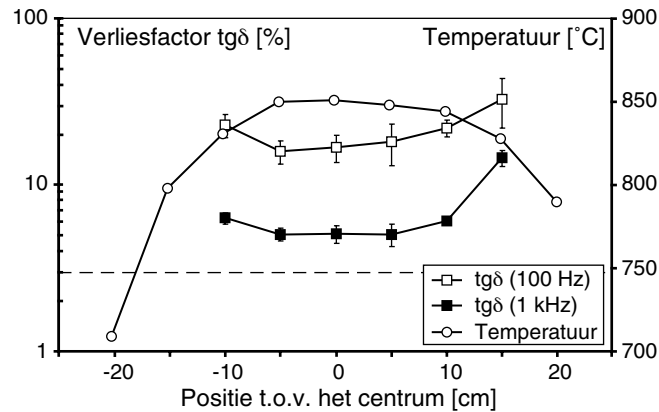
Vooraleer dieper in te gaan op de experimenten, willen we benadrukken dat de resultaten sterk beïnvloed werden door de omgevingsatmosfeer tijdens karakterisatie. Dit is te wijten aan het hygroscopisch karakter van de gezeefdrukte BaTiO₃ lagen, aangezien de relatief hoge porositeit in de laag tot gevolg heeft dat watermoleculen adsorberen aan de korrelgrenzen, resulterende in een toename van de geleiding [102]. Bijgevolg werden systematisch hogere waarden voor $tg\delta$ (en C) gemeten bij hoge luchtvochtigheid (vooral bij lage frequentie). Figuur 6.5 toont de invloed van de frequentie op $tg\delta$, gemeten bij verschillende weersomstandigheden, waaruit blijkt dat inderdaad grote fluctuaties kunnen optreden. De verder vermelde resultaten geven bijgevolg enkel algemene trends weer; waarden, gemeten voor C en $tg\delta$ bij één experiment, kunnen daarom niet vergeleken worden met waarden bekomen bij andere experimenten.



Figuur 6.5: Invloed van de luchtvochtigheid op het elektrisch gedrag van een BaTiO₃ isolator.

Positie in de buisoven

De sintering van de lagen werd uitgevoerd in een buisoven. Aangezien verwacht kon worden dat aan de randen van het verwarmingselement een sterke temperatuurgradiënt aanwezig is, werd eerst nagegaan in welke mate de substraatpositie het diëlektrisch gedrag beïnvloedt. Figuur 6.6 toont aan dat de temperatuur in de buisoven slechts over een beperkt gebied van ongeveer 15-20 cm uniform is³⁴. Bijgevolg werd enkel dit gebied gebruikt tijdens de verdere experimenten.



Figuur 6.6: Invloed van de positie in de buisoven op de verliesfactor $tg\delta$ en de temperatuur in de oven (de positie is gerefereerd ten opzichte van de centrale positie van het verwarmingselement tijdens sintering).

We vestigen hier de aandacht op het feit dat de werkelijke sinter-temperatuur in de oven typisch ongeveer 50°C lager was dan de ingestelde temperatuur. De verder vermelde temperatuurwaarden zijn de ingestelde waarden.

Zeefdrukparameters

Het zeefdruktoestel werd zodanig ingesteld dat uniforme en goed afgelijnde BaTiO₃ lagen geprint werden. De uniformiteit van de dikte kon geverifieerd worden op basis van de variatie van C over het substraat. Tijdens een beperkt aantal experimenten werd de invloed van

³⁴ Het verwarmingselement zelf heeft een breedte van 70 cm.

instellingen zoals de rakeldruk en de snap-off nagegaan; dit had geen merkbare invloed op de diëlektrische eigenschappen van de BaTiO₃ lagen. Een reductie van de printsnelheid daarentegen resulteert in een duidelijke afname van de dikte van de geprinte laag (zie 6.3.5).

Sinterprocedure

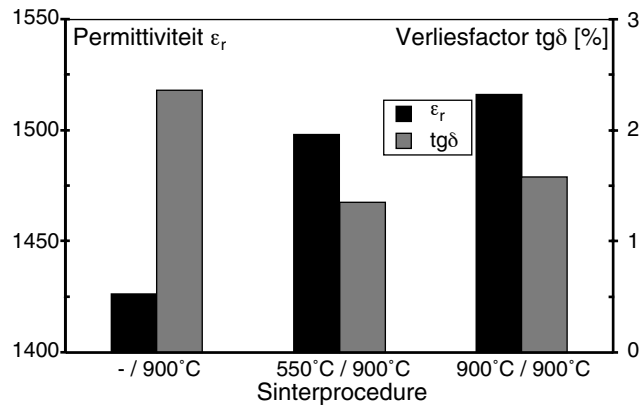
De diëlektrische eigenschappen blijken sterk afhankelijk te zijn van de sinterparameters. We gingen na in welke mate de sinterprocedure een invloed heeft op het capacitief gedrag. Voor alle teststructuren werd de BaTiO₃ laag dubbel geprint; de teststructuren verschillen enkel in de procedure die gevolgd werd bij het sinteren van elke laag:

- - / 900°C. De eerst geprinte BaTiO₃ laag werd enkel gedroogd; pas na het printen van de tweede BaTiO₃ laag werden de teststructuren gesinterd.
- 900°C / 900°C. Beide BaTiO₃ lagen werden afzonderlijk gesinterd.
- 550°C / 900°C. De eerst geprinte BaTiO₃ laag werd gedurende 30 minuten opgewarmd tot 550°C om een burnout van de organische fase te realiseren [103]; pas na het printen van de tweede BaTiO₃ laag werden de teststructuren gesinterd.

Figuur 6.7 toont de invloed van de sinterprocedure op ϵ_r en $tg\delta$. Hieruit blijkt dat enkelvoudige sintering van de dubbel geprinte BaTiO₃ laag onvoldoende is om de diëlektrische eigenschappen van de laag te ontwikkelen. Het includeren van een burnout-stap na het printen van de eerste BaTiO₃ laag resulteert in een hogere waarde voor ϵ_r en lagere verliezen, wat erop wijst dat enkelvoudige sintering onvoldoende is om de organische fase volledig uit te drijven. Anderzijds werden slechts beperkte verschillen vastgesteld in het diëlektrisch gedrag van de teststructuren die ook na het printen van de eerste laag gesinterd werden bij 900°C, dan wel een opwarming tot 550°C ondergingen³⁵. Bijgevolg werd bij verdere experimenten steeds de voorkeur gegeven aan deze laatste – vrij eenvoudige – sinterpro-

³⁵ De onzekerheid op ϵ_r hangt af van de nauwkeurigheid waarmee de dikte van de BaTiO₃ laag bepaald kan worden.

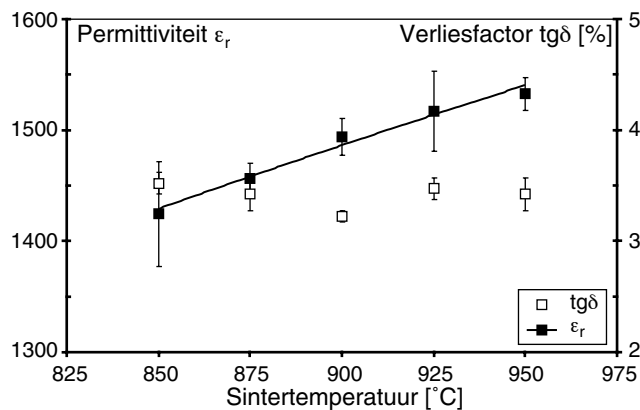
cedure, waarbij de sintercyclus slechts éénmaal geïmiteerd moest worden met de buisoven.



Figuur 6.7: Invloed van de sinterprocedure op de diëlektrische eigenschappen (ϵ_r , $\text{tg}\delta$) van dubbel geprinte BaTiO₃ lagen (sinterduur = 10 min).

Sintertemperatuur

Aangezien de werkelijke temperatuur in de buisoven afwijkt van de ingestelde, werd onderzocht bij welke instellingen (temperatuur, duur) de beste diëlektrische eigenschappen verkregen worden. Figuur 6.8 toont de invloed van de sintertemperatuur op ϵ_r en $\text{tg}\delta$.

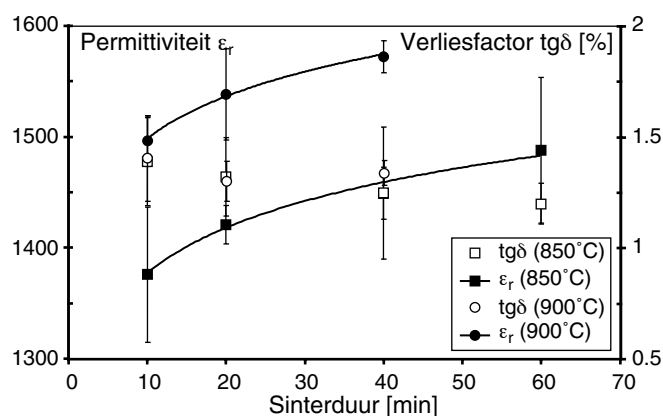


Figuur 6.8: Invloed van de sintertemperatuur op de diëlektrische eigenschappen (ϵ_r , $\text{tg}\delta$) van dubbel geprinte BaTiO₃ lagen (sinterduur = 20 min). De lijn is een indicatie voor de trend waargenomen in de experimentele resultaten van ϵ_r .

De experimenten tonen aan dat de permittiviteit toeneemt in functie van de temperatuur (in het onderzochte gebied). Anderzijds blijkt de verliesfactor slechts in geringe mate afhankelijk te zijn van de sintertemperatuur, met een zwak optimum bij 900°C.

Sinterduur

We gingen eveneens de invloed van de sinterduur na. Figuur 6.9 toont aan dat de permittiviteit verder toeneemt naarmate de sinterduur verlengd wordt, zowel bij 850°C als bij 900°C. Anderzijds vertoont de verliesfactor een licht dalend verband met de sinterduur.



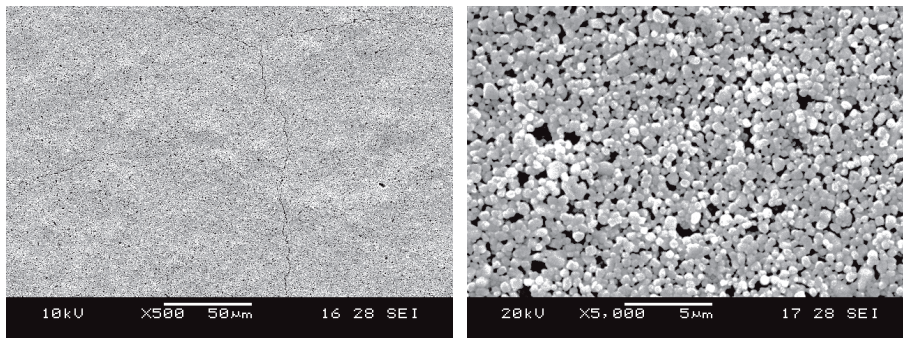
Figuur 6.9: Invloed van de sinterduur op de diëlektrische eigenschappen (ϵ_r , $tg\delta$) van dubbel geprinte BaTiO₃ lagen (sintertemperatuur = 850°C of 900°C). De lijnen zijn opnieuw een indicatie voor de trend waargenomen in de experimentele resultaten van ϵ_r .

Uit de voorgaande experimenten kunnen we besluiten dat BaTiO₃ dikke-film-lagen gezeefdrukt kunnen worden die voldoen aan de opgegeven specificaties, vermeld in tabel B.4 (p. 199). Tevens volgt uit figuur 6.8 dat het verhogen van de sintertemperatuur resulteert in een toename van de permittiviteit van de BaTiO₃ laag, zonder dat dit een nadelige invloed heeft op de verliezen. Anderzijds blijkt uit figuur 6.9 dat ook bij lage sintertemperatuur voldaan kan worden aan de specificaties, door een verlenging van de sinterduur. Zoals we zullen zien, zullen de optimale zeefdruk- en sinteromstandigheden bijgevolg eerder door de structurele eigenschappen bepaald worden.

Structurele eigenschappen

Om die reden werden SEM-metingen uitgevoerd om na te gaan in welke mate de structurele eigenschappen van de BaTiO₃ laag beïnvloed worden door de sinterparameters. Op basis hiervan werden de volgende vaststellingen gedaan:

- De BaTiO₃ laag vertoont een vrij open structuur: de laag bestaat uit kleine korrels (diameter ~ 0.5-1 μm) die enigszins aan elkaar gesinterd zijn, maar nog veel open ruimte overlaten (figuur 6.10, rechts). Deze porositeiten liggen mee aan de oorzaak van de vastgestelde afhankelijkheid van de luchtvochtigheid (zie figuur 6.5).
- De ruwheid van de BaTiO₃ laag wordt bijgevolg bepaald door de korrelgrootte en door de aanwezigheid van porositeiten; bovenop deze sub-μm ruwheid is er echter een macroscopische diktevariatie gesuperponeerd die mogelijk gerelateerd is met het zeefdrukproces (figuur 6.10, links). Deze ruwheid zou te wijten kunnen zijn aan een onvolledige nivellering van de laag na het printen.
- Zowel de korrelgrootte als de aanwezigheid van porositeiten lijken niet af te hangen van de sinterparameters.

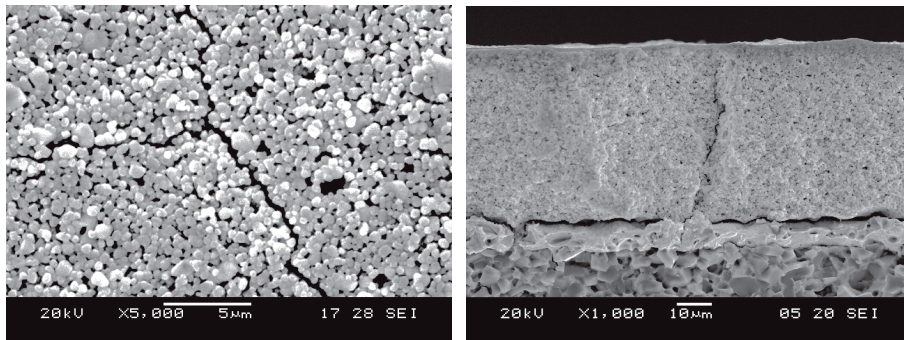


Figuur 6.10: SEM-foto's van het BaTiO₃ oppervlak (sintering: 850°C, 10 min).

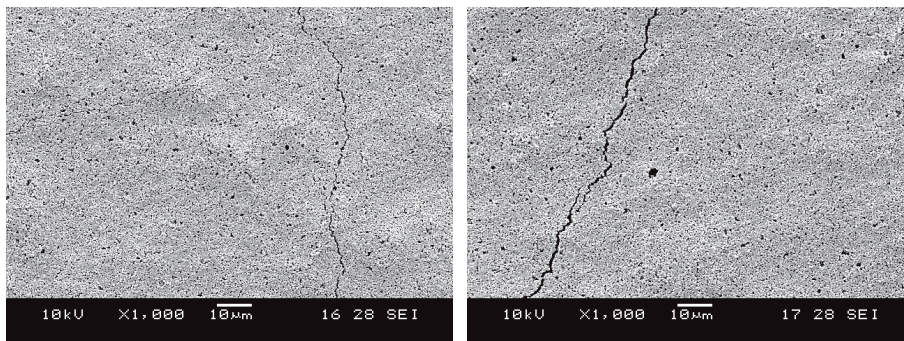
- Ongeacht de sinterparameters blijken er steeds barsten aanwezig te zijn in de BaTiO₃ laag (figuur 6.11). Deze barsten treden zowel in de horizontale richting op, als in de verticale (tussen

het Pt/Ag contact en de BaTiO₃ laag). Dit wordt veroorzaakt door verschillen in de thermische uitzettingscoëfficiënt van het substraat en van de BaTiO₃ laag, waardoor tijdens afkoeling spanningen opgebouwd worden in de laag die aanleiding geven tot het ontstaan van barsten (zie B.1.2).

- De aanwezigheid van barsten in gezeefdrukte BaTiO₃ lagen is eigen aan dit ferroëlektrisch materiaal [104]. De grootte van de barsten blijkt evenwel gereduceerd te kunnen worden door te sinteren bij lagere temperatuur, al resulteert het verlengen van de sinterduur dan opnieuw in bredere barsten (figuur 6.12).



Figuur 6.11: Vorming van barsten in de BaTiO₃ dikke-filmlaag (sintering: 900°C, 10 min). Links: filmoppervlak; rechts: dwarsdoorsnede.



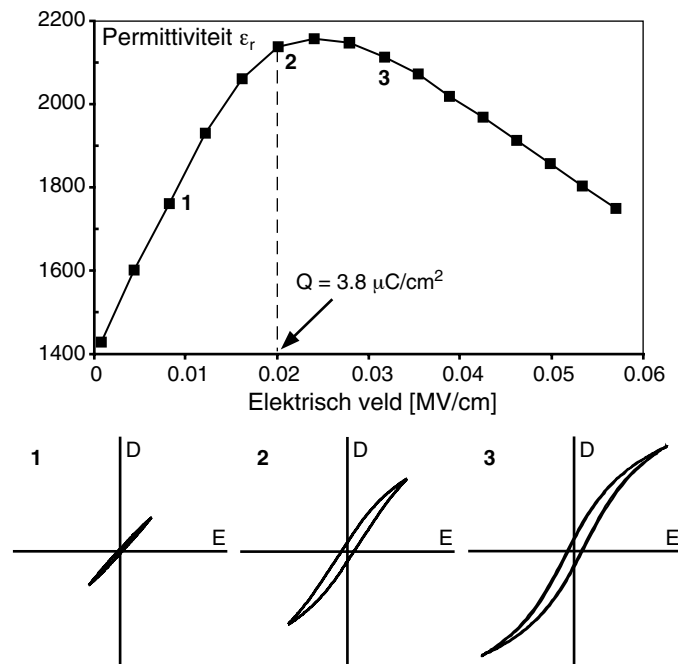
Figuur 6.12: Invloed van de sinterparameters op de aanwezigheid van barsten in de BaTiO₃ dikke-filmlaag. Links: 850°C, 10 min; rechts: 850°C, 40 min.

Uit deze SEM-metingen volgt dat bij de ontwikkeling van hybride EL-structuren enerzijds rekening gehouden zal moeten worden met

de oppervlakruwheid van de BaTiO₃ laag, waarvan we hopen dat deze opgevangen zal kunnen worden door gebruik te maken van ALD voor de depositie van de dunne-filmlagen, anderzijds met de aanwezigheid van grotere irregulariteiten in de laag. Hierbij denken we vooral aan barsten en gaten.

Diëlektrische eigenschappen bij hoog elektrisch veld

De isolatoren van een EL-cel moeten tijdens aansturen bestand zijn tegen een elektrisch veld dat correspondeert met een lading Q van ongeveer $1\text{--}3\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (normaal werkingsgebied). Deze vereiste werd geverifieerd voor onze gezeefdrukte BaTiO₃ dikke-filmisolatorlagen door de Q - V karakteristieken te meten met een Sawyer-Tower opstelling, in functie van de spanningsamplitude (zie 2.2.3). Hieruit konden we het verband tussen D ($= Q$) en E ($= V/d$) afleiden. ϵ_r werd bepaald uit de helling tussen de twee hoekpunten van de D - E hysteresiscurve. Figuur 6.13 geeft de invloed van het elektrische veld weer op ϵ_r .



Figuur 6.13: Invloed van het elektrische veld op ϵ_r . Figuur onderaan: experimenteel bepaalde D - E hysteresislussen bij verschillende waarden voor het elektrische veld. BaTiO₃ isolator: gesinterd bij 900°C, 10 min; dikte $\approx 47\ \mu\text{m}$.

