

Лекция 1

Основни принципи на електролуминесценцията. ЕЛ като физичен процес
Електролуминесценцията на твърдите тела била открита през 1923 г. от О. В. Лосев при изучаване на кристалните детектори от силициев карбид, но интензивните изследвания на това явление са започнали от 50-те години на ХХ век.

Електролуминесценцията е тази луминесценция, при която светещото тяло черпи енергия от електрическото поле. Тя не трябва да се отъждествява с катодолуминесценцията, която е широко разпространена в електродолъчевите тръби и електроннолъчевите преобразуватели, където луминофора получава енергия от ускорените в електрическото поле електрони, а не непосредствено от самото поле.

Светенето при електровъзбуждане възниква обикновено по рекомбинационни или нерекомбинационни пътища, както и при фотовъзбуждане. Разликата се състои главно в това по какъв начин тялото поглъща енергия, а не в това как то превръща енергията в светлина.

Така при рекомбинационния начин на светене разделяне на положителен и отрицателен заряд във времето на възбуждане настъпва не под действие на падащата светлина (фотолуминесценция) или под действие на бързите електрони (катодолуминесценция), а поради приложеното към луминофора електрическо поле. Както ще бъде показано по-нататък това ще доведе до редица особености в електролуминесценцията, по-конкретно към нелинейностите на много свойства на електролуминофорите. Например, яркостта на електролуминесценцията често зависи експоненциално от напрежението, докато яркостта на катодолуминесценцията е приблизително пропорционално на напрежението.

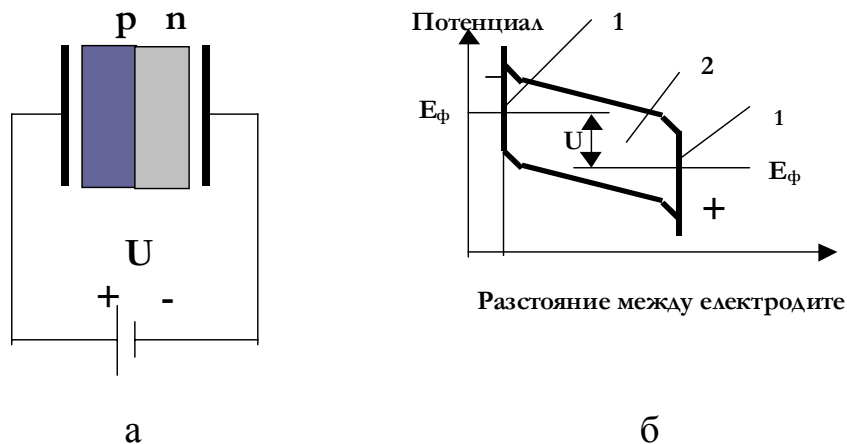
Нелинейни са също и електрическите свойства на електролуминофорите. Това налага тези нелинейни характеристики да се имат предвид при свързване на електрическите вериги, в които участват електролуминесцентните дисплеи. Електрическите свойства на луминофорите определят всички свободни носители на заряд, независимо от това дали участват или не в електролуминесценцията. За това при разглеждане механизма на електролуминесценцията се налагат да се отчитат не само процесите, водещи към възбуждане или йонизация на централите на луминесценция, но и на други процеси, свързани с поглъщане на енергия и създаващи в луминофора свободни носители.

Различават се два вида електролуминесценция: инжекционна – възникваща на р-п-преход, който е включен в права посока, и предпробивна, възникваща в силни електрични полета близки до тези, при които възниква електрически пробив. Предпробивната електролуминесценция се наблюдава в прахообразни ZnS електролуминофори, поставени в диелектрик между електроди в силно променливо електрическо поле. В днешно време този вид електролуминесценция намира най-широко приложение в значителен брой електролуминесцентни прибори. Предпробивната електролуминесценция на ZnS луминофор под действие на променливо електрическо поле за първи път е била открита през 1936 г. от Георг Дестрио, затова още я наричат ефект на Дестрио.

Тъй като се изяснява, че при възбуждане на електролуминесценция по метода на Дестрио кристалите на електролуминофора не трябва да се разглеждат като изолирани, защото голяма роля играе протичането на тока от единия кристал в другия. От тук следва, че е възможна също и предпробивна електролуминесценция на кристалите, имащи контакт с електродите, например ако към р-п-прехода е приложено достатъчно голямо напрежение в обратна посока. Затова понятието предпробивна електролуминесценция е по-обширно от ефекта на Дестрио.

За да се изясни електролуминесценцията в твърдо тяло е уместно да се изучи механизмът на двойната инжекция. За целта нека разгледаме слой от полупроводников материал, разположен между два метални електрода с разлика в потенциалите U (фиг.1).

Най-общо казано двойната инжекция е взаимодействие между два противоположни токови носители, които могат да участват в режим на ток на ограничените пространствени заряди. Съответно, нивото на Ферми ще бъде отместено на разстояние, зависещо от напрежението U . Електроните, емитирани от метала ще се преместят в слоя,



Фиг.1

а – двуслойна $p - n$ структура на полупроводник; б – енергетическа диаграма на полупроводника 2, разположен между двата метални електрода 1

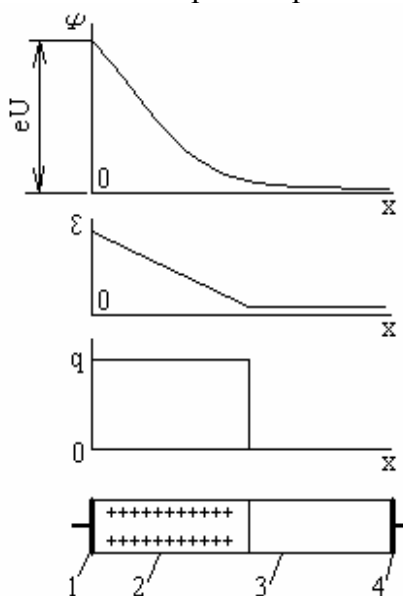
металния електрод. Токът, протичащ при такива условия, се нарича ток на ограничения пространствен заряд и е аналогичен на тока, емитиран от катод във вакуумните прибори при отсъствие на режим на насищане. В този случай, ако от десния електрод се емитират дупки, то при определено ниво на напрежението на електродите, потокът от електрони ще понижи потенциалната бариера за дупките в дясната част на полупроводника, а потокът от дупки със своя обменен заряд ще намали бариерата за електроните в лявата част на полупроводника. В резултат на това възниква лавинообразен процес, благодарение на който, ако полупроводникът е изработен от подходящ материал (ZnS) и ако са внесени подходящи примеси (Cu, Mn, Al), може да се излъчи светлина с различен цвят. Именно този процес е известен като електролуминесценция в твърдо тяло.

2. Физични процеси и механизми на предпробивната електролуминесценция

• Разпределение на полето в кристала

За възникване на електролуминесценция е достатъчно силно електрическо поле, съществуващо в неголям обем на кристала. Колкото луминофорният кристал има по-голяма забранена зона, толкова и съпротивлението е по-голямо. Затова останалият обем от кристала служи за баластно съпротивление, което не позволява да се развие пробив, способен да разруши електролуминесцентния кристал. В същото време с нарастване на това съпротивление се получава пад на по-голямата част от приложеното напрежение. Затова на практика то се стреми да работи колкото може по-малко, както се казва за "балансиране на границата на пробива". Концентрацията на електрическото поле в неголяма част от кристала произлиза в резултат от възникващия пространствен заряд, който е съсредоточен на йонизираните донори, ако е положителен или на акцепторите ако е отрицателен. На фиг.2 е изобразено разпределението на заряда, полето и потенциала в кристала. Както се вижда в областта на пространствения заряд полето е неголямо и потенциалът спада според това колко пъти е проникнал навътре в кристала (ако заряда е разпределен с постоянна плътност, то това спадане става по линеен закон). В областта на пространствения заряд полето е много пъти по-малко, но никога не е нула. То се определя от тока, протичащ в кристала и неговото съпротивление.

Ако в областта на силното поле попадне електрон (например проникващ от електрода или освободен по тунелен път от някакво дълбоко ниво), то може да придобие в това поле такава енергия, че да е способен да йонизира центрове на луминесценция или



Фиг. 2

Разпределение на електрическото поле: 1 – катод; 2 – област на пространствения заряд; 3 – останалата част от кристала; 4 – анод; x – разстояние от катода; ρ – плътност на пространствения заряд; ε – интензитет на електрическото поле; ψ – потенциална енергия на електроните в полето; U – приложено напрежение; e – заряд на електрона

дори кристалната решетка (фиг.3). В силното поле е възможна също тунелна йонизация на центрове на луминесценцията и на решетката (ефект на Зинер).

Лекция 2

Видове електролюминофори. Условия за възбуждане на ЕЛ в тях

В таблици 1 и 2 са представени електролюминофори, произведени от две фирми – руска и немска.

Таблица 1.

Вид на електролюминофори, произведен в НПО "Люминофор", Ставропол, Русия

Тип	Цвят	Химически състав	Максимум на емисията, nm	Размер на зърната, μm
э 455	син	ZnS:Cu	455	10-25
э 515	зелен	ZnS:Cu,Al	515	10-25
э 575	жълт	ZnS,Se:Cu,Al	575	10-25
э 650	оранжев	(Zn,Cd)(S,Se):Cu,Ga	650	10-25
э 670	червен	(Zn,Cd)(S,Se):Cu,Ga	670	10-25

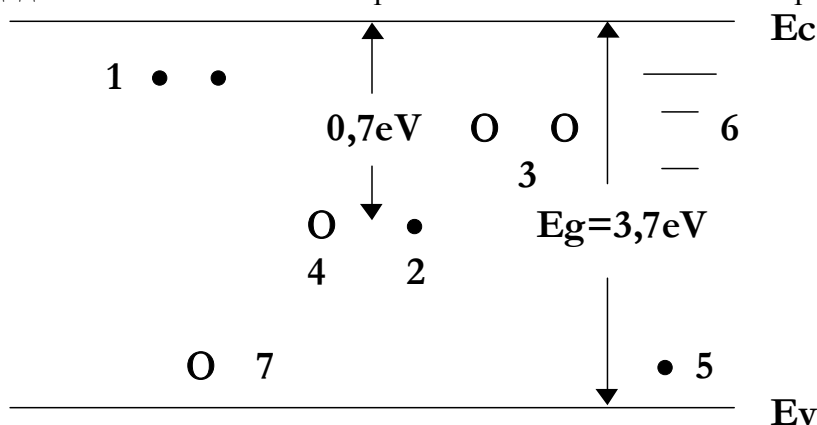
Таблица 2.