Uit de figuur bovenaan blijkt dat de permittiviteit een uitgesproken maximum vertoont bij een veld van ongeveer 0.02 MV/cm. Deze afhankelijkheid van E is een direct gevolg van het ferroëlektrisch karakter van BaTiO₃, waardoor de D - E karakteristiek bij hoog elektrisch veld begint te satureren (figuur 6.13 onderaan; zie ook figuur 6.3).

Anderzijds kunnen we uit figuur 6.13 afleiden dat het normaal werkingsgebied voor onze hybride EL-cellen gesitueerd zal zijn bij een elektrisch veld kleiner dan 0.02 MV/cm³⁶, zodat de BaTiO₃ isolator geen saturatie zal vertonen tijdens aansturen. Uit figuur 6.13 volgt dat de effectieve permittiviteit van de laag dan significant hoger is dan de gespecificeerde waarde van 1500 bij laag veld. We kunnen bovendien eenvoudig inzien dat het stijgend verband tussen ϵ_r en E in dit gebied een positief effect zal hebben op de werking van hybride EL-cellen, aangezien de overgedragen lading bij amplitudes boven V_d een verdere toename van ϵ_r – dus ook van de spanningsdeelfactor α van de EL-cel – tot gevolg heeft. Dit feed-forward mechanisme resulteert bijgevolg in een extra toename van de overgedragen lading.

6.3 Ontwikkeling van hybride EL-cellen

Parallel met deze BaTiO₃ experimenten werd het elektro-optisch gedrag van volledige hybride EL-cellen bestudeerd. De combinatie van gezeefdrukte dikke-filmlagen en met ALD gegroeide dunne-filmlagen heeft tot gevolg dat we de TDEL-structuur niet langer ééndimensionaal kunnen beschouwen. Bij dit onderzoek hebben we ons voornamelijk gericht op een aantal deelaspecten van dit probleem, zoals de lichtemissie, de opbouw van de TDEL-structuur, en de lange-termijnstabiliteit van hybride EL-cellen.

6.3.1 Lichtemissie

De voornaamste reden die het gebruik van een TDEL-structuur verantwoordt is de potentiële toename van de helderheid. Anderzijds is

³⁶ Deze waarde is een factor 10 lager dan de gespecificeerde waarde voor de doorslagveldsterkte (zie B.2.2).

het bekomen van uniforme lichtemissie over het pixeloppervlak door de oppervlakruwheid van de onderste dikke-filmisolator niet langer triviaal. In deze sectie zullen we de helderheid van hybride EL-cellen vergelijken met de helderheid van dunne-film EL-cellen en zullen we de invloed van de BaTiO₃ oppervlakruwheid op de uniformiteit van de lichtemissie bestuderen door hybride EL-cellen te fabriceren waarbij de dunne-filmstructuur hetzij met ALD, hetzij door opdampen gegroeid is.

Experimenteel

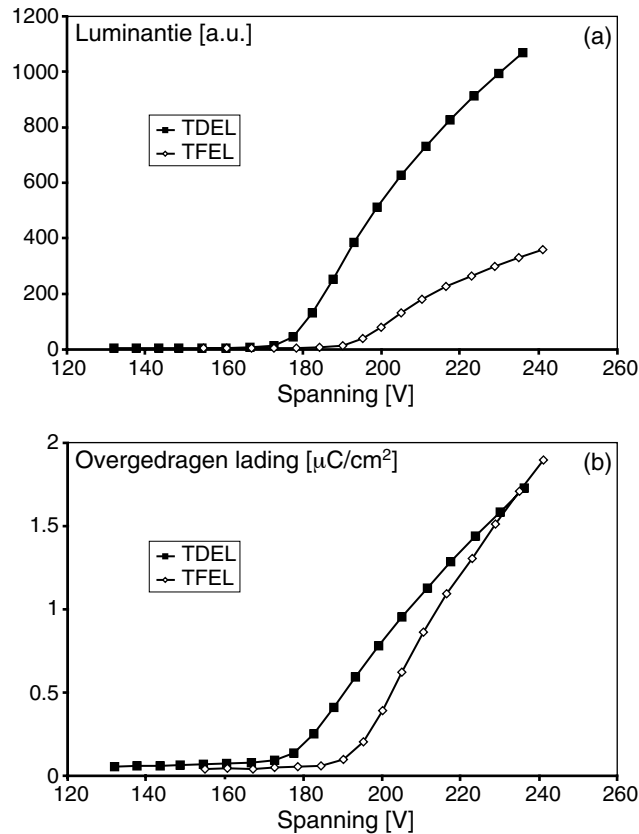
ZnS:Mn hybride en dunne-film EL-cellen werden gefabriceerd zoals beschreven in 5.2.1 (TFEL) en 6.1.3 (TDEL). De gemeenschappelijke ZnS:Mn fosforlaag en de Al₂O₃ lagen werden simultaan voor beide EL-cellen gegroeid³⁷. Vergelijkbare TDEL-structuren werden bekomen door de ZnS:Mn fosforlaag en de Al₂O₃ lagen op te dampen op de BaTiO₃ dikke-filmisolator³⁸. In dit geval werd het transparante ZnO:Al bovencontact eveneens gegroeid met ALD. Voor alle EL-structuren kon de spanningsdeelfactor α op basis van de dikte en permittiviteit van de lagen geschat worden op ongeveer 0.55. Het elektro-optisch gedrag van deze ZnS:Mn EL-cellen (hybride of dunne-film) werd onderzocht aan de hand van L - V en ΔQ - V metingen. De meetprocedures zijn beschreven in 2.2.4. De uniformiteit van de lichtemissie werd bestudeerd aan de hand van SEM- en microscoopmetingen (zie 2.1.2).

Invloed van de EL-structuur – TDEL <> TFEL

Figuur 6.14 geeft de invloed van de celstructuur op de L - V en ΔQ - V karakteristieken weer. We zien dat de helderheid L_{40} van de hybride EL-cel ongeveer een factor 2.5 hoger is dan deze van de TFEL-cel, terwijl de overgedragen lading niet in dezelfde mate veranderd is. Een dergelijke toename van de helderheid was eerder reeds gerapporteerd in [105,106]. Tegelijk blijkt de drempelspanning V_d in beperkte mate (~ 15 V) gedaald te zijn.

³⁷ Gemeenschappelijk: Al₂O₃ (25 nm)/ZnS:Mn (600 nm)/Al₂O₃ (170 nm).

³⁸ Details over het opdamproces in ons labo zijn te vinden in [12].



Figuur 6.14: Invloed van de celstructuur op de L - V ³⁹ en ΔQ - V karakteristieken. De ZnS:Mn fosforlaag van beide EL-cellen werd simultaan gegroeid.

De toename van de helderheid kan gedeeltelijk verklaard worden door de ruwheid van het BaTiO₃ grensvlak. Terwijl de uitkoppelings-efficiëntie η_{uit} in een TFEL-structuur met perfect vlakke lagen⁴⁰ en totale reflectie ($R = 1$) aan het Al grensvlak beperkt is tot een schamele 10%, kan berekend worden dat η_{uit} toeneemt tot ongeveer 18% in de TDEL-structuur, veronderstellende dat het licht isotroop ver-

³⁹ De luminantie-eenheden in hoofdstuk 6 zijn verschillend van deze in het vorige hoofdstuk: de helderheid van de TFEL-cel in deze figuur is van dezelfde grootte-orde als voor de cellen in hoofdstuk 5.

⁴⁰ Het OM precursorgebaseerde ZnS:Mn groeiproces bij 200°C resulteert inderdaad in vlakke fosforlagen, zoals blijkt uit de afwezigheid van diffuse reflectie van de laag (in tegenstelling tot lagen gegroeid met het Cl proces).

strooid wordt wegens de filmruwheid en dat totale absorptie optreedt aan het BaTiO₃ grensvlak [13]. Aangezien aan beide voorwaarden niet helemaal voldaan wordt, zal de werkelijke uitkoppelings-efficiëntie in beperkte mate afwijken van de theoretische waarde. Anderzijds zal de verbeterde uitkoppeling door de BaTiO₃ oppervlak-ruwheid resulteren in een afname van het contrast en bijgevolg de haalbare resolutie, al wordt dit deels gecompenseerd doordat invallend omgevingslicht geabsorbeerd zal worden door de BaTiO₃ laag.

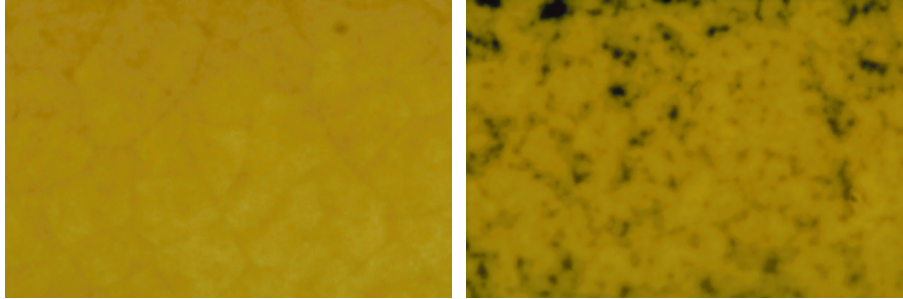
Behalve de verbeterde uitkoppeling kunnen we nog andere oorzaken vooropstellen die mogelijk zouden kunnen bijdragen tot de helderheidstoename:

- Een hogere spanningsdeelfactor α . We hebben reeds vermeld in 6.2.2 (p. 150) dat de werkelijke permittiviteit ε_r tijdens aansturen groter is dan de waarde gemeten bij laag elektrisch veld, zodat we tijdens aansturen een hogere waarde voor α kunnen verwachten dan berekend op basis van de TDEL-celparameters. Uit figuur 6.14(b) blijkt evenwel dat de helling van de ΔQ - V karakteristiek boven V_d minder steil is voor deze hybride EL-cel, wat eerder wijst op een lagere waarde voor α in vergelijking met de TFEL-cel. De ΔQ - V karakteristiek figuur 6.14(b) lijkt er dan ook op te wijzen dat de permittiviteit van de BaTiO₃ laag van de voor dit experiment gefabriceerde hybride EL-cel beneden de gespecificeerde waarde (1500) ligt.
- Een hogere excitatie-efficiëntie η_{exc} . In 6.3.4 zullen we evenwel zien dat het gebruik van een TDEL-structuur resulteert in een toename van de ruimtelading in de fosforlaag, en bijgevolg een lagere waarde voor η_{exc} .

Uniformiteit van de lichtemissie

Met behulp van een optische microscoop werd de uniformiteit van de lichtemissie geverifieerd. Figuur 6.15 toont de lichtemissie over een deel van het TDEL-celoppervlak. Uit deze microscoopfoto's blijkt dat het gebruik van ALD (figuur 6.15, links) voor het groeien van de dunne-filmstructuur resulteert in een sterk verbeterde uniformiteit vergeleken met opdampen (figuur 6.15, rechts); terwijl in het tweede

geval zelfs bij amplitudes ver boven V_d extreme helderheidsvariaties waarneembaar zijn, wordt de uniformiteit in het eerste geval enkel verstoord door een minder helder lijnenpatroon, wegens de aanwezigheid van barsten in de BaTiO_3 laag.

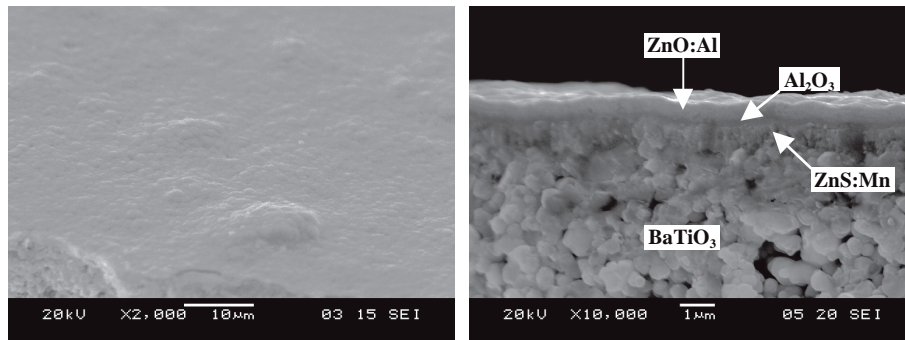


Figuur 6.15: Uniformiteit van de lichtemissie over het pixeloppervlak, indien de dunne-filmstructuur aangebracht werd met ALD ($V > V_d$) (links), door opdammen ($V \gg V_d$) (rechts). Breedte van de microscoopfoto: $\approx 800 \mu\text{m}$.

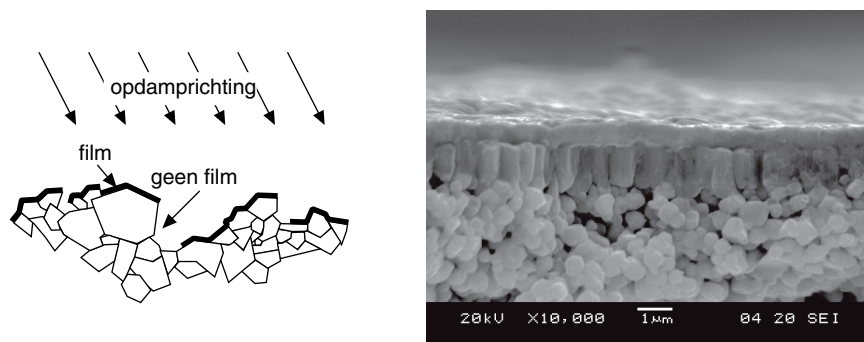
We hebben deze optische waarnemingen trachten te relateren met SEM-metingen van beide TDEL-cellen. Figuur 6.16 toont het filmoppervlak en de dwarsdoorsnede van de TDEL-structuur, indien ALD is gebruikt voor de dunne-filmstructuur. Analoog aan figuur 6.10 zien we dat de ruwheid van het filmoppervlak bepaald wordt door de grootte van de BaTiO_3 korrels en door grotere diktevariaties te wijten aan het zeefdrukproces (figuur 6.16, links). De SEM-foto van de dwarsdoorsnede toont aan dat het mogelijk is om met de ALD-techniek conforme dunne-filmlagen te groeien op het ruwe BaTiO_3 oppervlak (figuur 6.16, rechts).

Opdammen is – in tegenstelling tot ALD – een fysische opdamptechniek: het verdampte bronmateriaal condenseert op het relatief koude substraatoppervlak (zie 1.2). Dit betekent dat filmgroei enkel zal optreden op plaatsen die in de opdamprichting van het bronmateriaal liggen. Bij het opdammen van dunne-filmlagen op een ruw oppervlak kunnen we bijgevolg een ‘schaduweffect’ verwachten [107], waarbij sommige delen van het oppervlak aanvankelijk onbedekt blijven (figuur 6.17, links). Naarmate de depositie vordert, treedt er (naast de verticale filmgroei) ook een horizontale groei van de film op totdat uiteindelijk het volledige oppervlak bedekt is. Opedampte

ZnS:Mn lagen worden gewoonlijk dan ook gekenmerkt door een sterk columnaire kristalstructuur, wat blijkt uit figuur 6.17 (rechts). Belangrijk is evenwel dat wegens dit groeiproces significante diktevariëaties aanwezig zullen zijn in de opgedampte ZnS:Mn fosforlaag, die resulteren in de in figuur 6.15 (rechts) waargenomen variaties van de helderheid over het pixeloppervlak.



Figuur 6.16: SEM-foto's van het filmoppervlak (links) en de dwarsdoorsnede (rechts) van een hybride EL-cel, waarbij de dunne-filmstructuur aangebracht werd met ALD (zichtbaar: deel van de BaTiO₃ laag, ZnS:Mn, Al₂O₃, ZnO:Al).



Figuur 6.17: Links: voorstelling van het schaduw effect, optredende bij opdampen van een dunne-film laag op een ruw oppervlak (overgenomen uit [107]). Rechts: SEM-foto van de dwarsdoorsnede van de TDEL-structuur, waarbij de dunne-filmstructuur aangebracht werd door opdampen.

De resultaten geven aan dat de uniformiteit van de lichtemissie meer beïnvloed wordt door diktevariëaties in de dunne-film lagen dan door variaties in de dikke-film isolator. Figuur 6.15 toont aan dat enkel de meest extreme irregulariteiten (barsten, gaten) in de BaTiO₃

laag niet voldoende opgevangen kunnen worden door de met ALD gegroeide lagen, aangezien de inhomogeniteit van het elektrisch veld daar waarschijnlijk te hoog is. De spatiëring tussen dergelijke helderheidsvariëaties is van de orde μm ; aangezien de pixelafmetingen van een beeldscherm typisch ongeveer $250 \mu\text{m}$ zijn, zullen deze geen aanleiding geven tot helderheidsvariëaties tussen pixels.

In 6.3.3 zullen we dieper ingaan op de invloed van de dunne-filmdeposietietechniek op de lange-termijnstabiliteit van hybride EL-cellen.

6.3.2 Opbouw van de TDEL-structuur

Bij fabricatie van hybride EL-cellen hebben we tot nog toe steeds een dun Al_2O_3 laagje aangebracht op de gezeefdrukte BaTiO_3 laag vóór depositie van de ZnS:Mn fosforlaag. Een dergelijk inert barrièrelaagje wordt noodzakelijk geacht om diffusie tussen de omgevende lagen tegen te gaan [95]. Anderzijds hebben we verondersteld dat de dikke-filmisolator alleen in staat is om doorslag van de volledige TDEL-structuur te voorkomen. In deze sectie zullen we de invloed van deze lagen nagaan door wijzigingen aan te brengen in de TDEL-structuur.

Experimenteel

Drie hybride EL-cellen werden gefabriceerd met een structuur die enkel afwijkt in de aan- of afwezigheid van het barrièrelaagje en in de dikte van de topisolator. Tabel 6.1 geeft een overzicht van de onderzochte cellen.

	cel I	cel II	cel III
Al_2O_3 (barrièrelaagje)	-	25 nm	25 nm
ZnS:Mn	600 nm	600 nm	600 nm
Al_2O_3 (topisolator)	170 nm	170 nm	290 nm

Tabel 6.1: Dunne-filmstructuur van de onderzochte hybride EL-cellen. De BaTiO_3 laag was identiek voor alle cellen (sintering: 900°C , 20 min).

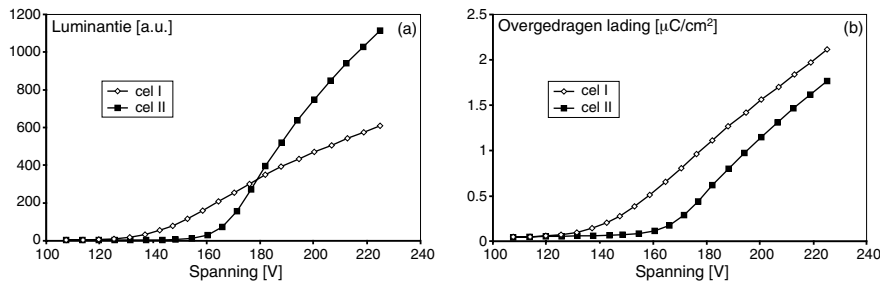
De dunne-filmstructuur van de onderzochte hybride EL-cellen werd in vier vacuümstappen aangebracht:

- Al_2O_3 barrièrelaagje (cellen II en III)
- ZnS:Mn fosforlaag en Al_2O_3 topisolator (170 nm) (cellen I, II en III)
- Al_2O_3 topisolator (120 nm) (cel III)
- ZnO:Al bovencontact (cellen I, II en III)

De invloed van de TDEL-structuur werd onderzocht aan de hand van L - V en ΔQ - V metingen (zie 2.2.4).

Invloed van het Al_2O_3 barrièrelaagje

De L - V en ΔQ - V karakteristieken in figuur 6.18 geven aan dat het weglaten van het Al_2O_3 barrièrelaagje zich enerzijds manifesteert door een verschuiving van de drempelspanning V_d naar lagere waarden, anderzijds door een drastische afname van de efficiëntie van de TDEL-structuur.



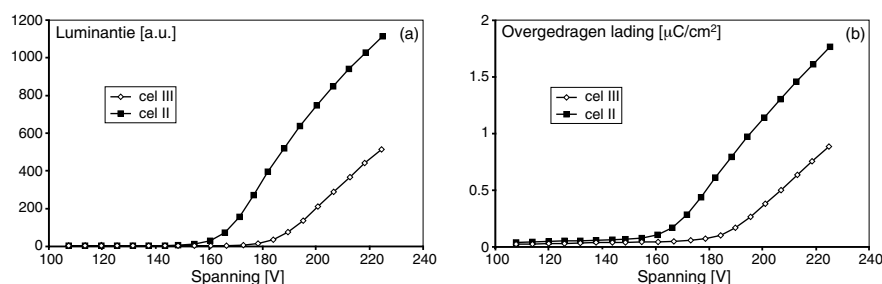
Figuur 6.18: Invloed van de aanwezigheid van een Al_2O_3 barrièrelaagje op de L - V en ΔQ - V karakteristieken.

Uit V, I, L - t metingen volgt dat deze wijzigingen in het elektro-optisch gedrag veroorzaakt worden door de aanwezigheid van ondiepe grensvlaktoestanden aan het $\text{BaTiO}_3/\text{ZnS:Mn}$ grensvlak. Als gevolg hiervan worden elektronen tijdens de ZnO:Al polariteit reeds bij laag veld in de fosforlaag geïnjecteerd, wat resulteert in een toename van de overgedragen lading (figuur 6.18, rechts). Door de lage energiedistributie van deze elektronen treedt evenwel bijna geen lichtemissie op tijdens deze polariteit, zodat de steilheid van de L - V karakteristiek van cel I nog slechts ongeveer de helft bedraagt in vergelijking met cel II (figuur 6.18, links).

Hoewel eerder gerapporteerd werd dat BaTiO₃ (dunne-film)lagen een goed isolator/fosfor grensvlak vormen met ZnS:Mn [88], stellen we vast dat dit niet geval is wanneer de fosforlaag gegroeid wordt op een gezeefdrukte BaTiO₃ dikke-filmlaag. Dit kan mogelijk betekenen dat nucleatie en kristalgroei van de ZnS:Mn grenslaag nadelig beïnvloed worden door de kristaloriëntatie van de BaTiO₃ korrels, met de vorming van een 'dode laag' met povere kristalliniteit tot gevolg. Een andere mogelijke verklaring is dat het tijdens de ZnS:Mn depositie in contact komen van de BaTiO₃ laag met H₂S aanleiding geeft tot een gedeeltelijke reductie van het BaTiO₃; vergelijkbare vaststellingen werden gedaan bij het opdampen van SrS:Ce in H₂S atmosfeer op een gezeefdrukte BaTiO₃ isolator [91]. Het met ALD aangebrachte Al₂O₃ laagje fungeert bijgevolg als een effectieve barrière tegen indringing van H₂S in de poreuze BaTiO₃ laag.

Invloed van de Al₂O₃ topisolator

Figuur 6.19 toont aan dat de invloed van een toename van de dikte van de Al₂O₃ topisolator zich beperkt tot een verschuiving van V_d naar hogere waarden en een verzachting van de $L-V$ en $\Delta Q-V$ karakteristieken boven V_d , wat een direct gevolg is van de gereduceerde spanningsdeelfactor α .



Figuur 6.19: Invloed van de dikte van de Al₂O₃ topisolatorlaag op de $L-V$ en $\Delta Q-V$ karakteristieken.

Uit deze resultaten blijkt dat het voordelig is de dikte van de topisolator te minimaliseren en bijgevolg een grotere waarde voor α te realiseren, op voorwaarde dat de topisolator stabiel is tijdens aansturen. Het elektrisch veld in de topisolator hangt inderdaad niet recht-

streeks af van de dikte van de laag (zie (6.1)), Er is enkel een onrechtstreekse afhankelijkheid, aangezien de toename (of afname) van α zich reflecteert in een wijziging van de lading Q_e aan de contacten (bij een bepaalde spanningsamplitude). Q_e wordt – in de afwezigheid van ruimtelading – bepaald door de aangelegde spanning V_e en de lading Q_k aan de grensvlakken:

$$Q_e = C_e V_e + \alpha Q_k \quad (2.20)$$

V_e en dus ook Q_e hangt af van Q_k en het drempelveld E_p in de fosforlaag, voor gegeven TDEL-celparameters d_p , ϵ_p , α en C_e .

$$E_p = \frac{\alpha}{d_p} V_e - \frac{1-\alpha}{\epsilon_p} Q_k \quad (2.19)$$

Indien de fosforlaag ruimtelading bevat, kunnen analoge vergelijkingen opgesteld worden (zie 2.2.1).

De kennis van deze parameters stelt ons in staat het elektrisch veld te bepalen in de verschillende lagen van de hybride EL-cel. Voor E_p en Q_k gelijk aan 1.6 MV/cm en 1.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectievelijk, kan men berekenen dat het veld D_e (= Q_e) in de isolatorlagen ca 2.7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ is. Zoals reeds vermeld in 6.2.2 (p. 150), is deze waarde ver beneden de maximaal toelaatbare waarde voor de gezeefdrukte BaTiO₃ laag. Voor Al₂O₃, daarentegen, was een isolatorkwaliteitsfactor van 2.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ gemeten (zie 3.5.1). We kunnen bijgevolg inzien dat destructieve doorslag van de volledige TDEL-structuur zal voorkomen worden door de BaTiO₃ isolator, maar dat de (lange-termijn)stabiliteit kritisch afhankelijk zal zijn van de Al₂O₃ isolatorlagen.

6.3.3 Lange-termijnstabiliteit van hybride EL-cellen

De voorgaande experimenten hebben aangetoond dat het gebruik van een dikke-filmisolator, met een ruwheid van de orde van de totale dikte van de daarbovenop aangebrachte dunne-filmstructuur, niet noodzakelijk hoeft te resulteren in niet-uniforme lichtemissie over het pixeloppervlak (6.3.1). Belangrijk is dat de dunne-film-lagen gegroeid worden met een conforme depositietechniek zoals ALD. In die dunne-filmstructuur blijkt de aanwezigheid van een barrière-

laagje essentieel te zijn om efficiënte (symmetrische) lichtemissie te bekomen (6.3.2); tevens kan de dikte van de topisolator in principe minimaal gehouden worden om de helderheid van de hybride EL-cel verder te optimaliseren.

In deze sectie willen we het verouderingsgedrag van hybride EL-cellen tijdens langdurig aansturen onderzoeken. Uit de experimenten is gebleken dat de isolatorkwaliteitsfactor van Al_2O_3 eigenlijk te laag is om de potentieel hoge ladingsoverdracht in de TDEL-structuur op te vangen. Daarom zullen we verouderingsexperimenten uitvoeren op verschillende types TDEL-structuren en onder verschillende omstandigheden. De resultaten zullen vergeleken worden aan de hand van L - V en ΔQ - V metingen (zie 2.2.4). Een meer gedetailleerde beschrijving van het elektrisch gedrag vóór en na veroudering zal in sectie 6.3.4 gegeven worden.

Experimenteel

Het verouderingsgedrag van hybride EL-cellen werd onderzocht door de cellen langdurig aan te sturen en de L - V en ΔQ - V karakteristieken op geregelde tijdstippen te meten. Bij deze experimenten werd de invloed van de volgende parameters nagegaan:

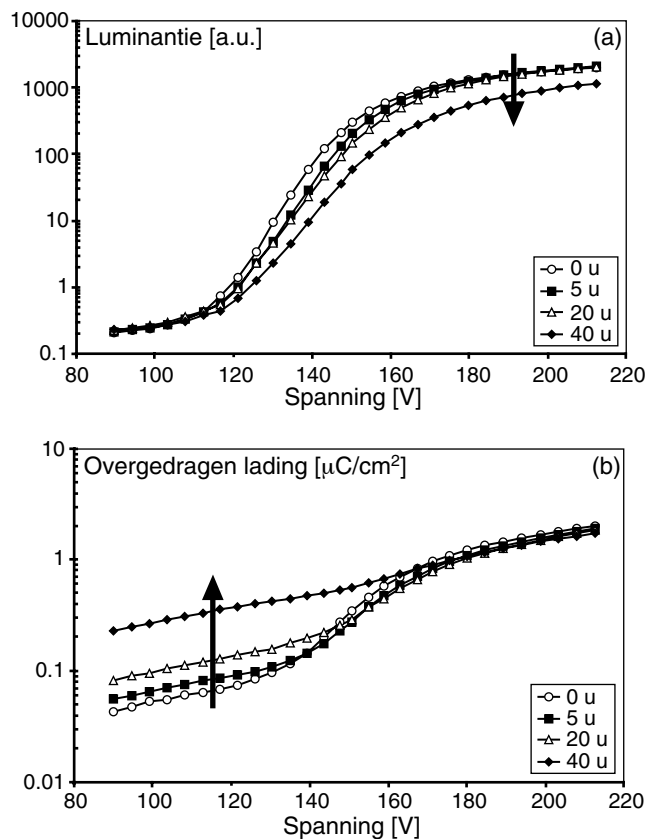
- De depositietechniek toegepast om de dunne-filmstructuur te groeien: ALD of opdampen.
- De eigenschappen van de BaTiO_3 laag: invloed van de sinterparameters.
- De omstandigheden waarin het verouderingsexperiment werd uitgevoerd: in lucht of in vacuüm.

Alle hybride EL-cellen kregen vóór karakterisatie een korte inbranding van ongeveer 10 minuten bij een frequentie van 1 kHz. Tijdens de verouderingsexperimenten werden de hybride EL-cellen aangestuurd met een sinusoidale spanning bij een frequentie van 1 kHz en een overgedragen lading van 1.0-1.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Aanvullend werden SEM- en microscoopmetingen verricht om het elektro-optisch gedrag tijdens veroudering te relateren met structurele wijzigingen in de hybride EL-cellen (zie 2.1.2).

Lange-termijnstabiliteit in lucht

Verouderingsexperimenten, uitgevoerd in lucht, toonden aan dat de levensduur voor de allereerste hybride EL-cellen beperkt bleef tot slechts enkele tientallen uren: figuur 6.20. De degradatie van deze cellen manifesteerde zich visueel door het ontstaan van inactieve (= niet emitterende) gebieden op het pixeloppervlak (figuur 6.21, links), wat resulteerde in een geleidelijke afname van de helderheid voor amplitudes boven de drempelspanning V_d . Anderzijds kan deze degradatie ook afgeleid worden uit de gelijktijdige toename van de overgedragen lading beneden V_d (figuur 6.20(b)).

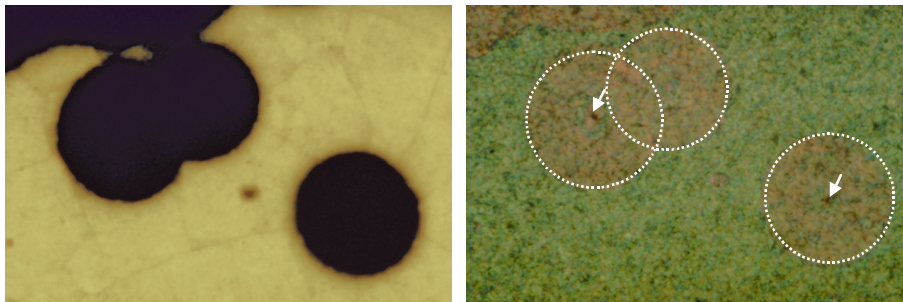


Figuur 6.20: Invloed van langdurig aansturen op de L - V en ΔQ - V karakteristieken voor een hybride EL-cel, bij veroudering in lucht. De BaTiO_3 laag werd gesinterd bij 900°C (10 min). De karakteristieken werden gemeten na korte inbranding ('0 u'), 5 u, 20 u en 40 u. De cel werd verouderd bij een frequentie van 1 kHz en een overgedragen lading van $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Uit $V,I-t$ metingen blijkt dat de toename van laag-veld geleiding in de hybride EL-cel correspondeert met het ontstaan van een conductieve stroombijdrage proportioneel met de aangelegde spanning, gesuperponeerd op de capacatieve stroomcomponent. Dit betekent dat we in het elektrisch vervangschema van onze hybride EL-cel een weerstand moeten introduceren, parallel met (een deel van) de TDEL-structuur, wat eveneens volgt uit de toename van de verliesfactor $tg\delta$ van ongeveer 1-2% (na inbranden) tot bijna 10% na 40 uur aansturen (gemeten bij 1 kHz).

Structurele wijzigingen na langdurig aansturen

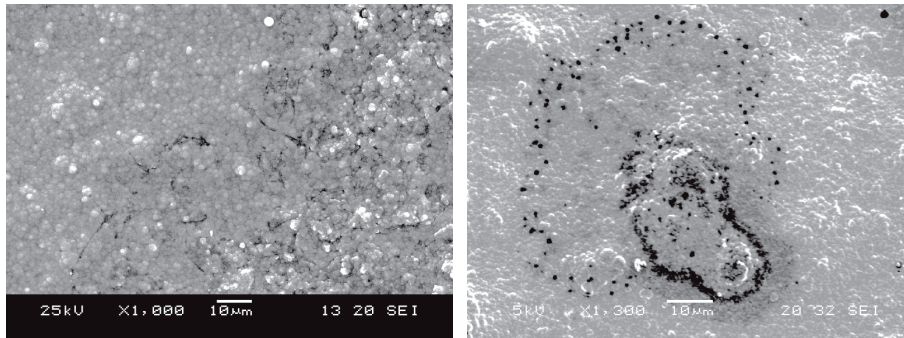
Uit observatie blijkt dat deze inactieve gebieden, eens gevormd, daarna snel toenemen in omvang (figuur 6.21, links). Wanneer we hetzelfde deel van het pixeloppervlak bekijken gebruik makende van een nomarski polarisatiefilter, zien we een manifest kleurverschil, dat – aangezien we met dit filter minieme topografische hoogtevariëaties kunnen blootleggen – aangeeft dat de dunne-filmstructuur waarschijnlijk bijna volledig verdwenen is in de inactieve gebieden (figuur 6.21, rechts).



Figuur 6.21: Microscopfoto's van het pixeloppervlak van een hybride EL-cel na veroudering. Links: lichtemissie; rechts: celoppervlak, gebruik makende van een nomarski polarisatiefilter. Breedte van de microscopfoto: $\approx 800 \mu\text{m}$.

Dit wordt nog duidelijker wanneer we met een SEM-microscop het oppervlak van een hybride EL-cel na degradatie bekijken. Figuur 6.22 (links) toont aan dat inderdaad enkel de BaTiO_3 laag nog overblijft in de inactieve zones. Rekening houdende met de circulaire

vorm van deze gebieden, is het aannemelijk dat degradatie geïnitieerd wordt door een lokale doorslag waarbij de dunne-filmstructuur plaatselijk verdwijnt. Die plaats fungeert vervolgens als pinhole in de TDEL-structuur waarlangs vocht kan binnendringen tot in de hygroscopische BaTiO_3 laag, waarna verdere degradatie van het omringende gebied optreedt [108].



Figuur 6.22: SEM-foto's van het filmoppervlak van een hybride EL-cel, na veroudering. Links: rand van een grote inactieve zone (rechts onderaan gesitueerd); rechts: inactieve zone kort na doorslag.

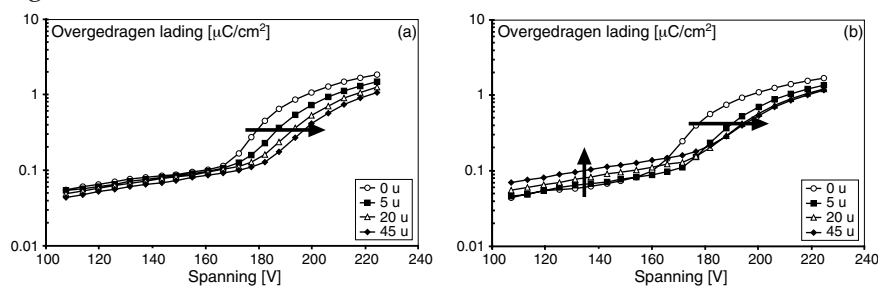
Door de spanning waarmee de elektronenstraal van de SEM versneld wordt te verlagen, kunnen we de indringdiepte van de elektronen reduceren en bijgevolg focuseren op de toplaag van de TDEL-structuur. De SEM-foto in figuur 6.22 (rechts) toont een ander gebied van het celoppervlak, waar doorslag nog maar pas lijkt te hebben plaatsgevonden. Het donkere lijnenpatroon suggereert dat doorslag eerst opgetreden is waar de BaTiO_3 laag een extreem grote diktevariatie vertoont (centraal op de SEM-foto), wat aangeeft dat de filmruwheid, in combinatie met de hoge permittiviteit van BaTiO_3 , het elektrisch veld in de dunne-filmlagen lokaal zodanig versterkt dat doorslag optreedt in de TDEL-structuur [109]. De hoge energie, vereist om de dunne-filmstructuur plaatselijk te doen verdwijnen (verdampen), geeft aan dat bij doorslag geleiding optreedt doorheen de volledige TDEL-structuur.

Uit deze vaststellingen kunnen we concluderen dat we, indien we de lange-termijnstabiliteit van hybride EL-cellen willen verbeteren, dus eerst en vooral de waarschijnlijkheid voor doorslag zullen moe-

ten beperken. Anderzijds moeten we vochtindringing vermijden, wat bereikt kan worden door de EL-cellen in te kapselen (zie verder). Tijdens de volgende experimenten zullen we de oorzaken van doorslag trachten te identificeren, zodat we opnieuw terechtkomen bij onze oorspronkelijke doelstelling: onderzoeken in welke mate het elektrisch en optisch gedrag beïnvloed wordt door de eigenschappen van de TDEL-structuur, en – meer specifiek – hoe dunne-filmlagen gecombineerd kunnen worden met een gezeefdrukte isolator (6.1.2).

Invloed van de BaTiO₃ eigenschappen

De doorslagwaarschijnlijkheid kan sterk gereduceerd worden door in te grijpen op de BaTiO₃ eigenschappen. Figuur 6.23 toont aan dat een verlaging van de sintertemperatuur tot 850°C⁴¹ tot gevolg heeft dat veroudering grotendeels beperkt blijft tot een verschuiving van de ΔQ -V karakteristieken naar rechts. Deze verschuiving is te wijten aan een afname van de hoeveelheid ruimtelading in de ZnS:Mn fosforlaag (5.2.2).



Figuur 6.23: Invloed van langdurig aansturen op de ΔQ -V karakteristieken, voor twee hybride EL-cellen waarvan de BaTiO₃ laag gesinterd is (a) bij 850°C (40 min), (b) bij 900°C (20 min). De karakteristieken werden gemeten na korte inbranding ('0 u'), 5 u, 20 u en 45 u. De cel werd verouderd bij een frequentie van 1 kHz en een overgedragen lading van 1.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

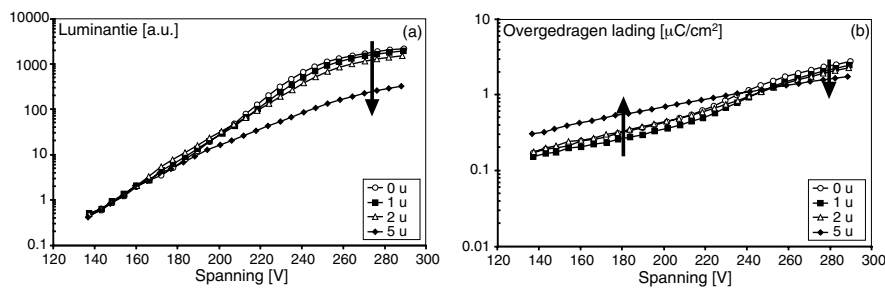
Aangezien de lagere sintertemperatuur geen significante invloed had op de dielektrische eigenschappen van de BaTiO₃ laag (zie 6.2.2, p. 145), is het waarschijnlijk dat de verbeterde stabiliteit gerelateerd is met wijzigingen in de structurele eigenschappen van de gezeefdrukte

⁴¹ Ter herinnering: dit is de temperatuur van het verwarmingselement. De sintertemperatuur in de oven is ongeveer 50°C lager.

laag. Hierbij denken we in eerste instantie aan een afname van de oppervlakruwheid, aangezien we op basis van SEM- en microscoopmetingen geen link konden leggen met de aanwezigheid van barsten in de laag (figuren 6.21 en 6.22). Een verlaging van de sintertemperatuur is echter niet voldoende om het optreden van doorslag volledig te vermijden.