Вид на електролюминофори, произведени в Riedel-de haën, Hamburg, Germany

№ на тип	Цвят	Химически състав	Цвят на пигмента	Максимум на емисията, nm	Размер на зърната μm
54501	зелен	ZnS:Cu	бледо сив	510	28
54502	оранжев	ZnS:Cu,Mn	бледо сив	586	30
54503	син	ZnS:Cu	бледо сив	455	28
54504	бял	ZnS:Cu+ZnS: Cu,Mn	бледо сив	586,455	30
54505	Зелен (фин)	ZnS:Cu	бледо сив	525	17

• Зонна схема на ZnS електролюминофор

Въведеният Cu примес в ZnS кристалчета създава акцепторни нива, а коактиваторните примеси като Cl,Br,I,Al,Ga – донорни нива в забранената зона на ZnS. На фиг.3 е дадена зонната схема на енергетичните състояния на електроните в активиран



Фиг. 3

Зонна схема на енергетичните състояния на електроните в активиран ZnS); E_c - зона на проводимост; E_v - валентна зона; E_g - забранена зона

ZnS. Изобразени са дискретните енергетични нива в забранената зона. Тези нива се образуват в нарушените места на кристалната решетка на ZnS и в значителна степен определят електричните и оптични свойства на ZnS кристалчета. В активираните люминофори, освен обикновените донорни нива (плитки 1 и дълбоки 2) и уловки за електрони (плитки 3 и дълбоки 4), се създават голям брой допълнителни локални нива, отговарящи на центровете на луминесценция. Тези нива могат да бъдат както единични, така и система от основно 5 и възбудени 6 състояния на луминесцентния център. В забранената зона се намират и акцепторните нива 7, създадени от медния примес. Специално при Mn примес в ZnS, неговото основно ниво е разположено във валентната зона, а възбуденото – в забранената зона, достатъчно отдалечено от края на проводимата

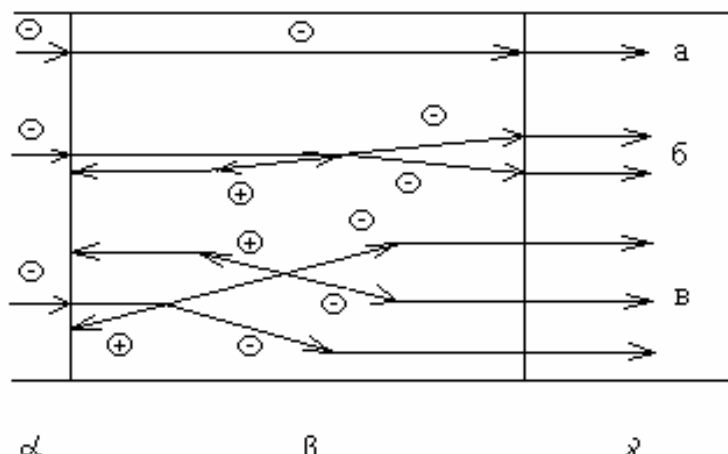
зона, което обуславя особеностите в поведението на електролюминофорите, легирани с Mn.

2.2. Условия за възбуждане на електролуминесценцията. Двустадиен модел и модел на А. Фишер и К. Маеда

- Възбуждане с постоянно напрежение

Възбуждане на предпробивната електролуминесценция с постоянно напрежение се осъществява тогава, когато е възможно протичането на ток през кристала и когато някои от бариерите в кристала се оказват включени в обратна посока. Такива бариери представляват p-n преходи в кристала или повърхностни бариери, възникващи в местата на контакт със съседни кристали или електроди. Например при електролуминесценция на монокристали на ZnO, имащи контакт с метални електроди, бариерите се получават в резултат на абсорция на газове на повърхността на кристала. Това може да се премахне при нагряване на кристала във вакуум, за да се отделят абсорбираните молекули. Заедно с бариерите изчезва и способността към електролуминесценция. След изваждане на кристала на въздух свойствата му отново се възстановяват.

В областта на бариера в този случай се получава ударна йонизация, предизвикана от електроните, проникващи от електрода. Според големината на приложеното напрежение нараства вероятността на йонизация, а заедно с това и коефициента на умножение на свободните електрони, т.е. отношението на средното количество електрони, излизащи от областта на силното поле към числото на електроните, проникващи в него през бариерата. (фиг.4)



Фиг. 4

Размножение на електроните: α -източник на електрони ; β -област на силно поле; γ - останалата част на кристала. а – електрон, непредизвикал йонизация; б – електрон, предизвикал йонизация един път; в - електрон, предизвикал йонизация два пъти.

Тази величина е избрана така, че ако не настъпва ударна йонизация, то коефициента на размножение е равен на единица, тъй като броя на влизащите електрони е равен на излизащите. Заедно с увеличаване коефициента на умножение нараства и яркостта на светене, а също и тока през кристала. Обаче не цялото приложено външно напрежение е съсредоточено в областта на бариера. Забележима част от него води до преодоляване на

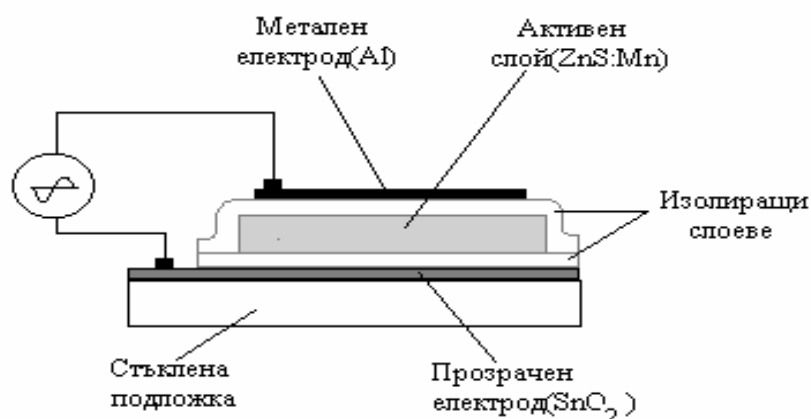
омическото съпротивление на останалата част на кристала. С увеличаване на тока тази част се увеличава, а напрежението на бариера достига стойност на насищане. Яркостта след това продължава да расте приблизително пропорционално на тока, а токът расте с увеличаване на общото приложено напрежение значително по-рязко от линейно.

Особен случай на светене в постоянно поле представлява светенето на електролюминофора от ZnS:Mn. В него е възможна луминесценция от ZnS:Mn от нерекombинационен тип. Електровъзбуждането по този начин се състои в това, че Mn в ZnS се възбужда от електронни удари. За разлика от рекомбинационната електролуминесценция малката вероятност на рекомбинации в областта на силното поле не оказва влияние на коефициента на полезно действие (КПД). Ако концентрацията на Mn е достатъчно голяма, то КПД на светене в постоянно поле може да бъде по-голяма от КПД на рекомбинационна електролуминесценция.

- Възбуждане с променливо напрежение

Структурата на тънкослоен електролуминесцентен елемент за възбуждане с променливо напрежение е показана на фиг. 5.

Слоят от вакуумно изпарен ZnS:Mn луминофор (активен слой) е разположен между два изолиращи слоя, един от които е прозрачен и отделя активния слой от



Фиг.5

Общ вид на ЕЛ структура, възбуждана с променливо напрежение

електрода. Електролуминесцентното излъчване има максимум при дължина на вълната 580nm. При превишаване на праговото напрежение интензитета на луминесценцията рязко нараства и се стреми към насищане, примерно при 350 cd/m². Яркостта се поддържа стабилна в продължение на 2.10⁴ ч. непрекъсната работа.

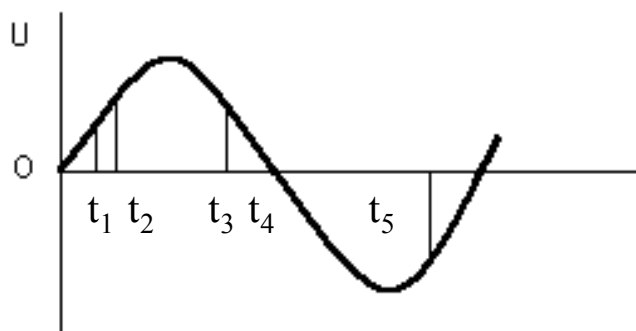
Възбуждането с променливо напрежение има тази особеност, че то не се нуждае от преминаващ ток, който да тече от единия край до другия, а следователно и от непосредствен контакт с електродите. Безконтактното възбуждане на предпробивна електролуминесценция е най-широко разпространено в днешно време. За наблюдение ефекта на Дестрио на праховиден електролюминофор, диспергиран в определен диелектрик се поставя в променливо електрическо поле между плочките на кондензатора, едната от които е прозрачна. Такъв вид кондензатор се нарича електролуминесцентна структура (ЕЛС).

Може да се смята, че преминаващ ток, който да протича от единия край към другия не съществува в ЕЛС. В действителност винаги има протичащ слаб ток. Интересното е, че той често протича предимно в една посока, така че ЕЛС притежава изправящи свойства. Този ефект се дължи на следното: зарядите отиват в краищата на

кристала през време на единия полупериод и се връщат в средата на кристала през време на другия. Този ефект води до това, че те могат да рекомбинират един с друг не само в областта на силното поле. Неуспелите да пререкомбинират, а също и новообразуваните свободни носители на заряд отново се разделят под действие на електрическото поле в краищата на кристала, за да могат в следващия полупериод отново да се срещнат един с друг. По този начин свободните носители се срещат два пъти един с друг за един период на променливото напрежение. В резултат на това луминофора изсветва два пъти за един период на напрежение.