Invloed van de dunne-filmstructuur

Bij de vorige experimenten werden de dunne-filmlagen van de TDEL-structuur met ALD gegroeid. We gingen na in welke mate de degradatie beïnvloed wordt wanneer een depositietechniek zoals opdampen gebruikt wordt, zodat de dunne-filmlagen zelf belangrijke diktevariaties vertonen. We zien in figuur 6.24 dat dezelfde degradatieverschijnselen zich opnieuw voordoen, alleen is de snelheid waarmee de degradatie vordert veel hoger. Het gebruik van conforme dunne-filmlagen (met ALD) heeft bijgevolg een belangrijke invloed op de lange-termijnstabiliteit van een hybride EL-cel.



Figuur 6.24: Invloed van langdurig aansturen op de $L-V$ en $\Delta Q-V$ karakteristieken, voor een hybride EL-cel waarvan de dunne-filmstructuur aangebracht is door opdampen. De karakteristieken werden gemeten na korte inbranding ('0 u'), 1 u, 2 u en 5 u. De cel werd verouderd bij een frequentie van 1 kHz en een overgedragen lading van $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Indien het grensvlak tussen twee materialen met verschillende permittiviteit een zekere ruwheid vertoont, zal dit tot gevolg hebben dat het elektrisch veld aan dit grensvlak op sommige plaatsen versterkt wordt, op andere plaatsen afgezwakt [109]. Aan het fosfor/isolator grensvlak van een EL-cel geeft dit aanleiding tot een plaatsafhankelijkheid van de stroom in de fosforlaag [109,110,111],

aangezien het tunnelproces sterk veldafhankelijk is. Een plaatselijk hoge stroomdensiteit kan uiteindelijk resulteren in oververhitting van de EL-structuur en doorslag van de Al_2O_3 lagen op die plaats. Door de hoge permittiviteit van BaTiO_3 kunnen we dus verwachten dat het onderste fosfor/isolator grensvlak van de TDEL-structuur een cruciale rol speelt in de lange-termijnstabiliteit van onze hybride EL-cellen. Het Al_2O_3 barrièrelaagje fungeert bijgevolg – behalve als diffusiebarrière tussen BaTiO_3 en ZnS:Mn – eveneens als overgangslaag tussen deze materialen, aangezien tunneling nu optreedt vanaf het $\text{ZnS:Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ grensvlak. De veldversterking aan dit grensvlak is beperkter, en wordt minder belangrijk naarmate de dikte van het Al_2O_3 laagje toeneemt. Het gunstig effect van het Al_2O_3 barrièrelaagje op de lange-termijnstabiliteit blijkt uit verouderingsexperimenten op een hybride EL-cel waarin het barrièrelaagje is weggelaten; in dat geval was de levensduur gereduceerd tot ongeveer 10-15 uur.

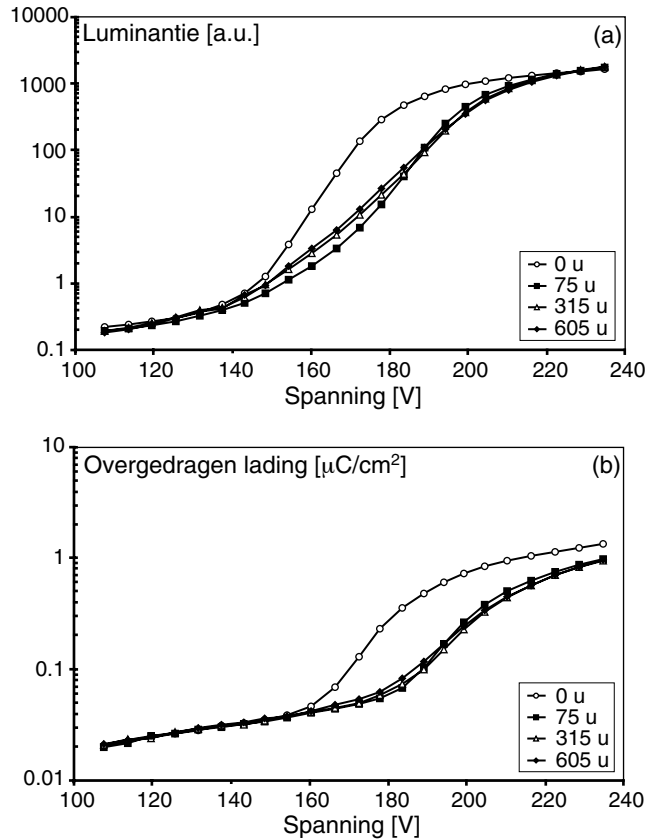
De invloed van de topisolatordikte op de lange-termijnstabiliteit werd niet onderzocht. We vermoeden dat de verbetering bij een toename van de dikte gering zal zijn, aangezien het gebruik van ALD doorgaans resulteert in (bijna) pinhole-vrije lagen. Bovendien is de plaatsafhankelijkheid van het elektrisch veld aan het bovenste fosfor/isolator grensvlak veel minder sterk, wegens de vrijwel gelijke permittiviteit van ZnS:Mn en Al_2O_3 en de minder extreme ruwheid aan het grensvlak.

Lange-termijnstabiliteit in vacuüm

Zoals reeds aangetoond in 6.3.2, is de isolatorkwaliteitsfactor van Al_2O_3 eigenlijk te laag om hoge ladingsoverdracht mogelijk te maken, waardoor het optreden van doorslag in de dunne-filmstructuur van onze hybride EL-cel moeilijk volledig uit te sluiten is. Het hygroscopisch karakter van BaTiO_3 heeft tot gevolg dat de luchtvochtigheid na het optreden van doorslag katalyserend werkt bij verdere degradatie van de TDEL-structuur.

EL-beeldschermen worden vaak gebruikt in toepassingen waar een betrouwbare werking verzekerd moet worden in extreme omgevingsomstandigheden, zodat deze beeldschermen steeds ingekapseld

worden na fabricatie. Het is derhalve zinvol om na te gaan hoe onze TDEL-structuur zich gedraagt tijdens langdurig aansturen, indien degradatie door vochtindringing kan voorkomen worden. Het inkapselen van de cellen was niet mogelijk in ons labo; om vergelijkbare vochtvrije omstandigheden te creëren, werden verouderingsexperimenten uitgevoerd in vacuüm. Het meten van de L - V en ΔQ - V karakteristieken gebeurde evenwel nog steeds in lucht.



Figuur 6.25: Invloed van langdurig aansturen op de L - V en ΔQ - V karakteristieken voor een hybride EL-cel, bij veroudering in vacuüm. De BaTiO_3 laag werd gesinterd bij 850°C (40 min). De karakteristieken werden gemeten na korte inbranding ('0 u'), 75 u, 315 u en 605 u. De cel werd verouderd bij een frequentie van 1 kHz en een overgedragen lading van $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Uit figuur 6.25 blijkt dat de L - V en ΔQ - V karakteristieken van de hybride EL-cel bijna volledig stabiliseren na 75 uur versneld aanstu-

ren. We kunnen het verouderingsgedrag in vacuüm bijgevolg opsplitsen in een korte-termijnveroudering, waarbij de karakteristieken naar rechts opschuiven door een reductie van de positieve ruimtelading in de ZnS:Mn fosforlaag, en een bijna volledige stabiliteit nadien. Het verouderingsexperiment werd stopgezet na 600 uur versneld aansturen bij 1 kHz, wat overeenkomt met een levensduur van 12000 uur bij 50 Hz.

6.3.4 Elektrisch gedrag van hybride EL-cellen

Uit de vorige experimenten is gebleken dat de lange-termijnstabiliteit bepaald wordt door de mate waarin de oppervlakruwheid van de gezeefdrukte BaTiO₃ isolator opgevangen kan worden door de erbovenop aangebrachte dunne-filmstructuur. De oorzaak hiervan is te vinden in het feit dat deze ruwheid resulteert in een inhomogeen (niet langer ééndimensioneel) elektrisch veld aan de fosfor/isolator grensvlakken. In deze sectie zullen we zien dat bepaalde aspecten van het elektrisch gedrag van hybride EL-cellen rechtstreeks gerelateerd zijn met de eigenschappen van de TDEL-structuur.

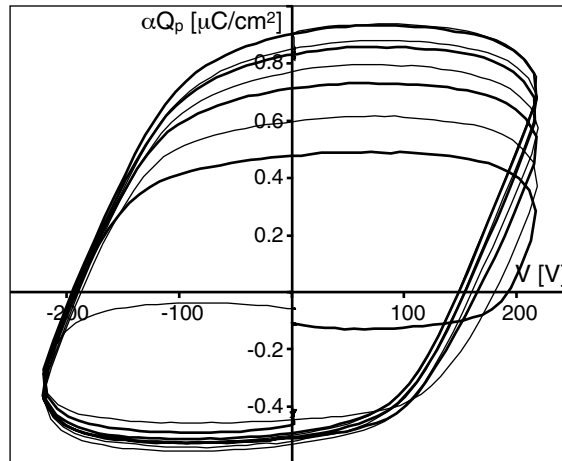
Experimenteel

De structuur van de hybride EL-cel is beschreven in 6.1.3. Het elektrisch gedrag werd onderzocht aan de hand van transiënt αQ_p - V metingen (zie 2.2.4). Aangezien de referentietoestand na belichting voor deze cellen niet overeenkwam met de ladingsvrije toestand (zie verder), worden hier enkel de αQ_p - V karakteristieken getoond wanneer de laatste spanningspuls vóór belichting positief was. Deze transiënt metingen werden herhaald na langdurig aansturen in lucht (24 uur) en in vacuüm (48 uur).

Elektrisch gedrag na inbranden

Figuur 6.26 toont de transiënt αQ_p - V karakteristieken voor een hybride EL-cel, gemeten na korte inbranding. Zoals blijkt uit de figuur, vertrekken de karakteristieken niet vanuit $\alpha Q_p = 0$, hoewel de UV-belichting voldoende energetisch is om het elektrisch veld in de ZnS:Mn fosforlaag naar nul te brengen. De verticale verschuiving ten

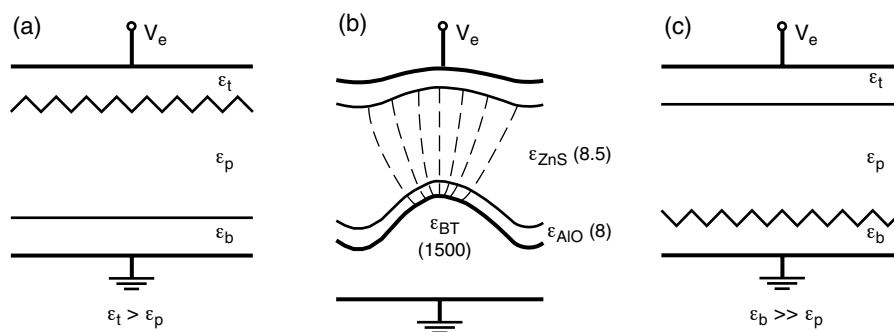
opzichte van de oorsprong hangt af van de polariteit van de laatste spanningspuls vóór belichting. Dit wijst erop dat deze remanente lading te wijten is aan het gebruik van BaTiO_3 als isolator, dat als ferroëlektrisch materiaal sterk polariseerbaar is (zie figuur 6.13). De verticale positie van de αQ_p - V karakteristieken werd daarom zodanig aangepast dat een identieke regimetoestand bekomen werd, ongeacht de polariteit van de laatste spanningspuls vóór belichting en de eerste puls na belichting, waardoor de onzekerheid op de referentietoestand sterk gereduceerd kon worden.



Figuur 6.26: Transiënt αQ_p - V karakteristieken voor een hybride EL-cel, bij een overgedragen lading van $1.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. De karakteristieken werden gemeten na korte inbranding. De laatste spanningspuls vóór belichting was negatief voor beide metingen.

Een tweede vaststelling die we kunnen maken is dat de αQ_p - V karakteristiek in regime sterk asymmetrisch is. We hebben reeds vermeld dat het optreden van ruwheid aan één van de fosfor/isolator grensvlakken – in combinatie met een verschil in permittiviteit van de materialen – aanleiding geeft tot inhomogene ladingsoverdracht in de fosforlaag [109]. Figuur 6.27(b) geeft de situatie weer voor onze TDEL-structuur, met veldversterking aan het onderste grensvlak ($\epsilon_{\text{BaTiO}_3} \gg \epsilon_p$). Men kan inzien dat dit de inverse situatie is van wat vaak waargenomen wordt bij TFEL-cellen, waar het bovenste grensvlak ruwheid vertoont door de polykristalliniteit van de fosforlaag (ϵ_t

$> \epsilon_p$) (figuren 6.27(b) en 6.27(c)). De inhomogeniteit van het elektrisch veld aan het onderste grensvlak heeft tot gevolg dat de αQ_p - V karakteristiek in regime asymmetrisch zal zijn, met – op basis van de theoretische modellering in [109] van het effect van grensvlakruwheid op het elektrisch gedrag – een verticale verschuiving van de karakteristiek naar onder.

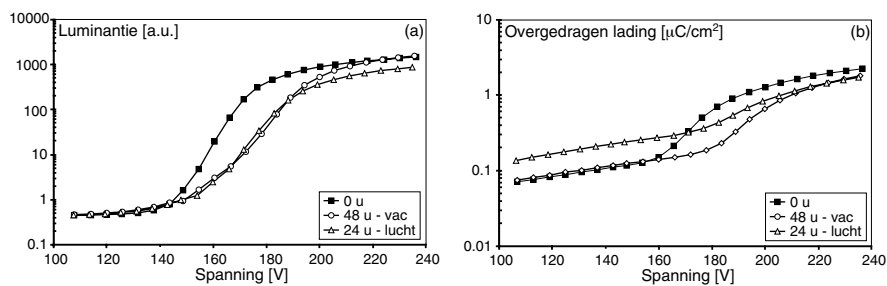


Figuur 6.27: (a) Schematische voorstelling van de grensvlakruwheid in een TFEL-structuur met ruw bovenste grensvlak (overgenomen uit [109]); (b) veldversterking aan het onderste grensvlak in een TDEL-structuur (de streepjeslijnen geven de veldlijnen weer); (c) schematische voorstelling van de grensvlakruwheid in een TDEL-structuur.

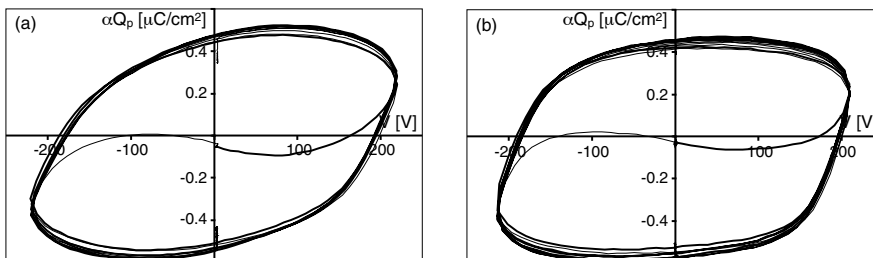
De richting van deze verschuiving is evenwel tegengesteld aan wat we vaststellen in figuur 6.26. Deze tegenspraak wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van ruimtelading in de fosforlaag. Uit het verschil tussen E_{trans} en E_{ss} (voor beide polariteiten) blijkt dat een grote hoeveelheid ruimtelading van de orde $0.34 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ aanwezig is in de fosforlaag, met het zwaartepunt van de ruimtelading dicht bij het ZnS:Mn/BaTiO₃ grensvlak: $x_r = 0.91 d_p$. Bijgevolg is E_{ss+} veel kleiner dan E_{ss-} (1.40 MV/cm respectievelijk 1.79 MV/cm), wat resulteert in een verticale verschuiving van de αQ_p - V karakteristiek in regime naar boven, zie figuur 6.26. De vaststelling, dat de ruimtelading veel dichterbij het onderste grensvlak gesitueerd is dan in de TFEL-structuur (zie 5.2.2), kan mogelijk verklaard worden door het optreden van veldversterking aan het onderste grensvlak. Het is evenwel veel waarschijnlijker dat dit onderscheid een gevolg is van de beperkingen van het ruimteladingsmodel, dat uitgaat van een perfect vlakke EL-structuur.

Invloed van langdurig aansturen

Figuur 6.28 geeft de L - V en ΔQ - V karakteristieken weer vóór en na veroudering in lucht en in vacuüm. De indringing van vocht tijdens langdurig aansturen in lucht heeft een toename van de overgedragen lading beneden V_d tot gevolg, door de versnelde degradatie van de TDEL-structuur (6.3.3). Uit de transient αQ_p - V karakteristieken in figuur 6.29 blijkt dat de ruimtelading na veroudering bijna volledig verdwenen is, waardoor de overgedragen lading bij dezelfde spanningsamplitude als in figuur 6.26 gereduceerd is tot ongeveer $1.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Door die afwezigheid van ruimtelading treedt nu inderdaad een verticale verschuiving van de αQ_p - V karakteristiek in regime naar onder op, zoals voorspeld in het 'grensvlakruwheid'-model in referentie [109].



Figuur 6.28: L - V en ΔQ - V karakteristieken vóór en na langdurig aansturen in vacuüm (48 u) en in lucht (24 u).



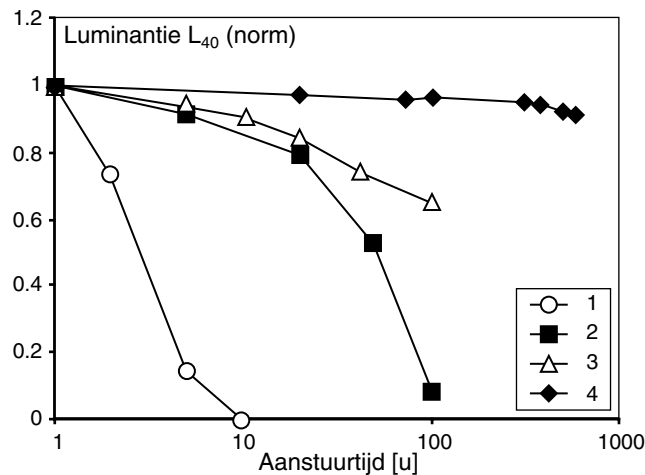
Figuur 6.29: Transient αQ_p - V karakteristieken na langdurig aansturen (a) in lucht (24 u) en (b) in vacuüm (48 u), bij een overgedragen lading van $1.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. De laatste spanningspuls vóór belichting was negatief voor alle metingen.

6.3.5 Ontwikkeling van hybride EL-cellen – conclusies

In deze sectie werd het elektro-optisch gedrag van hybride EL-cellen onderzocht. Uit deze experimenten kunnen we de volgende besluiten trekken:

- Het gebruik van een TDEL-structuur resulteert in een sterke toename van de helderheid. Deze toename is hoofdzakelijk te danken aan de verbeterde uitkoppeling, door de ruwheid van het BaTiO₃ filmoppervlak.
- De uniformiteit van de lichtemissie wordt veeleer bepaald door de conformaliteit van de dunne-filmstructuur bovenop het ruwe BaTiO₃ filmoppervlak dan door variaties in de dikte van deze dikke-filmlaag. Indien ALD gebruikt wordt voor het groeien van de dunne-filmlagen, kan enkel nabij extreme irregulariteiten in de BaTiO₃ laag – zoals barsten – een afname van de helderheid waargenomen worden.
- De ruwheid aan het BaTiO₃ oppervlak heeft tot gevolg dat we het elektrisch veld aan de fosfor/isolator grensvlakken niet langer ééndimensioneel kunnen beschouwen. Hierdoor treedt op sommige plaatsen veldversterking op; op andere plaatsen wordt het veld dan weer verzwakt (figuur 6.27). Een plaatselijk hoge stroomdensiteit kan uiteindelijk resulteren in oververhitting van de EL-structuur en doorslag van de Al₂O₃ lagen op die plaatsen. Door de hoge permittiviteit van BaTiO₃ stelt dit probleem zich vooral aan het onderste grensvlak. De aanwezigheid van een Al₂O₃ barrièrelaagje is dus essentieel voor de stabiliteit van de TDEL-structuur.
- De relatief lage isolatorkwaliteitsfactor van Al₂O₃ legt beperkingen op aan de lange-termijnstabiliteit van onze hybride EL-cellen. We stelden vast dat degradatie in twee stappen verloopt: (1) een lokale doorslag in de TDEL-structuur met het verdwijnen van de dunne-filmstructuur tot gevolg, op een plaats in de structuur waar door lokale veldversterking het doorslagveld E_{bd} van Al₂O₃ overschreden wordt, gevolgd door (2) een versnelde degradatie van de TDEL-structuur in de nabijheid hiervan,

door vochtindringing via de door doorslag gecreëerde pinhole. Enerzijds door in te grijpen op de structurele eigenschappen van de BaTiO₃ laag en de dunne-filmlagen, maar vooral door de indringing van vocht te vermijden waren we in staat de levensduur van onze hybride EL-cellen te verlengen tot meer dan 600 uur bij een frequentie van 1 kHz: figuur 6.30. De $L-V$ en $\Delta Q-V$ karakteristieken bleken bovendien stabiel te blijven vanaf 75 uur versneld aansturen (figuur 6.25).

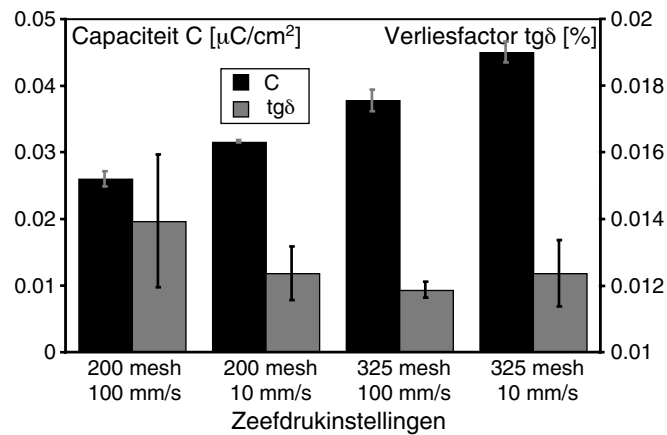


Figuur 6.30: Vergelijking van de lange-termijnstabiliteit van verschillende types hybride EL-cellen: (1) BaTiO₃: 850°C (40 min), TF-structuur door opdampen, aansturing in lucht; (2) BaTiO₃: 900°C (20 min), TF-structuur met ALD, aansturing in lucht; (3) BaTiO₃: 850°C (40 min), TF-structuur met ALD, aansturing in lucht; (4) BaTiO₃: 850°C (40 min), TF-structuur met ALD, aansturing in vacuüm.

De kans op doorslag verkleinen kunnen we op verschillende manieren realiseren. Een eerste manier vertrekt vanuit de vaststelling dat de aanwezigheid van barsten in de BaTiO₃ laag gereduceerd kan worden door de dikte van de geprinte laag tijdens sintering te laten afnemen [112,113]. Door een aanpassing van de zeefdrukinstellingen waren we in staat BaTiO₃ isolatorlagen te zeefdrukken met een 75% hogere capaciteitswaarde, zonder in te boeten aan de diëlektrische eigenschappen (figuur 6.31). Indien we aannemen dat de permittiviteit van de laag niet merkbaar beïnvloed wordt door de kleinere dikte

tijdens sintering, kunnen we hieruit berekenen dat de dikte afgenomen is van $47 \mu\text{m}$ tot $27 \mu\text{m}$. Een bijkomend voordeel hiervan is de verhoogde spanningsdeelfactor van de TDEL-structuur.

We hebben in ons onderzoek evenwel geen duidelijke link kunnen leggen tussen de aanwezigheid van barsten en het optreden van doorslag. Een meer aangewezen manier om doorslag te reduceren zou daarom kunnen bestaan uit het dikker maken van het Al_2O_3 barrièrelaagje, aangezien dit de veldversterking aan het onderste fosfor/isolator grensvlak zal afzwakken. De vervanging van Al_2O_3 door een materiaal met een hogere isolatorkwaliteitsfactor is een andere mogelijkheid. Tenslotte valt het reduceren van de oppervlakruwheid door het aanbrengen van een planarisatielaag eveneens te overwegen. In dat geval zal de helderheidstoename door de verbeterde uitkoppeling echter grotendeels wegvallen.



Figuur 6.31: Invloed van de zeefdrukinstellingen (mesh count, printsnelheid) op de BaTiO_3 eigenschappen.

6.4 Samenvatting

In dit hoofdstuk werd een hybride EL-structuur ontwikkeld, bestaande uit een combinatie van gezeefdrukte dikke-filmlagen en met ALD gegroeide dunne-filmlagen. In een eerste deel hebben we de invloed van de zeefdruk- en sinterparameters op de onderste BaTiO_3 isolatorlaag onderzocht. Uit deze experimenten blijkt dat de diëlektri-

sche en structurele eigenschappen van de laag kritisch afhankelijk zijn van de omstandigheden tijdens het sinterproces. Het zijn evenwel vooral de structurele eigenschappen, meer bepaald de oppervlakeruwheid door de aanwezigheid van barsten en porositeiten, die bepalen of de laag geschikt is voor gebruik in de hybride EL-structuur.

Parallel met deze experimenten werd onderzocht in welke mate de aanwezigheid van een dikke-filmisolator met ruw filmoppervlak invloed heeft op de elektro-optische werking van de hybride EL-cel. De resultaten tonen aan dat het gebruik van een dergelijke structuur aanleiding geeft tot een sterke toename van de helderheid in vergelijking met de traditionele TFEL-structuur. Bovendien kan – ondanks de ruwheid van het BaTiO₃ oppervlak – uniforme lichtemissie bekomen worden, indien tenminste de dunne-filmlagen gegroeid worden met ALD. Degradatie van de hybride EL-structuur tijdens langdurig aansturen wordt veroorzaakt door het optreden van doorslag op plaatsen waar het elektrisch veld aan de fosfor/isolator grensvlakken wegens de ruwheid van het BaTiO₃ oppervlak versterkt wordt. Door aanpassingen in de TDEL-structuur konden in vacuüm stabiele L - V en ΔQ - V karakteristieken bekomen worden gedurende meer dan 600 uur versneld aansturen bij een frequentie van 1 kHz.

Hoofdstuk 7

Besluiten

7.1 Doelstellingen

Alvorens de belangrijkste resultaten te overlopen, willen we nog even de doelstellingen van dit doctoraat in herinnering brengen.

We hebben er in het inleidend hoofdstuk op gewezen dat inorganische EL-beeldschermen voor de meeste toepassingen tekortschieten doordat de helderheid van de bestaande fosformaterialen ontoereikend is om volkleuren EL-beeldschermen te realiseren; vooral voor blauw is er nood aan een efficiënte gesatureerde fosfor. De noodzakelijke verbetering kan gerealiseerd worden door efficiëntere fosformaterialen te ontwikkelen, of door EL-structuren te ontwikkelen die een verhoging van de efficiëntie van de bestaande fosfors mogelijk maken. Voor monochrome beeldschermtoepassingen kan gebruik gemaakt worden van de efficiëntste gekende fosfor ZnS:Mn. De realisatie van grijsniveaus door middel van amplitudemodulatie vereist evenwel dat de L - V karakteristiek onveranderd blijft tijdens de levensduur van het EL-beeldscherm, willen we het ontstaan van spookbeelden vermijden.

Dit doctoraat had tot doel een bijdrage te leveren in het onderzoek naar de fysische mechanismen verantwoordelijk voor de veroudering

van ZnS:Mn TFEL-cellen tijdens langdurig aansturen, dit door het bestuderen van een depositieproces voor de ZnS:Mn fosfor dat resulteert in een verbeterde lange-termijnstabiliteit in vergelijking met het traditioneel gebruikte depositieproces. Een tweede doel bestond in de ontwikkeling van een hybride EL-structuur die inherent leidt tot een hogere efficiëntie, en te onderzoeken in welke mate de structurele wijzigingen het elektro-optisch gedrag beïnvloeden.

7.2 Resultaten

Elektro-optische karakterisatie van EL-cellen is een krachtige techniek om inzicht te verwerven in de fysische achtergrond van het gedrag van fosformaterialen en celstructuren. Ons labo heeft zich dan ook lang toegelegd op dit aspect in het EL-onderzoek. Aangezien hierbij voornamelijk gebruik gemaakt werd van EL-cellen afkomstig van producenten en andere onderzoeksinstellingen, was ons labo in zekere zin afhankelijk van de bereidheid tot samenwerking van derden. Eén van de voornaamste verwezenlijkingen van dit doctoraat is dan ook geweest dat we – door de introductie van twee depositietechnologieën (ALD en zeefdrukken) – nu zelf voor onderzoek relevante EL-cellen kunnen fabriceren.

Een belangrijk deel van dit onderzoek was gericht op het bestuderen van een ALD-proces voor de groei van ZnS dunne-filmlagen op basis van DEZn en H₂S (hoofdstuk 4). Uit deze experimenten konden we afleiden dat de ALD-groei verstoord wordt door het optreden van desorptie van C₂H₅-liganden na de DEZn-puls. Als gevolg hiervan is de groeisnelheid kritisch afhankelijk van de DEZn-dosering. We waren niettemin in staat ZnS dunne-filmlagen te groeien met digitaalgecontroleerde dikte, zoals gedemonstreerd bij de fabricatie van optische reflectiefilters op basis van ZnS/Al₂O₃ meerlagige dunne-filmstructuren. Zowel periodische als geoptimaliseerde reflectiefilters werden ontworpen en vervolgens gefabriceerd met ALD, waarbij slechts minimale afwijkingen werden vastgesteld tussen ontwerp en experiment. Tevens werd een ALD-proces voor de groei van ZnO:Al transparante geleidende lagen op basis van DEZn, TMAI en H₂O ontwikkeld. In dit geval bleek de ALD-groei in beperkte mate beïn-

vloed te worden door de desorptie van OH-liganden na de H₂O-puls. Na optimalisatie werd een minimale resistiviteit van $7.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ en een gemiddelde transmissie in het zichtbaar gebied van ongeveer 90% bekomen.

Het ALD-groeiproces voor ZnS op basis van DEZn en H₂S werd gebruikt om ZnS:Mn TFEL-cellen te fabriceren die een verbeterde lange-termijnstabiliteit vertonen in vergelijking met TFEL-cellen op basis van het Cl-precursorgebaseerde ALD-groeiproces (hoofdstuk 5). Een volledige stabiliteit van de *L-V* karakteristiek tijdens langdurig aansturen werd evenwel niet bekomen; de optredende veroudering bestond enerzijds uit een beperkte verschuiving van de *L-V* en $\Delta Q-V$ karakteristieken naar hogere amplitude, anderzijds uit het steiler worden van de karakteristieken beneden de drempel, waardoor het elektrisch gedrag geleidelijk evolueert naar het ideaal model. De verschuiving van de karakteristieken kon gerelateerd worden met de relatief lage groeitemperatuur van de fosforlaag. Het steiler worden van de $\Delta Q-V$ karakteristiek lijkt in tegenspraak te zijn met vroegere verouderingsexperimenten, waar een volledige stabiliteit werd vastgesteld na een verzachting van de karakteristiek tijdens de kortetermijnveroudering. Hiervoor is als mogelijke verklaring gesuggereerd dat tijdens langdurig aansturen ondiepe grensvlakkniveaus in OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen niet enkel gecreëerd worden maar ook weer kunnen verdwijnen, waardoor het steiler worden of verzachten van de $\Delta Q-V$ karakteristiek zal afhangen van de overgedragen lading tijdens aansturen.

Uit de toename van de stralingsefficiëntie na thermisch nabehandelen van deze OM-precursorgebaseerde ZnS:Mn TFEL-cellen konden we afleiden dat de nabehandeling resulteert in een meer homogene herverdeling van de oorspronkelijk in afzonderlijke lagen geconcentreerde Mn-dotering in de ZnS fosforlaag. De verhoogde stralingsefficiëntie wordt echter gedeeltelijk tenietgedaan door een reductie van de excitatie-efficiëntie. Uit verouderingsexperimenten bleek bovendien dat de invloed van thermisch nabehandelen geleidelijk verdwijnt na langdurig aansturen, zodat de beste lange-termijnstabiliteit werd bekomen voor onbehandelde TFEL-cellen.

In het tweede deel van dit doctoraat werd de aandacht verlegd op de ontwikkeling van een hybride EL-structuur, bestaande uit een combinatie van gezeefdrukte en met ALD gegroeide lagen (hoofdstuk 6). Met dit doel werd het zeefdrukken van BaTiO_3 dikke-filmisolatoren onderzocht. Uit deze experimenten bleek dat de sinterparameters een aanzienlijke invloed hebben op de diëlektrische en structurele eigenschappen van de BaTiO_3 laag. De bruikbaarheid voor hybride EL-toepassingen wordt evenwel voornamelijk door de structurele eigenschappen bepaald: terwijl de oppervlakruwheid – wegens de vrij open structuur van de dikke-film laag – grotendeels bepaald wordt door de korrelgrootte en door de aanwezigheid van porositeiten, blijkt het optreden van barsten in de laag enkel vermeden (gereduceerd) te kunnen worden door bij relatief lage temperatuur te sinteren.

Uit experimenten bleek dat het gebruik van een hybride EL-structuur resulteert in een sterke toename van de helderheid, die voor onze structuur hoofdzakelijk te wijten is aan de verbeterde uitkoppeling door de oppervlakruwheid. We konden tevens aantonen dat de uniformiteit van de lichtemissie veeleer bepaald wordt door de conformaliteit van de dunne-filmstructuur bovenop het ruwe BaTiO_3 filmoppervlak dan door variaties in de dikte van deze laag. Indien de dunne-film lagen gegroeid werden met ALD, konden enkel de meest extreme irregulariteiten in de BaTiO_3 laag (zoals barsten en gaten) niet opgevangen worden.

De oppervlakruwheid heeft – in combinatie met de hoge permittiviteit van BaTiO_3 – echter wel tot gevolg dat we het elektrisch gedrag van hybride EL-cellen niet langer ééndimensioneel kunnen beschouwen, aangezien het elektrisch veld aan de grensvlakken niet uniform is over het pixeloppervlak. Uit experimenten bleek dat het optreden van degradatie van de hybride EL-structuur geïnitieerd wordt door een lokale doorslag van de structuur, vervolgens resulterend in een versnelde degradatie door de indringing van vocht. We konden aantonen dat deze doorslag voortkomt uit het optreden van veldversterking aan het onderste fosfor/isolatorgrensvlak. De aanwezigheid van een Al_2O_3 barrièrelaagje tussen het BaTiO_3 en de ZnS:Mn fosforlaag

bleek deze veldversterking aan het grensvlak te reduceren, waardoor een verbeterde lange-termijnstabiliteit van onze hybride EL-structuur bekomen werd. Door verdere verbeteringen in de TDEL-structuur konden in vacuüm stabiele $L-V$ en $\Delta Q-V$ karakteristieken bekomen worden gedurende meer dan 600 uur versneld aansturen bij een frequentie van 1 kHz.

7.3 Suggesties voor verder onderzoek

Het gebruik van een hybride EL-structuur resulteert in een belangrijke toename van de helderheid en efficiëntie in vergelijking met de TFEL-variant, zodat het ons dan ook aangewezen lijkt deze ingeslagen weg verder te volgen. Zoals de resultaten aangaven, is de overgang tussen de gezeefdrukte isolator en de dunne-filmstructuur cruciaal voor de werking van hybride EL-cellen. Deze oppervlakeruwheid werd in onze structuur grotendeels opgevangen door de stapbedekkende eigenschappen van de ALD-techniek.

Een verdere reductie van de fabricatiekost is mogelijk indien de dunne-filmlagen worden aangebracht met een goedkopere depositietechniek dan ALD (of andere vacuümtechnieken). Hierbij denken we in de eerste plaats aan sol-gel depositie [114]. Bij deze techniek wordt een oxide materiaal in waterige oplossing door spinnen of dippen aangebracht op het substraatoppervlak, waarna de structurele en elektrische eigenschappen van de laag door sintering ontwikkeld worden.

In hoofdstuk 6 hebben we reeds een aantal suggesties gegeven die tot verdere verbeteringen in de hybride EL-structuur zouden kunnen leiden. Indien sol-gel depositie wordt toegepast ter vervanging van ALD, zou een eerste stap het dippen van een planarisatielaag kunnen zijn, waardoor de vereisten betreffende de conformaliteit van de dunne-filmlagen verlicht worden. Hoewel de keuze voor fosformaterialen door het gebruik van sol-gel depositie waarschijnlijk beperkt is tot oxides, zijn ook met deze fosfors al goede resultaten behaald [115,27]. Over het door sol-gel depositie fabriceren van ferroëlektrische isolatoren (bv. $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [103,116], BaTiO_3 [117,118]) en

transparante geleidende lagen [119,120] is bovendien reeds uitgebreid gerapporteerd. Tenslotte kan ook overwogen worden om de volledige EL-structuur te fabriceren met sol-gel depositie. In [121] is aangetoond dat hoge ladingsinjectie mogelijk is in oxide fosforlagen, mede door het gebruik van (gesputterde) dunne-film ferroëlektrische isolatoren [122].

Bijlage A

ALD-groeiprocessen voor enkele materialen

A.1 ALD-procesparameters

Echte ALD-groei treedt op indien een werkingsgebied gevonden kan worden waarbinnen het groeiproces zelflimiterend is. De procesparameters die hierbij een significante invloed hebben, zijn:

- De *substraattemperatuur*. Deze bepaalt welke reactieprocessen kunnen optreden.
- De *pulssequentie*. De duur van de precursorpulsen bepaalt of saturatie zal optreden; de spoelpulsen zijn nodig om precursoromenging te voorkomen.
- De *precursordosering*. Deze wordt zowel door het precursordebiet als door de pulsduur bepaald.

Vaste precursoren: het precursormateriaal wordt in een temperatuurzone van de ALD-reactor opgewarmd om een voldoende hoge dampdruk (~ 0.5 mbar) te bekomen.

Vloeibare precursoren (of vaste precursoren met relatief hoge dampdruk): deze worden extern geplaatst en eventueel

opgewarmd om een dampdruk van ongeveer 20-30 mbar te bekomen; het precursordebiet wordt manueel geregeld door middel van een naaldklep.

Gasvormige precursoren (precursoren met een dampdruk hoger dan 30 mbar): het debiet wordt manueel geregeld door middel van een naaldklep.

- Het *gasstroomsysteem*. Het debiet van het draaggas bepaalt de druk in de substraatzone en de precursorleidingen, en kan hierdoor bij sommige groeiprocessen een zekere invloed hebben. Deze invloed is door ons niet onderzocht. De instellingen zijn dus steeds ongewijzigd gelaten: 700 sccm (primair), 100 sccm (secundair).