- Двустадиен модел

Нека разгледаме отделен електролуминесцентен кристал, поставен в ЕЛС. В определен момент фазата на променливото напрежение, приложено към структурата, е такава, че положителния електрод се намира в дясно, а приложеното напрежение все още

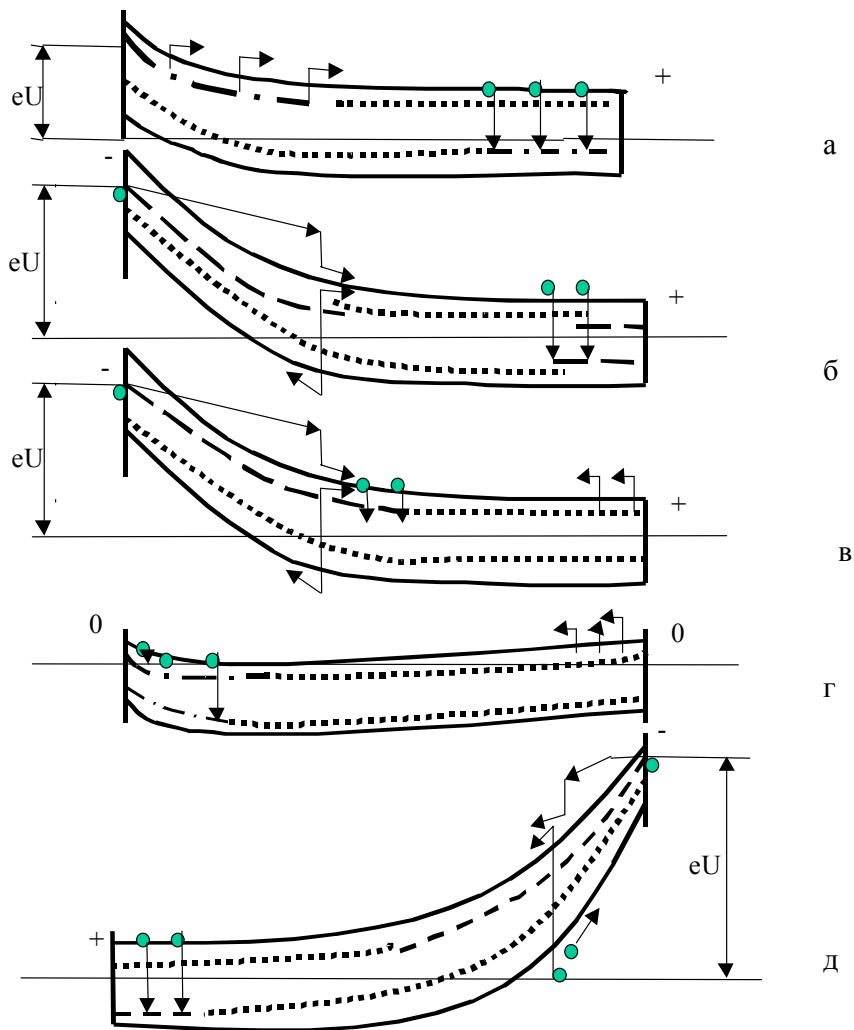


Фиг.6

Фази на приложеното напрежение, към които се отнасят зонните схеми на фиг.8б

не е голямо (t_1 на фиг.7). През това време в лявата част на кристала (фиг.7а) започва да се формира положителен пространствен заряд, тъй като електроните, освободени топлинно от плитки донори се отнасят от полето на другата част на кристала, а нови електрони не постъпват в тази област, тъй като кристала е изолиран от електрода или от съседния кристал с диелектричен слой. Този слой може да бъде много тънък, например, това може да бъде слой от молекули, абсорбирани на повърхността на кристала. Едновременно с нарастване на приложеното напрежение се разширява областта на обемния заряд, а полето все повече се концентрира в близост до катода. Когато електрическото поле в кристала достигне достатъчно голяма стойност (момент t_2 на фиг.6) в кристала започват да проникват електрони от вън. (фиг.7б) през бариера на неговата повърхност. Проникналите в прикатодната област на кристала електрони попадат в силно електрично поле, ускоряват се от него и предизвикват йонизация на луминесцентните центрове и на кристалната решетка.

Възникващите при това дупки се увеличават електрическото поле към страната на катода (фиг.8в-вляво) и излизат от областта на силното поле, но не и извън кристала. Голяма част от тях остават в областта на приповърхностното изкривяване на зоните или на повърхностните нива. По нататък, когато приложеното напрежение започва да намалява (момент t_3), разпределението на потенциала в кристала се оказва твърде сложно (фиг.7в).



Фиг.7

Потенциалната енергия на електрона в електролюминофорен кристалит при различни фази на приложеното напрежение и процесите на протичащите: а) момент t_1 . Благодарение излизането на електрони, освобождавани от донорите се образува пространствен заряд. б) фаза t_2 . Начало на проникване на електрони в кристала и на ударна йонизация. в) фаза t_3 . Напрежението намалява, електроните се връщат в катодната област и неутрализират пространствения заряд. г) фаза t_4 . Приложеното напрежение е почти равно на нула и пространствения заряд е почти напълно неутрализиран. В предишната катодна област следва рекомбинация. д) фаза t_5 . Знака на напрежението се е променил. Напрежението е минало през максимума. Настъпва интензивна рекомбинация в бившата катодна област. В бившата анодна област следва йонизация.

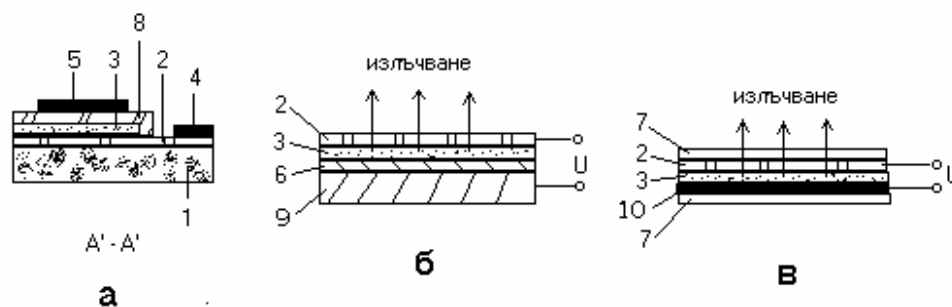
Полето, възникващо от поляризирания заряд в дясната част на кристала се оказва по-голямо от външното поле и под влияние на сумарното поле електроните в тази част се придвижват наляво. В резултат на това пространственият заряд започва да се неутрализира от електроните, идващи от прианодната област. В момента t_4 той ще бъде напълно неутрализиран (фиг.7г). С това завършва полупериода, който условно се нарича полупериод на йонизация в лявата част на кристала. В момента t_4 анодът и катодът си сменят местата, но електроните (идването на, които предизвиква неутрализация на заряда в лявата част на кристала) още не успяват да пререкомбинират с положителните заряди. В момент t_5 в лявата част на кристала започва усилена рекомбинация, съпроводена със светене (фиг.7д). Дупките при това не се връщат в прикатодната област и рекомбинират

там с електроните. Поради едновременното настъпване на електрони и дупки в областта на кристала, където се осъществява рекомбинацията, зарядът остава близък до нула. Този полупериод се нарича полупериод на рекомбинация в лявата част на кристала. В същото време пространствен заряд възниква и в дясната част на кристала, където процесите са отместени по фаза на половин период.

Лекция 3

Видове дисплейни структури изготвени на основата на ZnS електролюминофори. Основни характеристики.

Електролюминесцентните източници на светлина на основата на цинковосулфиден прахообразен електролюминофор, отложен върху стъклена подложка с прозрачни калаепоокисни или ИТО слоеве, обикновено се изпълняват като плоски панели, равномерно светещи от към страната на долния прозрачен електрод. Тези панели имат различни размери, форми и конфигурации. За практически цели се предлагат множество



Фиг.8

Някои конструкции на електролюминесцентни панели: а – на прозрачна основа; б – на метална основа; в – гъвкава конструкция; 1 – стъклена пластина; 2 – прозрачен проводящ електрод; 3 – активен излъчващ електролюминесцентен слой от ZnS електролюминофор с жълта емисия; 4 – долен метален електрод; 5 – горен алуминиев електрод; 6 – бял отразяващ слой; 7 – прозрачни пластмасови пластини; 8 – диелектричен защитен слой.; 9- метална пластина; 10- метален електрод

различни конструкции на такива панели, някои от които са показани на фиг.

В днешно време най-широко приложение има конструкцията показана на фиг.8а. Повърхността на стъклената пластина 1 е покрита с тънък слой прозрачен и в същото време проводящ материал 2. За създаването на такова покритие обикновено се използват калаен диоксид или ИТО (индиево-калаено-оксидни) слоеве, а също и окиси на кадмия и цинка.

Над прозрачния проводящ слой върху стъклената пластина се нанася електролюминесцентен слой 3, защитен слой 8 и метален електрод 4. Възбуждащото напрежение се подава между горния метален електрод и долния прозрачен проводящ слой. Емисията се наблюдава от страната на стъклената подложка.