Daarnaast kunnen nog andere procesfactoren ingrijpen op de filmgroei. De precursorkwaliteit (i.e. zuiverheid) bepaalt mee het aantal onzuiverheden in de dunne-filmlaag. Deze onzuiverheden kunnen eveneens aanleiding geven tot bijkomende reactieprocessen. Voor sommige materialen kan het substraatype of de onderliggende dunne-filmlaag ook invloed hebben op structurele kenmerken van de dunne-filmlaag (kristalstructuur, preferentiële oriëntatie) en op de groeisnelheid.

In de volgende secties wordt een overzicht gegeven van de ALD-groeiprocessen van de tijdens dit doctoraat gefabriceerde dunne-filmlagen, met de bijhorende procesparameterinstellingen om ALD-groei te bekomen.

A.2 ALD-groeiprocessen

A.2.1 Al₂O₃ op basis van TMAI en H₂O

ALD-groei van Al₂O₃ treedt op in een ruim temperatuurinterval (150-500°C).

Pulssequentie:	TMAI	200 ms
	spoelpuls	500 ms
	H ₂ O	200 ms

spoelpuls 500 ms
(niet kritisch)

Precursordebiet: TMAI: 20°C, naaldklep 6 r (omwentelingen); H₂O: 20°C, 2.5 r (laag) of 6 r (hoog).

De groeisnelheid is sterk afhankelijk van de H₂O-dosering (debiet en pulsduur), doordat gedeeltelijke desorptie van OH-liganden optreedt van het filmmoppervlak. Terwijl de groeisnelheid vrijwel onveranderd blijft tussen 150 en 350°C, wordt de invloed van dehydroxylatie steeds belangrijker bij hogere temperatuur, waardoor de groeisnelheid geleidelijk afneemt.

A.2.2 ZnO:Al op basis van DEZn, TMAI en H₂O

De ALD-groei van ZnO is onderzocht tussen 100°C en 250°C.

Pulssequentie:	DEZn	200 ms
	spoelpuls	400 ms
	H ₂ O	200 ms
	spoelpuls	400 ms
Al-dotering:	TMAI	200 ms
	spoelpuls	400 ms
	H ₂ O	200 ms
	spoelpuls	400 ms

(niet kritisch)

Optimale DEZn:TMAI pulsverhouding (bij 200°C): 19:1.

Precursordebiet: DEZn: 20°C, 6 r; TMAI: 20°C, 6 r; H₂O: 20°C, 6 r.

De groeisnelheid is in beperkte mate afhankelijk van de H₂O-dosering. Een maximale groeisnelheid treedt op bij 150°C, waarna de groeisnelheid door dehydroxylatie geleidelijk afneemt bij hogere temperatuur. De DEZn-dosering blijkt voldoende hoog te zijn om het filmmoppervlak te satureren. In [46] is de ALD-groei van ZnO dunnefilm-lagen onderzocht, waarbij DEZn opgewarmd werd tot 40°C. Na optimalisatie werd een minimale resistiviteit van $7.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ en een transmissie van 90% behaald bij 200°C, met een 19:1 DEZn:TMAI pulsverhouding.

A.2.3 ZnS:Mn op basis van ZnCl₂, MnCl₂ en H₂S

De ALD-groei van ZnS:Mn is uitgevoerd bij 500°C.

Pulssequentie:	ZnCl ₂	200 ms
	spoelpuls	500 ms
	H ₂ S	200 ms
	spoelpuls	500 ms
Mn-dotering:	MnCl ₂ /ZnCl ₂	40000 ms
	ZnCl ₂	1500 ms

Optimale ZnCl₂: MnCl₂ pulsverhouding: 80:1.

Precursordosering: ZnCl₂: 360°C; MnCl₂: 480°C; H₂S: 5 sccm.

De opwarmingstemperatuur van MnCl₂ legt een ondergrens op voor de groeitemperatuur. Door de lage dampdruk van MnCl₂ bij 480°C is een lange pulstijd noodzakelijk om saturatie te bekomen; ZnCl₂ wordt gelijktijdig toegevoerd om een uniforme dotering over het substraat te verkrijgen.

A.2.4 ZnS:Mn op basis van DEZn, Mn(thd)₃ en H₂S

De ALD-groei van ZnS is onderzocht tussen 200°C en 350°C.

Pulssequentie:	DEZn	200 ms
	spoelpuls	500 ms (200°C) - 300 ms (300°C)
	H ₂ S	200 ms
	spoelpuls	500 ms (200°C) - 300 ms (300°C)
Mn-dotering:	Mn(thd) ₃ /DEZn	200-500 ms
	spoelpuls	1500 ms

Optimale DEZn:Mn(thd)₃ pulsverhouding: 100:1.

Precursordosering: DEZn: 20°C, 6 r; Mn(thd)₃: 135°C; H₂S: 5 sccm.

De groeisnelheid is sterk afhankelijk van de groeitemperatuur, de DEZn-dosering en de duur van de spoelpulsen, door het optreden van desorptie van ethyl-liganden aan het filmoppervlak. Vanaf 300°C is filmgroei enkel mogelijk met korte spoelpulsen en hoge DEZn-dosering.

A.3 Precursoren

Tabel A.1 geeft een overzicht van de tijdens dit doctoraat gebruikte precursoren.

Precursorverbinding	Leverancier	Zuiverheid
AlCl ₃	Aldrich	99.99%
TMAI: Al(CH ₃) ₃	Morton ⁴²	oxygen reduced grade
ZnCl ₂	Aldrich	99.999%
DEZn: Zn(C ₂ H ₅) ₂	Morton	electronic grade
MnCl ₂	Aldrich	99%
Mn(thd) ₃	Strem Chemicals	99%
H ₂ S	Messer	99.8%
N ₂ (draaggas)	Messer	99.999%

Tabel A.1: Gebruikte precursoren: leverancier en zuiverheid.

A.4 Voorbeeld

Figuur A.1 toont hoe de F-120 ALD-reactor software via het inlezen van een tekstbestand het depositieproces controleert. Het instellen van de dosering van externe precursoren dient (vooraf) manueel te gebeuren.

```
@program
Sub deposit

##### Flow settings #####
Pset = 700      # primary flow
Sset = 100     # secondary flow
Pressure_Check.run

##### Temperature settings #####
Zone1.set      = 70
Zone2.set      = 110
```

⁴² Nu overgenomen door Rohm-Haas.

```
Zone3.set = 135
Zone4.set = 160
Zone5.set = 200
Heating.run
LS2.run          # DEZn temperature
controller

##### Temperature stabilization #####
Logstart
Repeat
  Wait 10s
Until Temp5 > 198
Wait 3m
Repeat
  Wait 10s
Until Temp5 < 202
Repeat
  Wait 10s
Until Temp3 > 133

##### Deposition of ZnS:Mn #####
Cycle 70
  Cycle 100
    V5.open
    V10.open
    Wait 200 # DEZn pulse
    V5.close
    V10.close
    Wait 500 # purge pulse
    V3.open
    V7.open
    Wait 200 # H2S pulse
    V3.close
    V7.close
    Wait 500 # purge pulse
  Turn
  V4.open
  V5.open
  V10.open
  Wait 200 # Mn(thd)3,DEZn pulse
  V4.close
  V5.close
  V10.close
  Wait 1500 # purge pulse
Turn
```



```
V3.open
V7.open
  Wait 500      # H2S pulse
V3.close
V7.close
  Wait 10000   # purge pulse

##### End of program #####
Pset = 400    # primary flow
Stop
Endsub
```

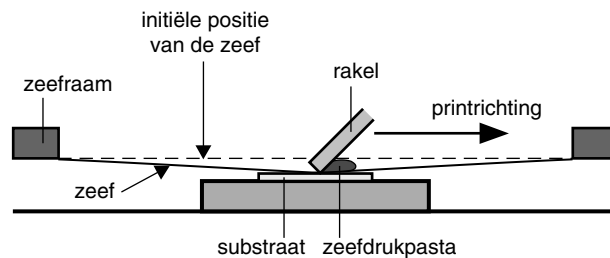
Figuur A.1: Depositierect voor de ALD-groei van ZnS:Mn op basis van DEZn, Mn(thd)₃ en H₂S (bij 200°C).

Bijlage B

Zeefdrukken

B.1 Basisprincipes

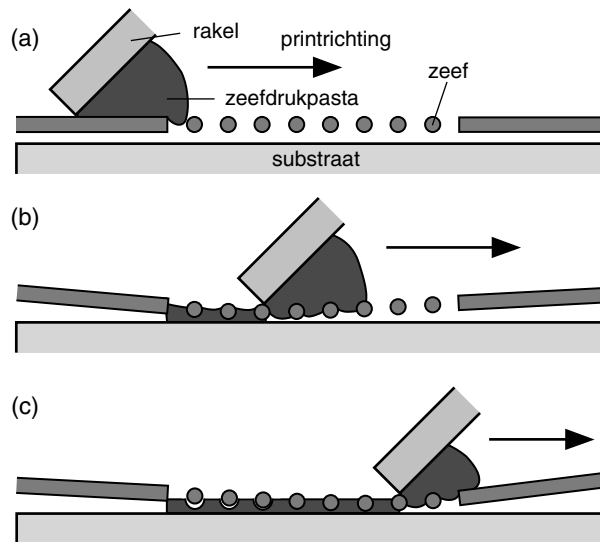
Zeefdrukken is een depositietechniek waarbij een zeefdrukpasta met een rakel ('squeegee') doorheen de mazen van een zeef ('screen') gedreven wordt, waardoor het patroon, aangebracht in de zeef, gereproduceerd wordt als een dikke laag op het substraat. Een schematische voorstelling van het zeefdrukproces is getoond in figuur B.1 [123,124].



Figuur B.1: Schematische voorstelling van het zeefdrukproces.

Bij de meeste toepassingen wordt 'off contact' printing gebruikt. In dit geval bevindt de zeef zich parallel met en op korte afstand boven het substraat. Deze afstand wordt de 'snap-off' genoemd. Terwijl de

rakel over de zeef beweegt en deze in contact brengt met het substraatoppervlak, vloeit de pasta door de mazen van de zeef (figuur B.2). De zeef wordt, na passage van de rakel, door de spanning in de draden weer omhooggetrokken uit de op het substraat achtergebleven laag.



Figuur B.2: Vorming van een dikke-filmlaag bij 'off contact' printing.

Na het zeefdrukken dient de geprinte laag nog enkele processtappen te ondergaan:

- *Nivellering* van de laag. De afdruk van de zeef(draden) is nog enige tijd zichtbaar in de geprinte laag. Aangezien de gedrukte pasta na printen nog in beperkte mate vloeibaar is, verdwijnt deze laagruwheid vanzelf door het substraat enkele minuten horizontaal te laten liggen vóór de volgende processtap.
- *Drogen* van de laag. Tijdens deze processtap wordt de geprinte laag gedurende een tiental minuten bij een relatief lage temperatuur (typisch 70-150°C) gedroogd om de vluchtige organische solventen uit de laag te verwijderen.
- *Sinteren* van de laag. De geprinte laag wordt tenslotte gesinterd bij hoge temperatuur, waarbij de organische fase in de laag

verwijderd wordt en de elektrische eigenschappen van de laag ontwikkeld worden. Dit is de meest kritische stap in het zeefdrukproces.

B.1.1 Zeefdrukparameters

De kwaliteit van de geprinte laag wordt bepaald door de eigenschappen van de zeefdrukpasta en de zeef, en door de instellingen van het zeefdruktoestel.

Zeefdrukpasta

Het zeefdruk- en sinterproces legt uiteenlopende eisen op aan een zeefdrukpasta. Tijdens het printen moet de pasta onder invloed van de rakel(druk) een voldoende lage viscositeit bezitten om door de mazen van de zeef te vloeien; tegelijk moet de pasta zich aan het substraat hechten, zodat deze niet aan de zeef blijft hangen wanneer die zich losmaakt van het substraat. Anderzijds moet de viscositeit na het printen weer zodanig toegenomen zijn dat het gevormde patroon op het substraat niet vervormt of uitloopt, maar moet wel nog een nivellering van het laagoppervlak kunnen optreden. Dergelijke pasta's, waarvan de viscositeit onder invloed van druk afneemt, worden 'thixotroop' genoemd. Daarnaast moet de zeefdrukpasta zodanig samengesteld zijn dat de elektrische eigenschappen van de geprinte laag tijdens sintering binnen een redelijke periode en bij een aanvaardbare temperatuur ontwikkeld worden.

Als gevolg hiervan kunnen in een zeefdrukpasta typisch drie componenten onderscheiden worden:

- De *actieve fase*. Dit zijn de actieve bestanddelen die de eigenschappen van de uiteindelijke laag zullen bepalen. De fase bestaat uit het gewenste materiaal in poedervorm, waaraan eventueel bepaalde additieven toegevoegd zijn om de vereiste elektrische eigenschappen te bekomen. Voor geleiders kan deze fase bijvoorbeeld Ag, Au, Pt, Pd of legeringen tussen deze elementen zijn. Voor diëlektrische lagen hangt de keuze van het materiaal af van de toepassing: voor capaciteiten wordt vaak

gebruik gemaakt van BaTiO_3 . Weerstanden zijn vaak gebaseerd op RuO_2 of PdO .

- Het *bindmiddel*. Materialen die hiervoor in aanmerking komen zijn gewoonlijk reactieve en bij lage temperatuur smeltende glasachtige verbindingen op basis van metalen, zoals bijvoorbeeld PbO of Bi_2O_3 . Deze glasfase fungeert als fluxmiddel tijdens het sinterproces en verbetert de aanhechting met de onderliggende laag of met het substraatoppervlak.
- Een *vehikel*. Om de actieve fase en het bindmiddel te kunnen zeefdrukken, dienen deze opgelost te worden in een vehikel. Dit bestaat uit een vluchtige organische fase, die verdampt tijdens het drogen van de laag, en een niet-vluchtige fase, die verdwijnt (door oxidatie) tijdens het sinteren. Deze component bepaalt de eigenschappen van de pasta tijdens het zeefdrukken.

Aangezien bij dit onderzoek steeds gebruik gemaakt is van commercieel verkrijgbare zeefdrukpasta's, waarvan de samenstelling bepaald wordt door de producent, kunnen we enkel via het depositieproces (zeef, zeefdruktoestel) ingrijpen op de kwaliteit van de geprinte laag.

Zeef

Voor de zeef wordt gewoonlijk gebruik gemaakt van een geweven structuur van roestvrij stalen of polyester draden, opgespannen in een aluminium zeefraam. Aan de onderkant van de zeef is een emulsielaag aanwezig, waarin door belichting een patroon aangebracht wordt dat vervolgens bij het zeefdrukken gereproduceerd wordt op het substraat.

Aangezien de dikte van de geprinte laag in belangrijke mate bepaald wordt door de zeef, dienen de eigenschappen ervan zorgvuldig gekozen te worden:

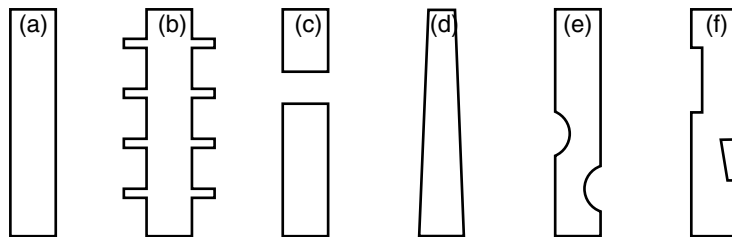
- De resolutie van de mazen ('mesh count') en de dikte van de draden bepalen de open ruimte in de geweven structuur. Een toename van één van beide parameters zal bijgevolg resulteren in een grotere laagdikte.

- De emulsielaag bevindt zich aan de substraatzijde van de zeef, zodat de dikte van deze laag invloed heeft op de hoeveelheid pasta die doorheen de mazen van de zeef gedreven wordt, en dus ook op de dikte van de geprinte laag.
- De materiaalkeuze voor de geweven draden en de emulsielaag heeft voornamelijk een weerslag op de levensduur van de zeef.

Het leeuwendeel van onze experimenten werd uitgevoerd gebruik makende van zeven met geweven staaldraad en een mesh count van 200. Enkel bij latere optimalisatieëxperimenten van de BaTiO₃ isolator werden hogere waarden voor de mesh count gebruikt (280, 325).

Zeefdruktoestel

De instellingen van het zeefdruktoestel bepalen in belangrijke mate hoe het patroon in de emulsielaag van de zeef gereproduceerd wordt op het substraat. Terwijl met de correcte instellingen een hoge nauwkeurigheid behaald kan worden, kunnen minder geschikte instellingen daarentegen resulteren in slecht afgelijnde, niet-uniforme of zelfs onvolledig geprinte lagen. Goede zeefdrukpasta's laten evenwel enige flexibiliteit toe in de instellingen. Een overzicht van mogelijk optredende defecten is gegeven in figuur B.3.



Figuur B.3: Defecten die kunnen optreden door slechte zeefdrukinstellingen: (a) ideaal patroon; (b) uitstulpingen in het patroon (te hoge rakeldruk); (c) onderbroken patroon (te abrupte hoogtevariatie op het substraatooppervlak); (d) ongelijke dikte van het patroon (slechte zeefalignering met het substraat); (e) niet-volledige breedte van het patroon (te grote snap-off); (f) ontbrekende stukken in het patroon, steeds op dezelfde plaatsen (versleten zeef) [124].

Parameters die invloed hebben op het zeefdrukproces zijn onder meer: de rakelhoek, de rakeldruk, de hardheid van de rakel, de print-

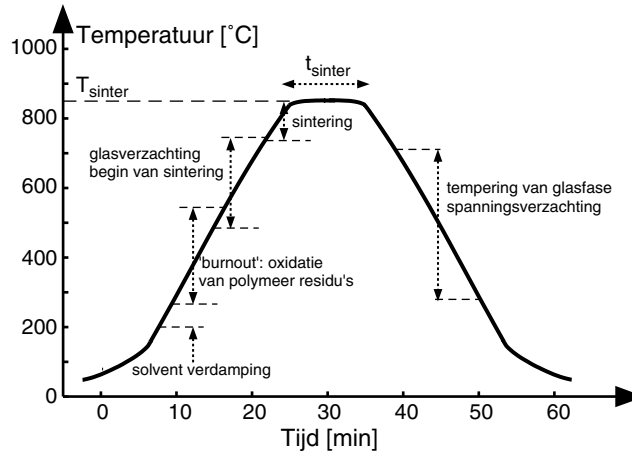
snelheid, de snap-off, en de hoeveelheid zeefdrukpasta op de zeef. Algemeen kan gesteld worden dat instellingen, die de druk op de zeefdrukpasta verhogen, aanleiding zullen geven tot dikkere geprinte lagen. Dit kan bijvoorbeeld gebeuren door de rakelhoek of de snap-off te vergroten, of de printsnelheid te verhogen. Tegelijk kunnen deze wijzigingen echter de printkwaliteit nadelig beïnvloeden. Het effect van elk van deze instellingen kan dus niet los van elkaar gezien worden: de wijziging van één van deze instellingen heeft meestal tot gevolg dat ook andere instellingen aangepast moeten worden om een goede printkwaliteit te bekomen. Voor een volledige beschrijving verwijzen we naar [123,125].

B.1.2 Sinterparameters

Het sinteren van de geprinte laag dient om de elektrische eigenschappen van de laag te ontwikkelen. Terwijl geleiders meestal niet erg gevoelig zijn voor het exacte verloop van de sintercyclus, leggen de beperkte toleranties voor diëlektrische lagen en vooral weerstanden veel strengere eisen op aan de temperatuurcontrole (sinterduur, sintertemperatuur). We kunnen de volgende stadia onderscheiden in een sintercyclus (figuur B.4):

- Tot 200°C: verdamping van de resterende vluchtige organische solventen.
- Tussen 300°C en 600°C: decompositie en oxidatie ('burnout') van de niet-vluchtige organische fase. De organische fase moet nadien volledig verdwenen zijn om reacties met de glasfase en de actieve fase te vermijden.
- Tussen 500°C en 800°C: verzachting van de glasfase. Deze glasfase moet zorgen voor een chemische binding van de laag met het substraat of de onderliggende laag, en versnelt tevens het sinterproces bij hoge temperatuur.
- 850-900°C: eigenlijke sintering van de laag, waarbij de actieve fase oplost in de gesmolten glasfase en een verdere kristallisatie en densificatie van de laag optreedt.

- Tussen 700°C en 300°C: tempering van de glasfase. Door het verschil in thermische uitzettingscoëfficiënt van het substraat en van de geprinte laag moet de afkoeling voldoende traag gebeuren om de vorming van barsten in de laag te vermijden.



Figuur B.4: Typisch temperatuurverloop tijdens een sintercyclus, voor materialen die bij 850-900°C gesinterd worden [126].

Het sinteren van gezeefdrukte lagen gebeurt gewoonlijk in een oven bestaande uit een aantal temperatuurzones, waarbij de substraten met behulp van een transportband door de verschillende zones gevoerd worden. Controle van de omgevingsatmosfeer in de oven is essentieel om dikke-filmlagen met goede en reproduceerbare elektrische eigenschappen te fabriceren. Terwijl de toevoer van lucht noodzakelijk is om de oxidatie van de organische fase mogelijk te maken, moet er tegelijk zorg voor gedragen worden dat deze lucht 'droog' is en geen verontreinigingen bevat. Tevens moet de luchtstroom zodanig ingesteld zijn dat dampen die vrijkomen bij de burnout niet terecht komen in de zones met hogere temperatuur [126].

Tijdens onze experimenten werd de sintercyclus geïmiteerd door de verwarmingselementen van een buisoven geleidelijk over de in de oven geplaatste substraten te schuiven. Lucht werd toegevoerd door een ventilator aan de inlaat van de buisoven te plaatsen. Hoewel deze sinteromstandigheden niet helemaal voldeden aan de vereisten, konden toch aanvaardbare elektrische eigenschappen bekomen worden.

B.2 Gezeefdrukte materialen

Voor de gezeefdrukte dikke-filmlagen van de in hoofdstuk 6 onderzochte hybride structuur hebben we gebruik gemaakt van het Pt/Ag – BaTiO₃ systeem van DuPont [96,97]. We geven een overzicht van de parameterinstellingen voor fabricatie en de specificaties van de geprinte lagen.

B.2.1 Pt/Ag geleider

Tabel B.1 geeft een overzicht van de aanbevolen parameterinstellingen voor de Pt/Ag zeefdrukpasta.

Parameter	Instelling
Zeefdrukken	
Zeef: mesh count	280-325
Printsnelheid	100-300 mm/s
Nivellering	5-10 min
Drogen	10-15 min, 150°C
Sinteren	30 min sintercyclus
Sintertemperatuur	850°C
Sinterduur	10 min
Aantal lagen	1
Dikte	10-15 μm

Tabel B.1: Parameterinstellingen voor de DuPont 5570 Pt/Ag zeefdrukpasta.

De specificaties voor de meest relevante eigenschappen voor geprinte Pt/Ag lagen zijn gegeven in tabel B.2.

Parameter	Specificatie
Laagdikte d (na sintering)	10-15 μm
Printresolutie	$\geq 125 \mu\text{m}$
Vierkantsweerstand R_{sq} (15 μm)	$< 4 \text{ m}\Omega_{sq}$

Tabel B.2: Specificaties voor de DuPont 5570 Pt/Ag zeefdrukpasta, geldend voor een enkel geprinte Pt/Ag laag (op 96% alumina substraat) [96].

Tijdens onze experimenten werden Pt/Ag lagen gezeefdrukt met een zeef met mesh count van 200 en een printsnelheid van 100 mm/s. Dit resulteerde in een laagdikte van ongeveer 11 μm . De vierkantsweerstand van de Pt/Ag contacten was steeds van de orde $6 \text{ m}\Omega_{\text{sq}}$ wat iets boven de specificaties ligt maar ruimschoots voldoende is voor onze toepassingen.

B.2.2 BaTiO₃ isolator

Tabel B.3 geeft een overzicht van de aanbevolen parameterinstellingen voor de BaTiO₃ pasta. De specificaties zijn gegeven in tabel B.4.

Parameter	Instelling
Zeefdrukken	dubbele 'wet pass'
Zeef: mesh count	200-325
Printsnelheid	? (niet gegeven)
Nivellering	5-10 min
Drogen	10-15 min, 150°C
Sinteren	60 min sintercyclus
Sintertemperatuur	850°C
Sinterduur	10 min
Aantal lagen	2-3
Dikte	45-50 μm

Tabel B.3: Parameterinstellingen voor de DuPont 5516 BaTiO₃ zeefdrukpasta.

Parameter	Specificatie
Permittiviteit ϵ_r (1 kHz, 25°C)	1500
Laagdikte d (na sintering)	45-50 μm
Verliesfactor $\text{tg}\delta$ (1 kHz, 25°C)	< 3%
Doorslagsweerstand E_{bd}	> 0.2 MV/cm
Isolatorqualiteitsfactor $Q = \epsilon_0 \epsilon_r E_{bd}$	> 26 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

Tabel B.4: Specificaties voor de DuPont 5516 BaTiO₃ zeefdrukpasta, voor een dubbel geprinte laag, geplaatst tussen Pt/Ag contacten en ingekapseld [97].

Zeefdrukken van de BaTiO₃ laag met een zeef met mesh count van 200 en een printsnelheid van 100 mm/s resulteerde in een laagdikte van 46-48 μm (2 lagen). Voor de diëlektrische eigenschappen van de laag wordt verwezen naar 6.2.

Bijlage C

Symbolen

C	capaciteit per OE [nF/cm ²]
C_b	capaciteit van de onderste isolator per OE [nF/cm ²]
C_e	totale capaciteit per OE [nF/cm ²]
C_i	totale isolatorcapaciteit per OE [nF/cm ²]
C_p	capaciteit van de fosforlaag per OE [nF/cm ²]
C_r	referentiecapaciteit [μ C/cm ²]
C_t	capaciteit van de topisolator per OE [nF/cm ²]
c	lichtsnelheid in vacuüm [m/s]
d	dikte [nm]
d_b	dikte van de onderste isolator [nm]
d_i	totale dikte van de isolatorlagen [nm]
n_H	dikte van het hoge-brekingsindex materiaal [nm]
d_{hkl}	afstand tussen twee vlakken in het kristalrooster [nm]
d_L	dikte van het lage-brekingsindex materiaal [nm]
d_p	dikte van de fosforlaag [nm]
d_t	dikte van de topisolator [nm]
E	elektrisch veld [MV/cm]

E_a	elektrisch veld aan het anodisch fosfor/isolator grensvlak [MV/cm]
E_{bd}	doorslagveld [MV/cm]
E_c	coërcitief veld [MV/cm]
E_d	elektrisch drempelveld voor tunneling [MV/cm]
E_g	verboden zone [eV]
E_k	elektrisch veld aan het kathodisch fosfor/isolator grensvlak [MV/cm]
E_p	(gemiddeld) elektrisch veld in de fosforlaag [MV/cm]
E_{ss}	elektrisch drempelveld voor tunneling in regime [MV/cm]
E_{trans}	elektrisch drempelveld voor tunneling in transiënt [MV/cm]
f	frequentie [Hz]
I	stroom per OE [mA/cm ²]
I_c	capacitieve stroom per OE [mA/cm ²]
I_e	uitwendige stroom per OE [mA/cm ²]
I_r	conductieve stroom per OE [mA/cm ²]
I_p	(gemiddelde) stroom in de fosforlaag per OE [mA/cm ²]
k	uitdovingscoëfficiënt
L	luminantie [cd/m ²]
N	complexe optische brekingsindex
n	optische brekingsindex
n_H	brekingsindex van het hoge-brekingsindex materiaal
n_L	brekingsindex van het lage-brekingsindex materiaal
P	vermogen [W]; polarisatie per OE [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
P_E	polarisatie ten gevolge van het elektrisch veld per OE [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
P_r	remanente polarisatie per OE [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
P_s	spontane polarisatie per OE [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
P_{sat}	saturatiepolarisatie per OE [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
Q	lading per OE [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]

Q_a	oppervlaktelading op het anodisch fosfor/isolator grensvlak per OE [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
Q_e	lading aanwezig op de externe contacten per OE [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
Q_k	oppervlaktelading op het kathodisch fosfor/isolator grensvlak per OE [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
Q_p	polarisatielading in de fosforlaag per OE [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
Q_r	ruimtelading aanwezig in de fosforlaag per OE [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
R	weerstand [Ω]; resistiviteit [$\Omega.\text{cm}$]
R_r	referentieweerstand [Ω]
R_p	parallelweerstand [Ω]
R_s	serieweerstand [Ω]
R_{sq}	vierkantsweerstand [Ω/cm^2]
S	oppervlakte [cm^2]
T	temperatuur [$^\circ\text{C}$]
t	tijd [s]
T_{curie}	curietemperatuur [$^\circ\text{C}$]
V	spanning [V]
V_{aan}	'aan'-spanning [V]
V_b	brugspanning [V]
V_e	uitwendig aangelegde spanning [V]
V_I	spanningssignaal evenredig met de stroom [V]
V_M	modulatiespanning [V]
V_Q	spanningssignaal evenredig met de lading [V]
V_S	selectiespanning [V]
V_{uit}	'uit'-spanning [V]
v	lichtsnelheid in een materiaal [m/s]
x	positie volgens de x -richting [nm]
Z_r	referentie-element [Ω of $\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
α	spanningsdeelfactor; absorptiecoëfficiënt
δ	hoek [graden]

ϵ_0	permittiviteit in vacuüm: $8.8545187817 \times 10^{-12}$ [F/m ²]
ϵ_b	relatieve permittiviteit van de onderste isolator
ϵ_i	relatieve permittiviteit van de isolatorlagen
ϵ_p	relatieve permittiviteit van de fosforlaag
ϵ_r	relatieve permittiviteit
ϵ_t	relatieve permittiviteit van de topisolator
ϕ	fasehoek [graden]
η_{exc}	excitatie-efficiëntie
η_{max}	maximale efficiëntie
η_{str}	stralingsefficiëntie
η_{tot}	elektro-optische efficiëntie
η_{uit}	uitkoppelingsefficiëntie
λ	golflengte [nm]
λ_r	resonantiegolflengte [nm]
θ	hoek [graden]
ρ	ruimteladingsdichtheid in de fosforlaag [$\mu\text{C}/\text{cm}^3$]
τ_r	stralende vervaltijdsconstante [ms]
τ_{nr}	niet-stralende vervaltijdsconstante [ms]

Bijlage D

Acronymen

AC	wisselstroom ('alternating current')
AFM	atomaire-krachtmicroscopie ('atomic force microscopy')
ALCVD	atoomlaag-chemische opdamning ('atomic layer chemical vapor deposition')
ALD	atoomlaag depositie ('atomic layer deposition')
ALE	atoomlaag epitaxie ('atomic layer epitaxy')
CIP	koud isostatisch samendrukken ('cold isostatic pressing')
CRT	kathodestraalbuis ('cathode ray tube')
CVD	chemische opdamning ('chemical vapor deposition')
DC	gelijkstroom ('direct current')
EL	elektroluminescent ('electroluminescent')
ELD	inorganisch elektroluminescent beeldscherm ('inorganic electroluminescent display')
FED	veldemissiebeeldscherm ('field-emission display')
GR	groeisnelheid ('growth rate')
HD	hoge dosering
KTV	korte-termijnveroudering
LCD	vloeibaar-kristalbeeldscherm ('liquid crystal display')

LD	lage dosering
LE	inlaatzijde ('leading edge')
LPALe	vloeibare-fase atoomlaag epitaxie ('liquid phase atomic layer epitaxy')
LTV	lange-termijnveroudering
MBE	moleculaire-straal epitaxie ('molecular beam epitaxy')
MOCVD	metallorganische chemische opdamping ('metalorganic chemical vapor deposition')
MOMBE	metallorganische moleculaire-straal epitaxie ('metalorganic molecular beam epitaxy')
MOVPE	metallorganische dampfase depositie ('metalorganic vapor phase deposition')
OE	oppervlakte-eenheid
OELD	organisch elektroluminescent beeldscherm ('organic electroluminescent display')
OM	organometallic ('organometallic')
PDP	plasmabeeldscherm ('plasma display panel')
PECVD	plasma-versterkte chemische opdamping ('plasma enhanced chemical vapor deposition')
PEL	poeder elektroluminescent ('powder electroluminescent')
PL	fotoluminescent ('photoluminescent')
RF	radiofrequent ('radio-frequent')
RGB	rood/groen/blauw ('red/green/blue')
SEM	scanning-elektronmicroscopie ('scanning electron microscopy')
SILAR	opeenvolgende ionische-laag adsorptie en reactie ('successive ionic layer adsorption and reaction')
TDEL	hybride elektroluminescent ('thick-dielectric electroluminescent')
TE	uitlaatzijde ('trailing edge')
TFEL	dunne-film elektroluminescent ('thin-film electroluminescent')

VFD	vacuümfluorescent beeldscherm ('vacuum-fluorescent display')
XRD	x-stralendiffractie ('x-ray diffraction')

Bibliografie

- [1] G. Destriau, "Recherches sur les scintillations des sulfures de zinc aux rayons α ", *Journal de Chimie et de Physico-Chimie Biologiques*, vol. 33, pp. 587-625, 1936.
- [2] B. Soenen, "Karakterisatie en fysische verklaring van het verouderingsgedrag van elektroluminescente dunne films", *Doctoraats thesis* (Universiteit Gent), 1999.
- [3] Y.A. Ono, "Materials for full-color electroluminescent displays", *Annual Review of Materials Science*, vol. 27, pp. 283-303, 1997.
- [4] S. Tanaka, H. Yoshiyama, Y. Mikami, J. Nishiura, S. Ohshio, H. Kobayashi, "Excitation mechanism in red CaS:Eu and blue SrS:Ce,K thin film electroluminescent devices", in *Conference Record of the 6th International Display Conference*, Tokyo (Japan), 1986, pp. 242-245.
- [5] E. Soininen, M. Leppänen, R. Törnqvist, J. Viljanen, in *Proceedings of the 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, Beijing (China), October 1994, pp. 97-109.
- [6] G. Härkönen, M. Leppänen, E. Soininen, R. Törnqvist, J. Viljanen, "Multicolour thin film electroluminescent displays: a new application of rare earth metals", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 225, pp. 552-554, 1995.
- [7] A.N. Krasnov, "Alternating-current thin-film electroluminescent devices: effect of fabrication conditions on aging and failure defect formation", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 37, pp. 123-167, 1998.
- [8] C. King, "History of TFEL technology at Planar Systems", in *Proceedings of the 11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, Gent (Belgium), September 2002, pp. 5-10.

- [9] M. Katayama, "EL displays for automotive applications", in *Proceedings of the 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, Hamamatsu (Japan), December 2000, pp. 17-22.
- [10] X. Wu, "Recent development in hybrid electroluminescent devices", in *Proceedings of the 11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, Gent (Belgium), September 2002, pp. 293-298.
- [11] N. Miura, M. Kawanishi, H. Matsumoto and R. Nakano, "High-luminance blue-emitting BaAl₂S₄:Eu thin-film electroluminescent devices", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. 11, pp. L1291-1292, 1999.
- [12] K. Neyts, "Elektrische meting en simulatie van op zinksulfide gebaseerde dunne film elektroluminescente cellen", *Doctoraats-thesis* (Universiteit Gent), 1992.
- [13] J. Van den Bossche, "Studie van de efficiëntie van op ZnS gebaseerde elektroluminescente dunne film structuren", *Doctoraats-thesis* (Universiteit Gent), 1995.
- [14] D. Corlatan, "Onderzoek van het ladingstransport en de efficiëntie van activatorexcitatie in dunne film elektroluminescente cellen", *Doctoraats-thesis* (Universiteit Gent), 1996.
- [15] M. Ylilammi and T. Ranta-aho, "Optical determination of the film thickness in multilayer thin film structures", *Thin Solid Films*, vol. 232, pp. 56-62, 1993.
- [16] H.A. Macleod, *Thin-film optical filters*, Institute of Physics (Bristol), 2001.
- [17] W.E. Howard, O. Sahni, and P.M. Alt, "A simple model for the hysteretic behavior of ZnS:Mn thin film electroluminescent devices", *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 1, pp. 639-647, 1982.
- [18] K.A. Neyts, D. Corlatan, P. De Visschere, and J. Van den Bossche, "Observation and simulation of space-charge effects and hysteresis in ZnS:Mn ac thin-film electroluminescent devices", *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 10, pp. 5339-5346, 1994.

-
- [19] K.A. Neyts and P. De Visschere, "How to measure and interpret the conduction current in ac thin-film electroluminescent devices", *Solid-State Electronics*, vol. 35, no. 7, pp. 933-936, 1992.
- [20] P.D. Rack, P.H. Holloway, "The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays", *Materials Science and Engineering*, vol. R21, pp. 171-219, 1998.
- [21] B. Soenen, K. Neyts, G. Stuyven, P. De Visschere, "Experimental Determination of the space charge in ACTFEL devices," *SID International Symposium Digest*, Anaheim (California), May 1998, pp. 655-658.
- [22] K. Neyts and P. De Visschere, "High and low field charge transfer processes in thin film electroluminescent devices", in *Inorganic and Organic Electroluminescence / EL 96 Berlin*, Wissenschaft und Technik Verlag (Berlin), pp. 29-32, 1996.
- [23] G. Stuyven, K. Neyts, P. De Visschere, and D. Ovaere, "Observation of charge mobility in ZnS:Mn TFEL devices using triangular waveform driving with constant slope", in *Proceedings of the 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, Hamamatsu (Japan), December 2000, pp. 77-80.
- [24] D. Ovaere, "Perturbatiemeting en analyse van elektroluminescente karakteristieken met behulp van LabVIEW", *Afstudeerwerk* (Universiteit Gent), 2000.
- [25] P. De Visschere and K. Neyts, "Concentration quenching and luminescent decay in AC thin-film ZnS:Mn electroluminescent devices", *Journal of Luminescence*, vol. 52, pp. 313-323, 1992.
- [26] P. De Visschere, K. Neyts, D. Corlatan, J. Van den Bossche, C. Barthou, P. Benalloul, J. Benoit, "Analysis of the luminescent decay of ZnS:Mn electroluminescent thin films", *Journal of Luminescence*, vol. 65, pp. 211-219, 1995.
- [27] G. Stuyven, A. Kitai, P. De Visschere, K. Neyts, "Characterization of the electro-optical behavior of $Zn_2Si_{0.5}Ge_{0.5}O_4:Mn$ thin-film electroluminescent devices", aanvaard voor publicatie in *Journal of Applied Physics*.