В качеството на свързващо вещество за праховидния електролюминофор се използват различни епоксидни смоли, полистирол, поливинилхлорид и други прозрачни диелектрици. Свързващият диелектрик трябва да бъде влагоустойчив, химически инертен, да притежава голяма електрическа устойчивост, добра прозрачност и по-висока диелектрична проникваемост, както и малки диелектрични загуби. При неголяма дебелина на електролюминесцентния слой за увеличаване на неговата електрическата устойчивост между него и горния метален електрод често се нанася допълнителен защитен слой от

титанов двуокис или бариев титанат, диспергиран в биндер (фиг.8а (8)). При хибридна технология, като допълнителен защитен слой се използват тънки филми от халкогенидни широкозонни полупроводници от системата А5В6

Лекция 4

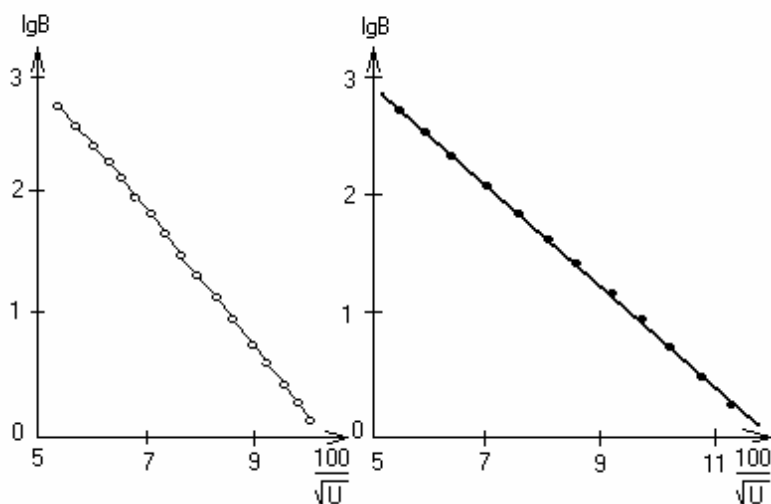
Яркост на светене. Волт-яркостни характеристики.

Обикновено, електролюминофорни частици се вграждат в диелектрик с подходящи оптични и диелектрични свойства. Електролуминесцентният слой е съвкупност от частици с различни размери, които дори при еднакво напрежение, приложено върху тях, няма да притежават еднаква яркост на светене – основен параметър за даден електролюминофор и електролуминесцентен слой. Тъй като разпределението на приложеното напрежение между кристалчето и диелектричния биндер също зависи от неговия размер, характеристиките на излъчването на слоя се получават осреднени и зависимостта на яркостта на светене V от възбуждащото напрежение U се описва с експерименталната зависимост:

$$V = V_0 \cdot e^{-\frac{b_1}{\sqrt{U}}}$$

където V_0 зависи слабо от напрежението, а b_1 е константата при дадена температура и честота, но нараства с увеличаване на размера на частиците на електролюминофора, честотата и продължителността на работа на слоя. На фиг.9 е дадена зависимостта на ефективната яркост на светене V от големината на приложеното синусоидално напрежение, за два типа електролюминофори – със синя и със зелена емисия.

Яркостта на светене е фотометрична величина, характеризираща светлината емисия на даден дисплей. Единицата за яркостта на светене в международната система SI е cd/m^2 . Съответно, конделата (cd) е светлинният интензитет в перпендикулярна посока от повърхност $S=1/600\,000\text{ m}^2$ на абсолютно твърдо тяло при температура на втвърдяване на платината ($t_{\text{птв}}=1769^\circ\text{C}$) и при налягане $101\,325\text{ Pa}$ (N/m^2). Яркостта на светене на това тяло в този случай е 60cd .



Фиг. 9

Зависимост на ефективната яркост B от стойността на синусоидалното напрежение U ($f=10$ kHz): **a** – електролюминофор тип еЛ-460; **b** - електролюминофор тип еЛ-510. Дебелина на електролуминесцентния слой около $60 \mu\text{m}$; диелектрик – лак еП-096.

3.1. Честотни характеристики

Ще разгледаме изменението яркостта на светене на ЕЛ слой с промяна на честотата f :

(2')

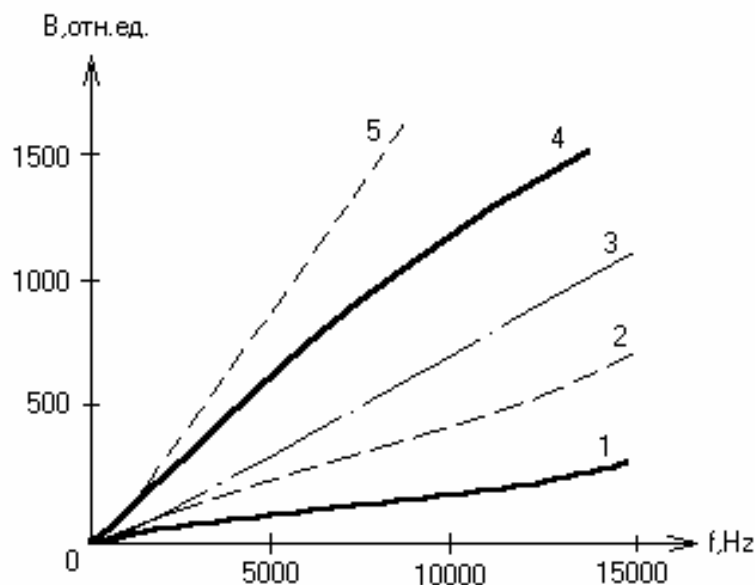
$$B = \frac{a_0 \cdot f}{f + f_0}$$

където a_0 и f_0 са постоянни, независещи от честотата, величини. Експерименталните изследвания показват, че нарастването на яркостта на светене става по сложен закон. Тази зависимост може да се апроксимира за широк диапазон от честоти с степен на функция от вида

$$B \approx f^m \quad (2'')$$

където показателят $m \approx 0,7-0,8$

На фиг.10 е представена честотната зависимост на електролюминофор от вида ZnS(10%):ZnSe(90%).



Фиг. 10

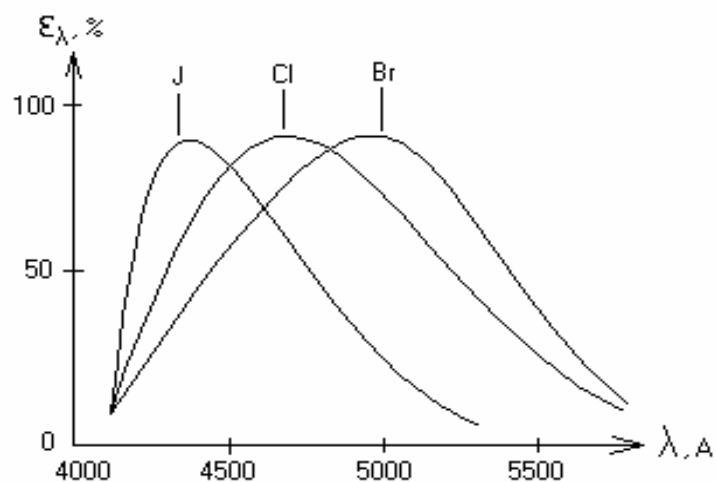
Зависимост на яркостта от честотата на възбуждащото напрежение за електролюминофор [ZnS(10%):ZnSe(90%),Cu]: 1 – при $U=400V$; 2 – при $U=500V$; 3 – при $U=600V$; 4 – при $U=700V$; 5 – при $U=800V$.

3.2. Спектрални характеристики

Наред с яркостта на светене на ЕЛ прибори, голямо значение за практически цели има също и цветът (спектъра) на излъчването, зависещ от химическия състав, структурата на електролюминофора, а също и от типа на въведения в него активатор и коактиватор.

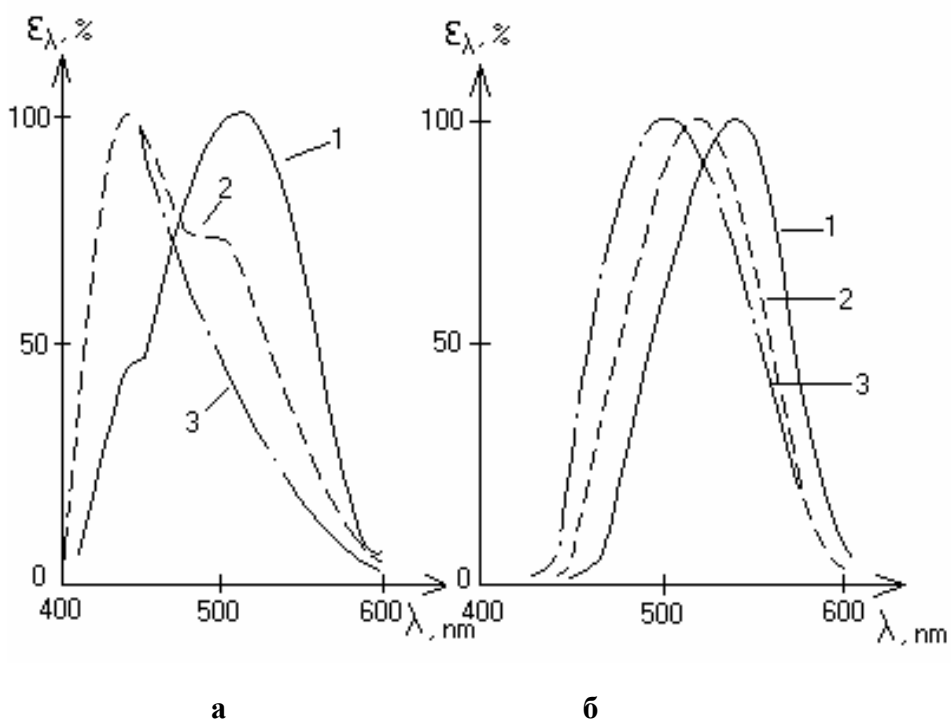
Всеки активатор има своя спектрална крива на излъчване. Ако активатора може да се намира в кристала в няколко различни състояния, то спектрът на излъчване, съответстващ на центъра на луминесценцията, също се оказва различен. Например, при добавени в ZnS луминофор Cu примеси, в тях се образуват както центрове на луминесценция, излъчващи зелен цвят (с максимум в областта 510 – 520 nm), така и центрове на луминесценция със син цвят (с λ_{max} около 450 – 460 nm). Освен това, с примесните Cu атоми, разположени в междувъзлията, се свързват и слабите (червени) ивици на излъчването. Мангановите центрове в цинковия сулфид излъчват жълт цвят, спектъра на който представлява единична ивица с максимум около 580 – 590 nm.

Благодарение на наличието в ZnS:Cu електролюминофор на няколко различни центъра на излъчване, сумарният спектр на тяхното излъчване, съставен от няколко наложени прости спектрални ивици, се оказва чувствителен към такива фактори, като условията на приготвяне на електролюминофора, концентрацията на активатора, типът и концентрацията на коактиватора, както от условията на възбуждане на електролуминесценцията. На фиг.11 е показан спектъра на излъчване на ZnS:Cu електролюминофор с еднакви концентрации на медта, но с различни коактиватори. От условията на възбуждане най-голямо влияние върху спектъра на излъчване на ZnS:Cu електролюминофор оказва честотата на синусоидалното напрежение. Типични зависимости на спектъра на електролуминесценцията от честотата са показани на фиг.12. Както се вижда от фигурата, при увеличаване на честотата спектъра на излъчване се изменя в късовълновата област, което е обусловено от различната зависимост от



Фиг. 11

Зависимост на спектъра на електролуминесценция в луминофора от типа на коактиватора
 $U=280\text{ V}$; $f=20\text{ kHz}$



Фиг. 12

Зависимост на спектъра на електролуминесценция от честотата на възбуждащото
напрежение за електролюминофори: а - $\text{ZnS} - \text{Cu}$; б - $\text{ZnS} - \text{Cu, Al}$; 1 - при $f=100\text{ Hz}$; 2 -
при $f=5\text{ kHz}$; 3 - при $f=20\text{ kHz}$

честотата на синята и зелената компонента на излъчването. Докато интензивността на
зеленото излъчване практически престава да нараства с честотата (при $f > 2\text{ kHz}$),

интензивността на синята ивица продължава да се увеличава до честоти от порядъка на 10⁴ – 10⁵ Hz. От физическа гледна точка това се обяснява с особеностите на рекомбинацион-ните процеси в различните центрове на излъчване и преразпределението на енергията между тях.

Лекция 4

ЕЛ дисплеи изготвени на основата на органични материали.

Основни органични електролуминесцентни материали

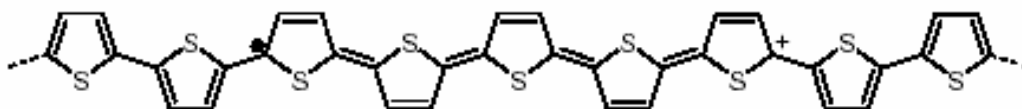
Органични полупроводници

За разлика от неорганичните полупроводникови материали, при които съществуват ковалентни или йонни връзки на атомите тримерно разположени в кристалната решетка и определящи свойствата на целия кристал, органичните материали се състоят от независими молекули характеризиращи се със слаби междомолекулни взаимодействия. Това позволява органичните полупроводници да се обработват и получават на молекулно ниво. В частност органичните π -електронни системи привличат основно внимание като бъдещи фото- и електроактивни материали. Съвременното бързо развитие на материалите и широкото им приложение в микроелектрониката е свързано с подходящ избор на химични структури с възможност за различен пренос на заряд. Важно е също да се получават нови материали с необходимите оптични, електрофизични, температурни и електрохимични свойства.

Основно изискване към тези органични материали е да позволяват да се формират устойчиви слоеве с висока гладкост, както чрез разтвори, така и чрез вакуумни методи за отлагане. Това изискване може да бъде удовлетворено, както с използването на аморфни с ниско молекулно ниво съединения, така и с полимерни съединения с висока молекулна маса .

Електронно-транспортни/инжекционни или дупко-транспортни/ин-жекционни свойства на отложените слоеве трябва да бъдат съчетани с избора на молекулна структура съответно от р-тип с определен електронен афинитет или n-тип с определен йонизационен потенциал. Преносът и подвижността на заряд в органичните материали изисква изучаването на типа на заряда. Енергийните нива на зарядите обикновено се определят чрез волтметрични измервания в разтвор.

Основна разлика отличаваща органичните полупроводници от неорганичните е че, фотовъзбуждането на органичните материали не води директно до получаването на свободни токоносители в тях, а до двойки носители на заряд, наречени екситони. За използването на тези екситони в зарядни и енергийни преноси е необходимо комбинирането на материали с подходящи енергийни зонни нива. В малки молекули зарядите са локализирани пространствено, като те са просто катионни или анионни радикали. В полимерите електрон-фонон свързването води до така наречените поларони, чийто заряд е свързан с реорганизация във веригата. Полароните могат да се получат при дефекти в полимерната верига. Като пример на фиг.13 е показана веригата на политиофен-поларон [18]. В него дефект е стабилността на заряда, който е собствено захванат в следствие на деформация във веригата.



Фиг. 13

Спрегнати полимери

През 1970 г. спрегнатите полимери са обявени, като нов клас материали, които биха намерили приложение в следващото поколение електронни и оптоелектронни прибори и устройства. Днес вече те намират приложение в органични транзистори, органични електролуминесцентни дисплеи и слънчеви клетки.

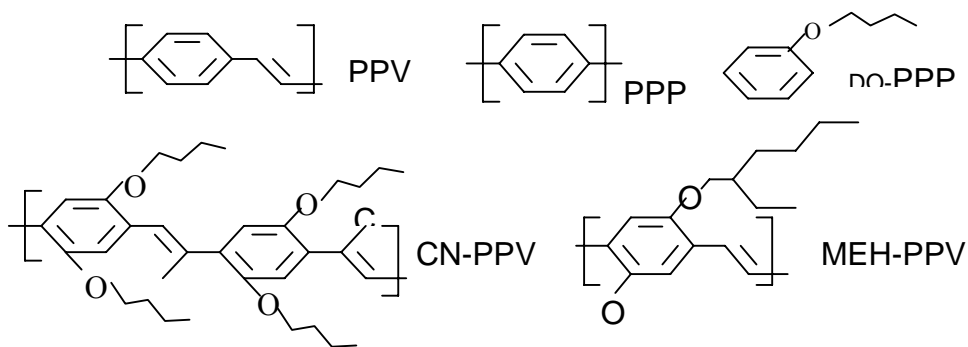
Благодарение на дългата си верига с делокализирани π -връзки и електрони, спрегнатите полимери притежават електрофизичните свойства на полупроводниците. Тази делокализация на електрони може бъде предизвикана от взаимодействие на π -електрони от силно спрегната верига с несвързани електрони от хетероатоми във веригата като сяра и азот. По този начин при електрохимичната полимеризация на ароматните съединения като тиофен, фуран, карбазол, азулен и бензен, спрягането на полимера ще стане бързо.

За известно време приложението на спрегнатите полимери е ограничено, поради тяхната неразтворимост и съответно трудна обработка, особено при абсорбиращо състояние на полимера. Този проблем е разрешен с използването на заместители-мономери в полимерната верига, които допринасят не само за по-лесната обработка на полимера, но и за придобиването му на качества, като лесна разтворимост в традиционни органични разтворители, механична якост, химическа издръжливост, лесна обработка, гъвкавост и евтини методи за получаване и синтез.

Благодарение на делокализираните π -електронни системи в химичната верига този клас полимери притежават химичната структура на органични съединения и електричните свойства на полупроводниците, свързани с пренос и рекомбинация на положителен и отрицателен заряд.

Чрез увеличаването на спрегнатостта на веригата на полимера ширината на забранената зона намалява достигайки определен минимум за спрегнатостта на веригата. Усукването на връзки в полимерната верига частично води до частично намаляване на спрегнатостта и до увеличаване ширината на забранената зона].

Многообразието на органични материали се състои от напълно π -спрегнати полимери, полимери с хромофори със скелетни или повърхностни вериги. Спрегнатите полимери, като нов клас материали, притежават електрични и оптични свойства на ПП и структура на традиционните полимери. Най-често използваните полимери са твърди молекули от временно свързани делокализирани π -електрони са показани на фиг. 14. Някои от тях са неразтворими в традиционни органични разтворители. Разтворените в специални разтворители полимери могат да се нанасят като тънки органични слоеве. Тези полимери могат да бъдат окислени чрез химичен или електрохимичен процес. Синя емисия е реализирана с използване на полипарафенилен (PPP) и полифениленвенилен (PPV). През 1990 е постигната зелено – жълта емисия в структура с еднослоен излъчващ слой от PPV. През 1991 г. Хеегер и сътрудници от Калифорнийският университет, съобщават за ЕЛ приложение на разтворим произведен на PPV полимер от тип МЕН-PPV (поли-(2-метокси-5-(2-етилхексилоксид) –1,4-фениленвенилен)) показан на фиг.14 , който има π - π^* p-n преход и е с ширина на забранената зона 2,2 eV.

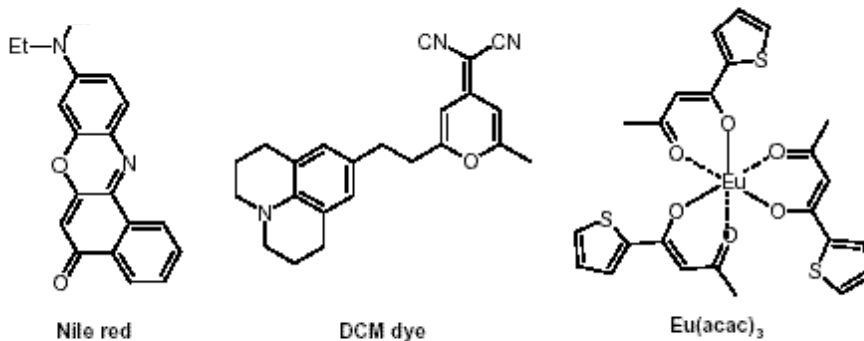


Фиг.14.