- [28] T. Suntola, "Atomic layer epitaxy", in *Handbook of Crystal Growth*, vol. 3, Elsevier Science (Amsterdam), pp. 601-663, 1994.
- [29] T. Suntola and J. Antson, "Method for producing compound thin films", *US Patent 4,058,430*, 1977.
- [30] L. Niinistö, "Advanced thin films for electronics and optoelectronics by atomic layer epitaxy", in *Proceedings of the International Semiconductor Conference (CAS)*, vol. 1, Sinaia (Roemenië), October 2000, pp. 33-42.
- [31] Brian W. Sanders, "Atomic layer epitaxy of phosphor thin films", in *Solid State Luminescence: Theory, materials and devices*, Chapman & Hall (Londen), pp. 293-312, 1993.
- [32] J. Hyvärinen, M. Sonninen and R. Törnqvist, "Mass-spectrometry study of ZnS atomic layer epitaxy process", *Journal of Crystal Growth*, vol. 86, no. 1-4 (1988) pp. 695-699, 1988.
- [33] L. Niinistö, M. Leskelä, "Atomic layer epitaxy in the growth of complex thin film structures for electroluminescent applications", *Applied Surface Science*, vol. 82/83, pp. 454-459, 1994.
- [34] L. Niinistö, M. Ritala, M. Leskelä, "Synthesis of oxide thin films and overlayers by atomic layer epitaxy for advanced applications", *Materials Science and Engineering*, B41, pp. 23-29, 1996.
- [35] M. Ritala, "Advanced ALE processes of amorphous and polycrystalline films", *Applied Surface Science*, vol. 112, pp. 223-230, 1997.
- [36] K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, J. Jokinen, "Atomic layer epitaxy growth of aluminum oxide thin films from a novel $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ precursor and H_2O ", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 15, no. 4, pp. 2214-2218, 1997.
- [37] M. Leskelä and M. Ritala, "Atomic layer epitaxy in deposition of various oxide and nitride thin films", *Journal de Physique IV*, vol. 5, pp. 937-951, 1995.
- [38] J. Aarik, A. Aidla, K. Kukli, T. Uustare, "Deposition and etching of tantalum oxide-films in atomic layer epitaxy process", *Journal of Crystal Growth*, vol. 144, no. 1-2, pp. 116-119, 1994.

-
- [39] M. Ritala, M. Juppo, K. Kukli, A. Rahtu and M. Leskelä, "In situ characterization of atomic layer deposition processes by a mass spectrometer", *Journal de Physique IV*, vol. 9, pp. 1021-1028, 1999.
- [40] J. Skarp, "Combination film, in particular for thin film electro-luminescent structures", *US Patent 4,486,487*, 1984.
- [41] "Atomic-Layer Chemical Vapour Deposition: surface-controlled thin film production", *European Semiconductor*, April 1999.
- [42] Intel Corporation, "New transistors for 2005 and beyond", <http://www.intel.com/>, 2001.
- [43] D. Riihelä, M. Ritala, R. Matero, M. Leskelä, "Introducing atomic layer epitaxy for the deposition of optical thin films", *Thin Solid Films*, vol. 289, pp. 250-255, 1996.
- [44] S.M. George, O. Sneh, A.C. Dillon, M.L. Wise, A.W. Ott, L.A. Okada, J.D. Way, "Atomic layer controlled deposition of SiO₂ and Al₂O₃ using ABAB... binary reaction sequence chemistry", *Applied Surface Science*, vol. 82/83, pp. 460-467, 1994.
- [45] E-L. Lakomaa, A. Root, T. Suntola, "Surface reactions in Al₂O₃ growth from trimethylaluminium and water by atomic layer epitaxy", *Applied Surface Science*, vol. 107, pp. 107-115, 1996.
- [46] V. Lujala, J. Skarp, M. Tammenmaa, T. Suntola, "Atomic layer epitaxy growth of doped zinc oxide thin films from organometals", *Applied Surface Science*, vol. 82/83, pp. 34-40, 1994.
- [47] E.B. Yousfi, T. Asikainen, V. Pietu, P. Cowache, M. Powalla, D. Lincot, "Cadmium-free buffer layers deposited by atomic layer epitaxy for copper indium diselenide solar cells", *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 183-186, 2000.
- [48] T. Suntola, A.J. Pakkala, S.G. Lindfors, "Apparatus for performing growth of compound thin films", *US Patent 4,389,973*, 1983.
- [49] T. Suntola, A.J. Pakkala, S.G. Lindfors, "Method for performing growth of compound thin films", *US Patent 4,413,022*, 1983.
- [50] ALCVD Reactor, Model F-120 *Operation Manual* (ASM Microchemistry Ltd., Finland).

-
- [51] M. Ylilammi, "Mass transport in atomic layer deposition carrier gas reactors", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, no. 7, pp. 2474-2479, 1995.
- [52] M. Juppo, A. Rahtu, M. Ritala and M. Leskelä, "In situ mass spectrometry study on surface reactions in atomic layer deposition of Al₂O₃ thin films from trimethylaluminum and water", *Langmuir*, vol. 16, no. 8, pp. 4034-4039, 2000.
- [53] G.S. Higashi and C.G. Fleming, "Sequential surface chemical-reaction limited growth of high-quality Al₂O₃ dielectrics", *Applied Physics Letters*, vol. 55, no. 19, pp. 1963-1965, 1989.
- [54] R. Matero, A. Rahtu, M. Ritala, M. Leskelä, T. Sajavaara, "Effect of water dose on the atomic layer deposition rate of oxide thin films", *Thin Solid Films*, vol. 368, pp. 1-7, 2000.
- [55] V.P. Tanninen, M. Oikkonen, T.O. Tuomi, "X-ray-diffraction study of thin electroluminescent ZnS films grown by atomic layer epitaxy", *Physica Status Solidi A*, vol. 67, no. 2, pp. 573-583, 1981.
- [56] V.P. Tanninen, M. Oikkonen, T. Tuomi, "Comparative study of the crystal phase, crystallite size and microstrain in electroluminescent ZnS:Mn films grown by atomic layer epitaxy and electron-beam evaporation", *Thin Solid Films*, vol. 109, no. 3, pp. 283-291, 1983.
- [57] R. Törnqvist, S. Körpela, "On the aging of ZnS:Mn electroluminescent thin films grown by the atomic layer epitaxy technique", *Journal of Crystal Growth*, vol. 59, no. 1-2, pp. 395-398, 1982.
- [58] M. Leskelä, "Electroluminescent materials grown by atomic layer epitaxy", in *Electroluminescence, Proceedings of the 4th International Workshop on Electroluminescence, Tottori (Japan), October 1988*, Springer (Heidelberg), pp. 204-209, 1989.
- [59] B. Soenen, J. Ihanus, G. Stuyven, P. De Visschere, M. Ritala, M. Leskelä, "Aging of electroluminescent devices based on ZnS deposited with atomic layer epitaxy from various precursors", *Journal of the SID*, supp. 1, pp. 33-38, 2000.

-
- [60] E. Soininen, G. Härkönen, and K. Vasama, "A novel atomic layer epitaxy ZnS:Mn process for improved electroluminescent display performance", in *Proceedings of the 3rd International Phosphor Conference*, Huntington Beach (California), November 1997, pp. 105-108.
- [61] A. Yoshikawa, T. Okamoto, H. Yasuda, S. Yamaga and H. Kasai, ""MBE-like" and "CVD-like" atomic layer epitaxy of ZnSe in MOMBE system", *Journal of Crystal Growth*, vol. 101, no. 1-4, pp. 86-90, 1990.
- [62] Y.H. Wu, T. Toyoda, Y. Kawakami, S. Fujita and S. Fujita, "Atomic layer epitaxy of ZnS on GaAs substrates by metalorganic molecular beam epitaxy", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 29, no. 5, pp. L727-L730, 1990.
- [63] N. Shibata and A. Katsui, "Monolayer epitaxy of ZnSe on GaAs substrates by alternating adsorption of diethylzinc and hydrogen selenide", *Journal of Crystal Growth*, vol. 101, no. 1-4, pp. 91-95, 1990.
- [64] I. Bhat, S. Akram, "Atomic layer epitaxial growth studies of ZnSe using dimethylzinc and hydrogen selenide", *Journal of Crystal Growth*, vol. 138, no. 1-4, pp. 127-130, 1994.
- [65] M. Shiiki, M. Migita, O. Kanehisa, and H. Yamamoto, "Efficient ZnS:Mn electroluminescent films grown by metal organic chemical vapor deposition", in *Electroluminescence, Proceedings of the 4th International Workshop on Electroluminescence, Tottori (Japan), October 1988*, Springer (Heidelberg), pp. 224-227, 1989.
- [66] C.H. Liu, M. Yokoyama, Y.K. Su, N.C. Lee, "Self-limiting growth of ZnS on Si substrates at a growth rate of 0.7 monolayers per operating cycle by atomic layer epitaxy using MOCVD", *Journal of the SID*, vol. 5, no. 2, pp. 99-102, 1997.
- [67] A. Hunter, A.H. Kitai, "A novel atmospheric-pressure technique for the deposition of ZnS by atomic layer epitaxy using dimethylzinc", *Journal of Crystal Growth*, vol. 91, no. 1-2, pp. 111-118, 1988.

- [68] G. Stuyven, P. De Visschere, A. Hikavy, K. Neyts, "Atomic layer deposition of ZnS thin films based on diethyl zinc and hydrogen sulfide", *Journal of Crystal Growth*, vol. 234, pp. 690-698, 2002.
- [69] Corning C1737, *Material Information Data Sheet* (Corning, USA), 1999.
- [70] T. Suntola, "Atomic layer epitaxy", *Thin Solid Films*, vol. 216, no. 1, pp. 84-89, 1992.
- [71] D.S. Ginley and C. Bright, "Transparent conducting oxides", *MRS Bulletin*, August 2000.
- [72] B.G. Lewis and D.C. Paine, "Applications and processing of transparent conducting oxides", *MRS Bulletin*, August 2000.
- [73] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, "Transparent conductors – a status review", *Thin Solid Films*, vol. 102, no. 1, pp. 1-46, 1983.
- [74] R.G. Gordon, "Criteria for choosing transparent conductors", *MRS Bulletin*, August 2000.
- [75] L. Stolt, J. Hedström, J. Skarp, "CIS solar cells with ZnO windows deposited by ALE", in *Conference record of the IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, vol. 1, Hawaii, December 1994, pp. 250-253.
- [76] V. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardeniers, and I.W. Boyd, "Characteristics of high quality ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition", *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 23, pp. 2963-2965, 1994.
- [77] T. Asikainen, M. Ritala and M. Leskelä, "Growth of indium-tin oxide thin films by atomic layer epitaxy", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, no. 10, pp. 3538-3541, 1995.
- [78] M. Ritala, T. Asikainen, M. Leskelä, "Enhanced growth rate in atomic layer epitaxy of indium oxide and indium-tin oxide thin films", *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 1, no. 3, pp. 156-157, 1998.
- [79] J. Mouchart, J. Begel and E. Duda, "Modified MacNeille cube polarizer for a wide angular field", *Applied Optics*, vol. 28, no. 14, pp. 2847-2853, 1989.

-
- [80] E.L. Soininen, G. Härkönen, M. Lahonen, R. Törnqvist, J. Viljanen, "Method of growing a ZnS:Mn phosphor layer for use in thin-film electroluminescent components", *US Patent 6,113,977*, 2000.
- [81] R.H. Mauch, R. Menner, H.W. Schock, "Comparison of ZnS:Mn AC TFEL devices prepared by manganese diffusion and coevaporation", *Journal of Crystal Growth*, vol. 86, no. 1-4, pp. 885-889, 1988.
- [82] R. Törnqvist and S. Korpela, "On the aging of ZnS:Mn electroluminescent thin films grown by the atomic layer epitaxy technique", *Journal of Crystal Growth*, vol. 59, pp. 395-398, 1982.
- [83] A. Abu-Dayah and J.F. Wager, "Aging studies of atomic layer epitaxy ZnS:Mn alternating-current thin-film electroluminescent devices", *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 7, pp. 3593-3598, 1994.
- [84] Y.F. Kononets, R. Törnqvist and N.A. Vlasenko, "On physical model of aging of atomic layer epitaxy ZnS:Mn AC TFEL devices", in *Inorganic and Organic Electroluminescence / EL 96 Berlin*, Wissenschaft und Technik Verlag (Berlin), pp. 259-262, 1996.
- [85] G. Stuyven, P. De Visschere, K. Neyts, A. Hikavy, "Thermal annealing of ZnS:Mn TFEL devices fabricated with an organometallic precursor-based ALD process", in *Proceedings of the 11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, Gent (Belgium), September 2002, pp. 359-362.
- [86] S.K. Tiku, and G.C. Smith, "Choice of dielectrics for TFEL displays", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 31, no. 1, pp. 105-108, 1984.
- [87] S.K. Tiku, and S.H. Rustomi, "Dielectrics for bright EL displays", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 36, no. 9, pp. 1947-1952, 1989.
- [88] A.N. Krasnov, "Selection of dielectrics for alternating-current thin-film electroluminescent device", *Thin Solid Films*, vol. 347, pp. 1-13, 1999.

- [89] T. Minami, T. Miyata, K. Kitamura, H. Nanto, and S. Takata, "Low voltage driven electroluminescent devices with manganese-doped zinc sulfide thin film emitting layer grown on insulating ceramics by metal organic chemical vapor deposition", in *Electroluminescence, Proceedings of the 4th International Workshop on Electroluminescence, Tottori (Japan), October 1988*, Springer (Heidelberg), pp. 306-309, 1989.
- [90] J. Virginia, "iFire's development path to large inexpensive FPDs for television", *Information Display*, vol. 17, no. 5-6, 2001.
- [91] H. Fukada, D. Sakurai, N. Tokuda, K. Ohmi, S. Tanaka, H. Kobayashi and M. Takahashi, "Effect of thermally decomposed H₂S supply on electroluminescent characteristics of hybrid devices having thick BaTiO₃ dielectric and thin SrS:Ce phosphor films", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. 4A, pp. 2150-2154, 2002.
- [92] J. Heikenfeld, A.J. Steckl, "Electroluminescent devices using a high-temperature stable GaN-based phosphor and thick-film dielectric layer", *IEEE Transactions on electron devices*, vol. 49, no. 4, pp. 557-563, 2002.
- [93] X. Wu, "Hybrid EL displays", in *Inorganic and Organic Electroluminescence / EL 96 Berlin*, Wissenschaft und Technik Verlag (Berlin), pp. 285-289, 1996.
- [94] X. Wu, J.A.R. Stiles, K.K. Foo, P. Bailey, "Method of forming a dielectric layer in an electroluminescent laminate", *US Patent 5,756,147*, 1998.
- [95] D.E. Carkner, D.J. Seale, G. Liu, G.A. Kupsky, X. Wu, D.R. Lovell, M.R. Westcott, D. Doxsee, "Electroluminescent laminate with patterned phosphor structure and thick film dielectric with improved dielectric properties", *World Patent WO0070917*, 2000.
- [96] DuPont, "5570 platinum silver conductor", *Product data sheet*, 1997.
- [97] DuPont, "5516 K1500 capacitor dielectric composition", *Product data sheet*, 1997.

-
- [98] M.E. Lines and A.M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Oxford University Press, 1977.
- [99] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, John Wiley & Sons Inc., 1976.
- [100] A. Safari, R.K. Panda, and V.F. Janas, "Ferroelectricity: materials, characteristics and applications", *Key Engineering Materials*, vol. 122, pp. 35-69, 1996.
- [101] S.-F. Wang, T.C.K. Yang, Y.-R. Wang, Y. Kuromitsu, "Effect of glass composition on the densification and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics", *Ceramics International*, vol. 27, pp. 157-162, 2001.
- [102] A.C. Caballero, M. Villegas, J.F. Fernández, M. Viviani, M.T. Buscaglia, M. Leoni, "Effect of humidity on the electrical response of porous BaTiO₃ ceramics", *Journal of Materials Science Letters*, vol. 18, pp. 1297-1299, 1999.
- [103] H. Kumazawa, K. Masuda, "Fabrication of barium titanate thin films with a high dielectric constant by a sol-gel technique", *Thin Solid Films*, vol. 353, pp. 144-148, 1999.
- [104] X. Wu, persoonlijke communicatie.
- [105] X. Wu, P. Bailey, D.E. Carkner, D.D. Doxsee, K. Foo, S.L. Sladen, W.M. Smy and R.J.H. Williamson, "Hybrid electroluminescent devices incorporating thick and thin film technologies", in *Proceedings of the 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, Beijing (China), October 1994, pp. 232-237.
- [106] X. Wu, "Full color inorganic EL iFire™ displays", in *Proceedings of the 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, Hamamatsu (Japan), December 2000, pp. 3-7.
- [107] M.D. Bhise, B. Sanders, N. Dalacu, A.H. Kitai, "Coverage of rough substrates by ZnS using vacuum evaporation and atomic layer epitaxy", *Journal of Materials Science*, vol. 24, pp. 3164-3168, 1989.

- [108] K. Okamoto, M. Wakitami, S. Sato, S. Miura, S. Andoh, and S. Umeda, in *SID International Symposium Digest*, Los Angeles (California), May 1983, pp. 16-17.
- [109] K. Neyts, P. De Visschere, B. Soenen, and G. Stuyven, "Electrical modeling of interface roughness in thin film electroluminescent devices", *IEEE Transactions on electron devices*, vol. 47, no. 2, pp. 318-325, 2000.
- [110] J.G. Rascon and V.P. Singh, J.C. McClure, F.S. Pool, D.C. Morton, "An atomic force microscopy investigation of surface roughness and device performance in ZnS:Mn ACTFEL devices", in *Inorganic and Organic Electroluminescence / EL 96 Berlin*, Wissenschaft und Technik Verlag (Berlin), pp. 153-156, 1996.
- [111] Y.-S. Kim et al., "An improved understanding of the relationship between interface roughness of ZnS:Pr,Ce phosphor - Ta₂O₅ insulating film and electrical characteristics of TFEL devices", in *SID International Symposium Digest*, Anaheim (California), May 1998, pp. 659-662.
- [112] J. Heikenfeld, persoonlijke communicatie.
- [113] K. Maki, N. Soyama, S. Mori and K. Ogi, "Evaluation of Pb(Zr,Ti)O₃ films derived from propylene-glycol-based sol-gel solutions", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. 9B, pp. 5421-5425, 2000.
- [114] L.C. Klein, "Processing of nanostructured sol-gel materials", in *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*, Institute of Physics Publishing (Bristol), pp. 147-164, 1996.
- [115] T. Minami, T. Miyata, Y. Sakagami, "TFEL devices using oxide thin films without vacuum process", *Surface and Coatings Technology*, vol. 108-109, pp. 594-598, 1998.
- [116] B. Lee, J. Zhang, "Preparation, structure evolution and dielectric properties of BaTiO₃ thin films and powders by an aqueous sol-gel process", *Thin Solid Films*, vol. 388, pp. 107-113, 2001.
- [117] Y.L. Tu and S.J. Milne, "Processing and characterization of Pb(Zr,Ti)O₃ films, up to 10 mm thick, produced from a diol sol-

- gel route", *Journal of Materials Research*, vol. 11, no. 10, pp. 2556-2564, 1996.
- [118] Y.J. Song, Y. Zhu, and S.B. Desu, "Low temperature fabrication and properties of sol-gel derived (111) oriented $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ thin films", *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 21, pp. 2686-2688, 1998.
- [119] C. Göbbert, G. Gasparro, T. Schuler, T. Krajewski, M.A. Aegerter, "Influence of the layer morphology on the electrical properties of sol-gel transparent conducting oxide coatings", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 19, no. 1-3, pp. 435-439, 2000.
- [120] S.R. Ramanan, "Dip coated ITO thin films through sol-gel process using metal salts", *Thin Solid Films*, vol. 389, pp. 207-212, 2001.
- [121] A.H. Kitai, K.A. Cook, X. Deng, D.V. Stevanovic, Z. Jiang, S. Li, N. Peng, and B.F. Collier, "High performance dielectric layer for thin film oxide phosphor electroluminescent devices", in *SID International Symposium Digest*, Boston (Massachusetts), May 2002, pp. 380-383.
- [122] T. Xiao, A.H. Kitai, G. Liu, A. Nakua, J. Barbier, "Thin film electroluminescence in highly anisotropic oxide materials", *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 25, pp. 3356-3358, 1998.
- [123] P.J. Holmes and R.G. Loasby, *Handbook of thick film technology*, Electrochemical Publications Ltd., 1976.
- [124] M. L. Topfer, *Thick-film microelectronics*, Litton Educational Publishing Inc., 1971.
- [125] Semi-automatic screen printer E1TM User's Manual (Ekra, Germany).
- [126] DuPont, "Process guide – firing", *Technical Guide EUT 7.4*.