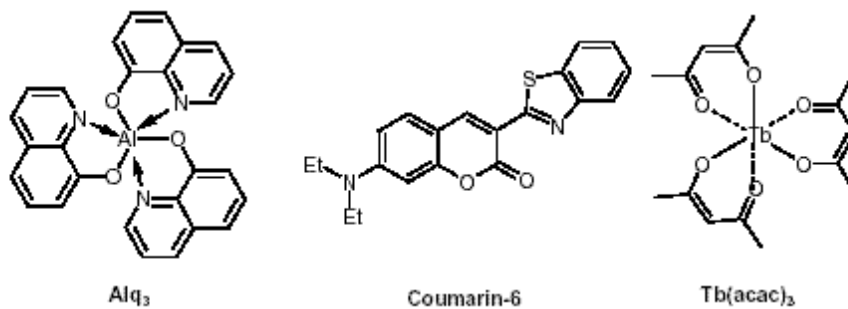
Химични структури на най-често използвани полимери

На фиг. 15 са показани различни полимери използвани за електролуминесцентни слоеве излъчващи различна емисия.

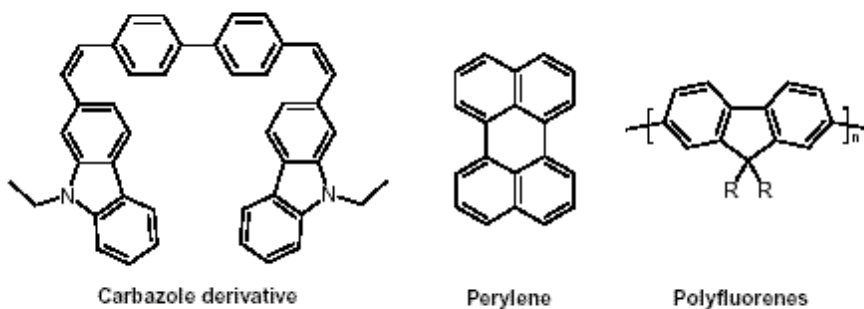
Полимери за червена емисия



Полимери за зелена емисия



Полимери за синя емисия

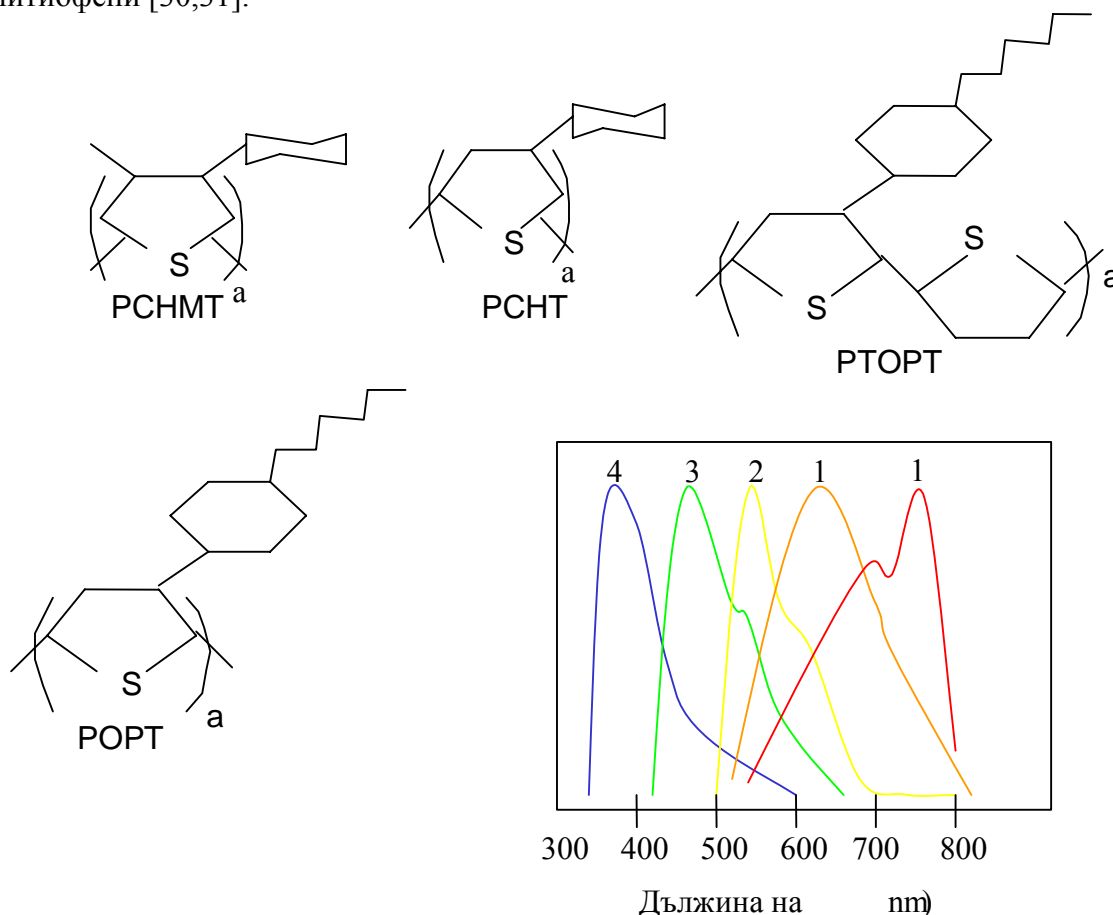


Фиг. химични структури на някои полимери използвани за емисионни слоеве

Политиофени

Сред разнообразието от полимери в LED производството, поли (3-алкилтиофен) (PAT) предизвикало по-голям интерес, защото той е първият разтворим и дори топим проводящ полимер и е показал необичайни характеристики като термохромизъм и солфатохромизъм. Електролуминесценцията в тези материали, първо е открита от Охмори и сега е възможно настройване на емисията от ултравиолетово до инфрачервено чрез променяне на заместителите].

На фиг. 16 е показана химическата структура и светлинните спектри на някои политиофени [30,31].



Фиг.16. Химическа структура и спектри на излъчване на политиофени

Открита е аномална зависимост на фотолуминесценцията в PAT от температурата и алкилната верижна дължина. LED направен с PAT излъчва червено-оранжев цвят с най-висок интензитет на излъчване при 640 nm. За поредицата, в която страничната верига е алифатна тип верига от 12, 18 или 22 въглерода, електролуминесцентния интензитет се увеличава линейно като последният (22-въглеродов) е пет пъти по-ярък отколкото първият (12-въглеродния). Това се обяснява от гледна точка на появата на носителите от главната верига, където по-дълги заместители стават причина за по-голямо междуверижно разстояние, увеличаващо броя на токонасителите и тяхната рекомбинация. Интензитетът на емисията на PAT-базирани LED се увеличава с нарастването на температурата (20-80°C), обратното на неорганичните GaAs и InGaP

полупроводникови диод]. Това се обяснява с промените в използваната спрегната дължина, с температурната зависимост от изменения в структурата на главната верига, което намалява възможността за безизлъчвателна рекомбинация.

Свойства на органичните материали

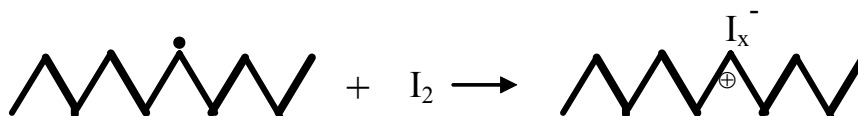
Спрегнатите полимерни полупроводникови (ПП) материали използвани в органичните дисплеи притежават специфично съпротивление характерно за изолационните материали, например най-широко използвания π -спрегнат полимер поли пара-фенилен виниленът (PPV) има специфично съпротивление $10^{16} \Omega \text{ cm}$. На някои други полимерни материали специфичното съпротивление се намира в границите от $10^{15} \Omega \text{ cm}$ до $10^{20} \Omega \text{ cm}$ [36,37]. Но чрез подходящо дотиране и заместване на някои елементи в полимерната верига с подходящ окислител или редутор, може да се променя както проводимостта (в широки граници) така и нейният тип. На фиг.17. е представена веригата на един от първите спрегнати полимери – полиацетиленът. Типът на показаната верига е “trans-transoid” зависещ от условията на полимеризация



Фиг.17. Полимерна верига на недотиран полиацетилен или “trans-transoid”

Недотираният полиацетилен притежава p-тип полупроводникови свойства. Механизмът на проводимост при недотиран полиацетилен се определя от пренос на дупки дължащо се на свойствата на неутралния “soliton” (радикал). Полиацетиленът има ширина на забранената зона 1,5 eV. При неутралния “soliton” на практика съществуват несвързани електрони, чиято енергия е половината от забранената зона.

На Фиг18. е показана възможна реакция на дотиране на полиацетилен с окислител в случая с йод.



Фиг.18. Дотиране на полиацетилен с йод. Директно активиране

При тази реакция примесът окислява неутралния “soliton” директно, превръщайки го в карбениев йон или йон радикал. Получава се т.нар зареден “soliton”. Чрез дотирането се получава некомпенсиран положителен заряд и p-проводимостта на полимера се увеличава в зависимост от количеството на вкарания примес. Възможно е и дотиране с n-тип примеси и промяна на типа на проводимостта на полимера съответно.

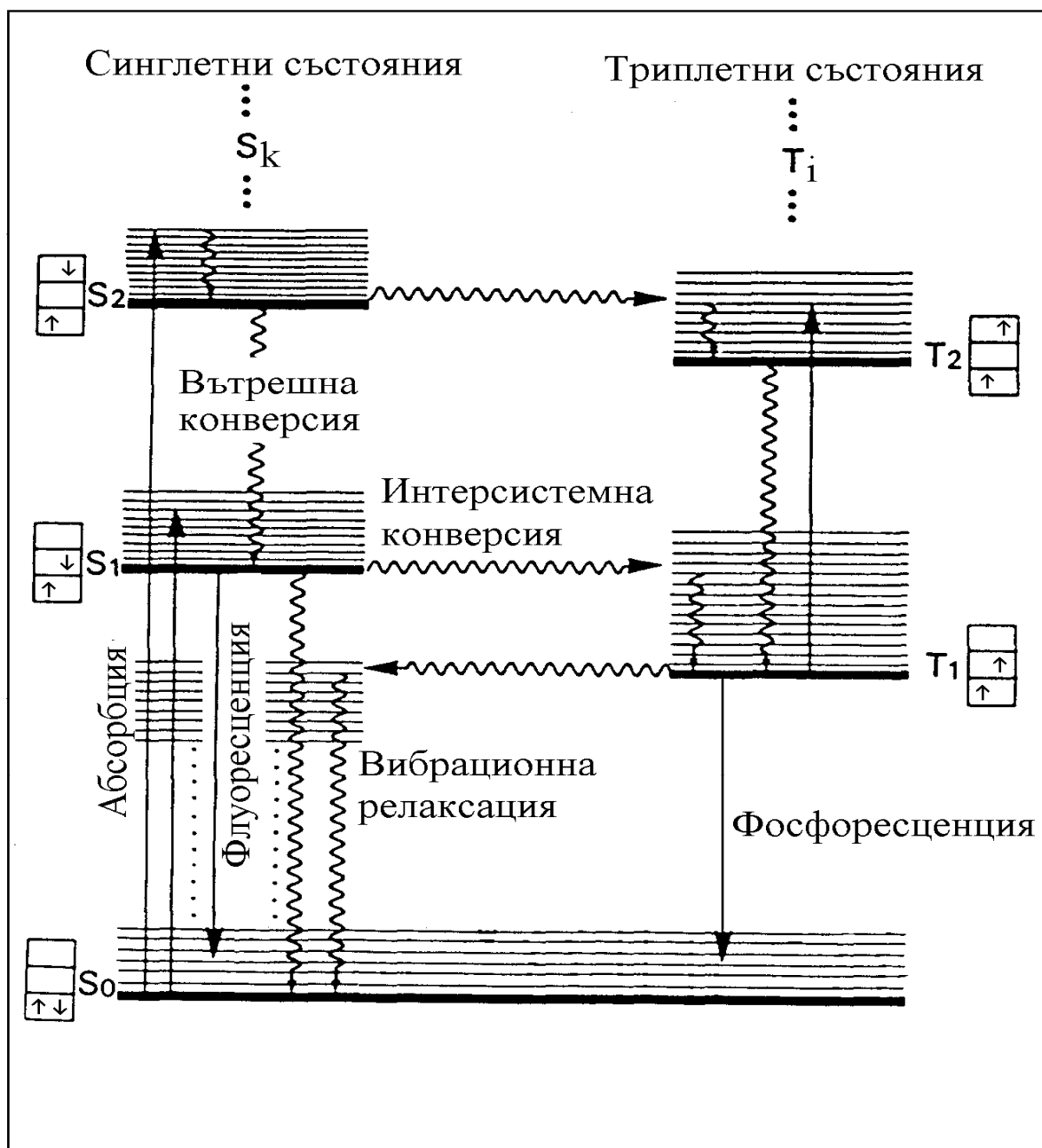
Основни понятия и принципи на зарядните преходи в органични съединения.

Лекция 5

Видове електронни преходи в органични материали

Диаграма на енергетичните състояния

Основните фотофизични процеси най-понятно биха могли да се илюстрират с енергетичната диаграма на Яблонски (Фиг. 19).



Фиг. 19. Диаграма на Яблонски

При стайна температура повечето органични молекули се намират в най-ниското вибрационни ниво на основното електронно състояние на системата - S_0 .

Абсорбцията е преход между две електронни състояния. В резултат от поглъщане на енергия, молекулата преминава от по-нисшо на по-висшо електронно състояние. Изискването е да има източник на енергия.

Молекулата в електронно-възбудено състояние съдържа два несдвоени електрона на различни орбитали, при което спиновете на тези електрони могат да са антипаралелни-синглетни състояния или паралелни-триплетни състояния.

Енергията на триплетните състояния винаги е по-малка от тази на синглетните състояния поради отблъскване на електроните вследствие на спин-спиново взаимодействие между електрони с паралелни спинове (Правилото на Хунд за максимална мултиплетност).

Първоначално образуваното след поглъщане на фотона възбудено състояние почти винаги е синглетно, поради факта, че почти всички органични молекули имат синглетно основно състояние, а правилата на отбор изискват пълно съхранение на спина по време на прехода. Ивици обусловени от синглет-триплетно поглъщане при някои съединения може

да се регистрират на много чувствителни спектрофотометри. Има възможност тези ивици да се усилят в присъствие на парамагнитни включения, такива като молекулен кислород, но като цяло те са много по-слаби от синглет-синглетните преходи.

При поглъщане на електромагнитно лъчение молекулата се озовава на някое високо вибрационно ниво на електронно-възбуденото състояние. Попадайки там молекулата бързо губи излишъка си от енергия и достига най-ниското вибрационно ниво на същото електронно-възбудено състояние без излъчването на светлина. Този безизлъчвателен преход по вибрационните нива в рамките на дадено електронно състояние се нарича вибрационна релаксация (ВР).

Вибрационна релаксация – молекулата губи излишъка си от енергия и достига до по-ниско вибрационно ниво на дадено електронно състояние. Енергията, която се губи отива в околната среда във вид на топлина.

Когато безизлъчвателният преход се осъществява между изоенергетични вибрационно-ротационни поднива на различни електронни състояния процесът се дефинира като вътрешна конверсия (ВК) – изоенергетичен безизлъчвателен преход между две различни електронни състояния с еднаква мултиплетност, или интересистемна конверсия (ИСК) – изоенергетичен безизлъчвателен преход между състояния с различна мултиплетност.

Вътрешна конверсия – безизлъчвателен, изоенергетичен преход между ниско вибрационно ниво на високо електронно състояние и високо вибрационно ниво на ниско електронно състояние. Преминаване от едно електронно състояние в друго без загуба на енергия.

Редувайки се вибрационна релаксация и вътрешна конверсия, молекулата може да достигне до нулево вибрационно ниво на основно синглетно състояние.

Интерсистемна конверсия – вътрешна конверсия, но между състояния с различна мултиплетност. Безизлъчвателен, изоенергетичен процес.

Луминесценция – флуоресценция и фосфоресценция. Излъчвателен преход от по-високо към по-ниско електронно състояние. Източника на енергия определя типа луминесценция. Фотолуминесценцията е най-дефинирана. Тя е в резултат от поглъщане на светлина, можем да изберем точно определена дължина на вълната.

Флуоресценция – излъчвателен преход от по-високо към по-ниско електронно състояние с еднаква мултиплетност.

Фосфоресценция – излъчвателен преход при който молекулата преминава между електронни състояния с различна мултиплетност.

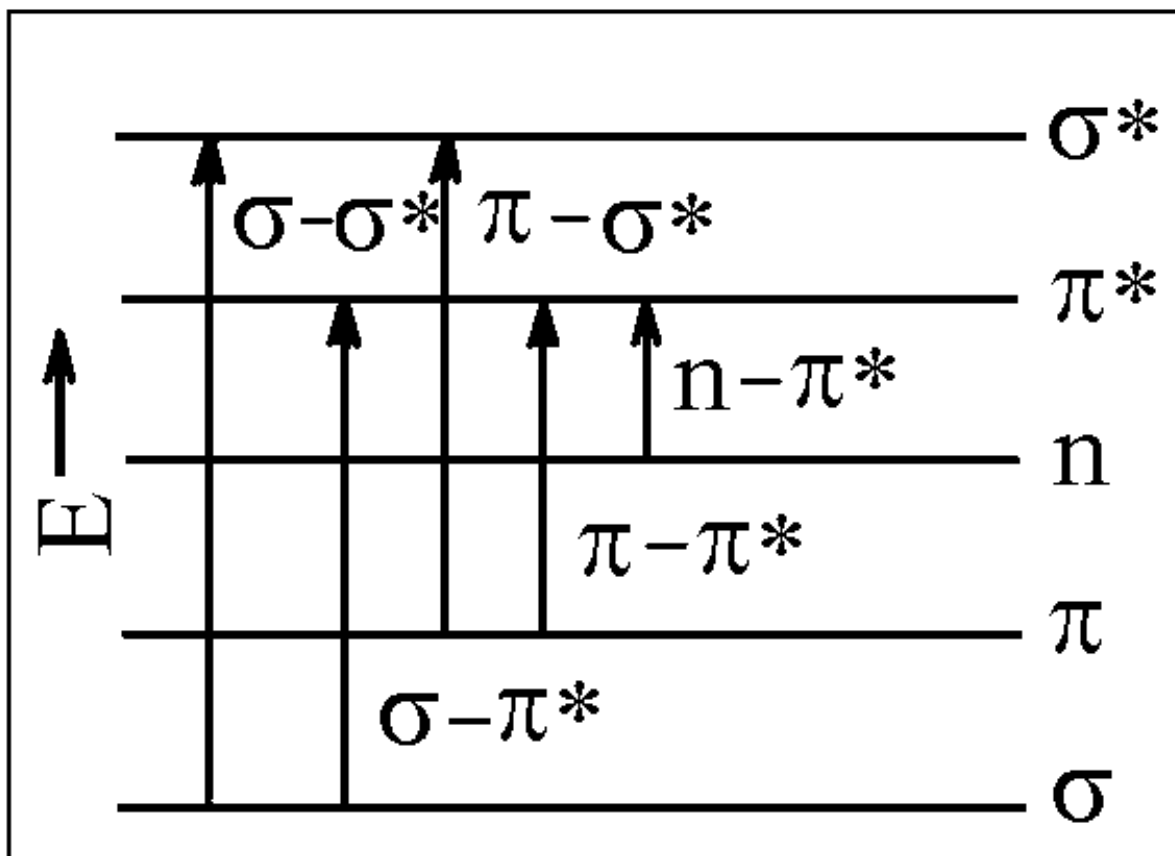
Чрез ИСК S_1-T_1 или S_1-T_n обикновено се заселват триплетните нива, като тези процеси силно конкурират флуоресценцията и следователно намаляват флуоресцентния квантов добив. Процесът S_n-T_n е много малко вероятен, тъй като той се конкурира с бързата (около 10-11 – 10-14 s) дезактивация до нулевото вибрационно ниво на състоянието S_1 .

Процесите на поглъщане и излъчване в молекулната фотофизика се дефинират на базата на правилото на Каша [M. Kasha, Disc. Faraday Soc., 2:14 (1950)], което може да бъде формулирано по следния начин: тъй като вибрационната релаксация на висшите възбудени синглетни и триплетни състояния в органичните молекули е много бърз процес (10-12 s), а също така вътрешната конверсия (10-11 – 10-14 s), независимо до какво ниво се възбужда молекулата в резултат от поглъщането на фотон, с много малки изключения луминесцентните преходи в разтвор започват от нулевото вибрационно ниво на най-ниското електронно-възбудено състояние с дадена мултиплетност. Според това правило за луминесценцията са отговорни електронни преходи от състоянията S_1 и T_1 . Излъчването свързано с преход между електронни състояния с еднаква мултиплетност (S_1-S_0) се нарича флуоресценция, а с преход между електронни състояния с различна мултиплетност (T_1-S_0) – фосфоресценция. Засега единственото потвърдено изключение от правилото на Каша е флуоресценцията на азулена съответстваща на преход S_2-S_0 , а не на S_1-S_0 .

Трябва да се отбележи, че различните видове луминесценция се класифицират в зависимост от вида на източника на възбуждане и на тази база дефинираме: електролуминесценция – възниква при преминаване на електричен ток през йонизиран газ или полупроводник, радиолуминесценция – получената енергия е вследствие на радиоактивен разпад, хемилуминесценция – в резултат на химична реакция, фотолуминесценция – системата получава енергия като поглъща ултравиолетова или видима светлина и др.

2. Типове преходи

Съгласно теорията на молекулните орбитали вълновата функция на молекулата се определя като произведение от едноелектронни орбитали – МО. За органичните съединения са характерни три основни типа електронни МО – σ -, n - и π -орбитали.



Фиг. 20. Енергетични нива на различните молекулни орбитали и типовете електронни преходи между тях

На фигурата е приведена схема на относителното разположение на енергетичните нива, съответстващи на разглежданите типове молекулни орбитали.

σ - σ^* Преходите не представляват интерес за електронната спектроскопия, тъй като те изискват висока енергия и се наблюдават само при наситени въглеводороди с поглъщане под 200 nm. Когато наситените въглеводороди съдържат атоми с неподелени електронни двойки, може да се осъществи преход на един от тези електрони до π^* и до наблюдаването на n - π^* преходи. Този тип преходи са вероятно най-ниско енергетичните преходи в алифатни алкохоли, етери и амини

Обикновено не се наблюдава флуоресценция от σ^* възбудените състояния.

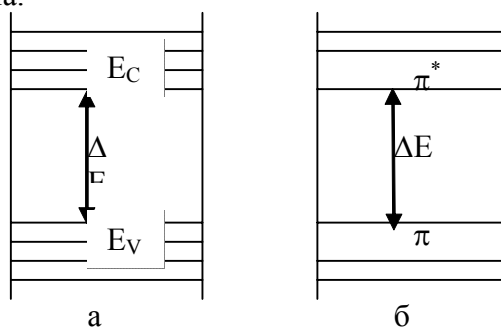
Регистрирането на флуоресценция е свързано с π -електронната система на ненаситените молекули. Ако ненаситената система не съдържа атоми като кислород, азот или сяра, имащи свободни електронна двойка, електронният преход с най-ниска енергия съответства на преминаване на един електрон от π -орбитала в основно състояние до по-висока π^* -орбитала. π - π^* Преходите са високо интензивни (λ_{\max} 10 000 – 100 000 l.mol⁻¹).

1.cm-1) и ако не са частично забранени по симетрия и в отсъствие на синглет-синглет преходи с по-ниска енергия, те обикновено имат принос към флуоресценцията. Обикновено синглет-синглетен преход с най-ниска енергия се явява преход от типа $n-\pi^*$, тъй като електроните на n -орбиталата имат най-висока енергия. Този тип преходи могат да се осъществят при ненаситени системи в чиито състав влизат хромофори с хетероатоми съединени с двойна връзка (напр. $C=O$, $C=N$, $C=S$, $N=N$, $N=O$).

Основни полупроводникови свойства на органичните полупроводници.

При органичните ПП няма подвижност на заряд и заредени електрони без зарядна инжекция или облъчване със светлина с достатъчно голяма енергия, затова при органичните дисплеи основно внимание трябва да се обърне към инжекцията на заряд от електродите на устройството. В такъв случай е важно не електростатичното зарядно равновесие, а динамичното т.е. когато има инжекция на заряд или поглъщане на кванти енергия [39]. Пълният заряд се приема да бъде обемният заряд в устройството, когато няма центрове на рекомбинация водещи до ЕЛ излъчване, както при неорганичните ПП използвани в дисплейната техника. За разлика от дисплеите изготвени от неорганични материали органичните дисплеи се захранват с постоянно напрежение и процесите на инжекция и рекомбинация не могат да се обяснят с двустадийния модел, тъй като съществуват постоянни потенциали на двата електрода. Както при традиционните ПП, за да се обяснят полупроводниковите свойства на полимерите се правят зонни диаграми и модели на рекомбинация на заряд. На фиг. 22 са представени зонните диаграми на органичен и неорганичен полупроводник. π^* състоянието (LUMO) съответства на най-ниската свободна молекулна орбитала (незаета от електрони) отговаряща на зоната на проводимост с йонизационен потенциал - I_p при неорганичните ПП. π състоянието (HOMO) съответства на най-високо заетата молекулна орбитала отговаряща на валентната зона с електронен афинитет (EA).

Енергията необходима на електрон за преминаване от π в π^* се характеризира като ширина на забранената зона.

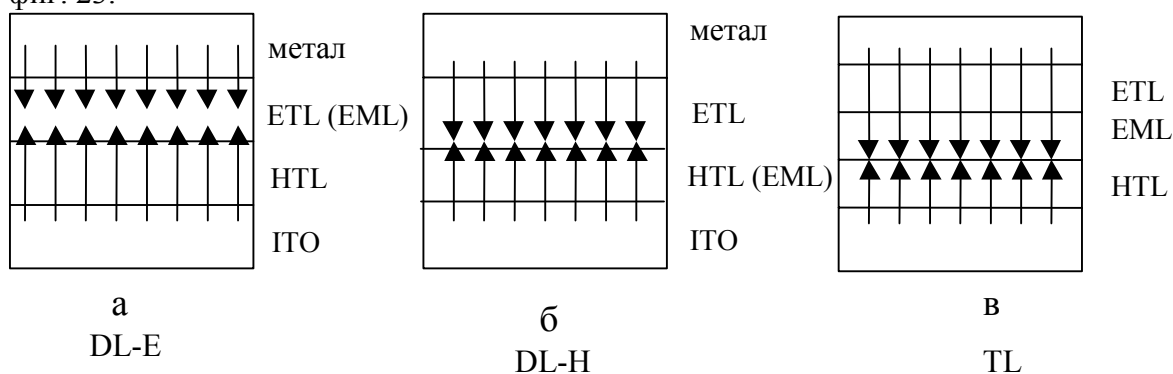


Фиг.22. Зонни диаграми. а; на полупроводник от неорганичен материал. б; на органичен полупроводник.

Видове електролуминесцентни дисплейни структури, изготвени на основата на спрегнати полимери

Светоизлъчващата структура на електролуминесцентните дисплеи разработени на базата на спрегнати полимери се състои от – един, два или три слоя с дебелина не повече от 0,1 μm , разположени между два електрода. Схемите на зарядна рекомбинация и излъчване при три типични многослойни дисплейни структури са показани на фиг. 18. Многослойните структури от вакуумно сублимиращо нанесени тънки слоеве проявяват

най-добри свойства. Структурата на едно – и двуслойна дисплейна клетка са показани на фиг. 23.



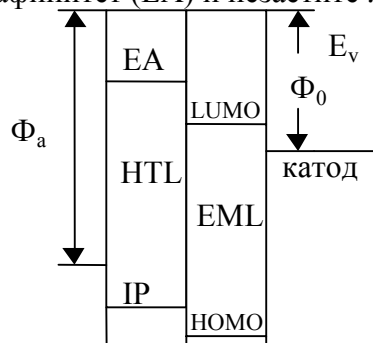
Фиг.23. Общ вид на най-често използваните дисплейни структури на основа на спрегнати полимери: а) еднослойна структура; б) двуслойна хетеропреходна излъчваща структура.

. Дисплейни структури с един излъчващ полимерен слой

Електролуминесцентните устройства с един излъчващ слой се състоят от стъклена подложка, анод от индиево калаен оксид (ITO) – нанесен чрез стандартна високо вакуумна техника, органичен излъчващ слой и метален катод (Al, Ca, Mg) [62]. При еднослойната структура не може да се постигне добър баланс в зарядната инжекция, пренасянето на заряд и добра бариера за електрони и дупки в емисионния слой].

Многослойни дисплейни структури

ЕЛ устройства с двуслойна структура (DL) са съставени от прозрачен ITO анод, p-тип слой (HTL), електроно-пренасящ n-тип слой (ETL) и метален катод от MgAg сплав. При двуслойните структури HTL или ETL слоевете се държат и като емисионни слоеве (EML). HTL помага с инжекцията на дупки от ITO и пренася инжектираните дупки до границата на двата органични слоя. ETL помага с инжекцията на електрони от металния катод и пренася инжектираните електрони. Рекомбинацията на електрони и дупки става на границата между двата органични слоя [64]. Когато рекомбинационната област е разположена вътре в ETL той постъпва като EML слой. DL устройствата могат да бъдат два типа: DL-E тип (ITO / HTL / ETL(EML) / MgAg) и DL-N тип (ITO / HTL(EML) / ETL / MgAg) [64,65]. На фиг.20 е показана енергийната зонна диаграма за двуслойна DL-E структура. Енергийната зонна диаграма илюстрира еквивалентността на валентната зона с йонизиран потенциал - I_p и π заетите нива (HOMO), както и еквивалентността на зоната на проводимост с електронен афинитет (EA) и незаетите π^* нива – LUMO.



Фиг.24. Енергийна зонна диаграма за двуслойна DL-E структура