

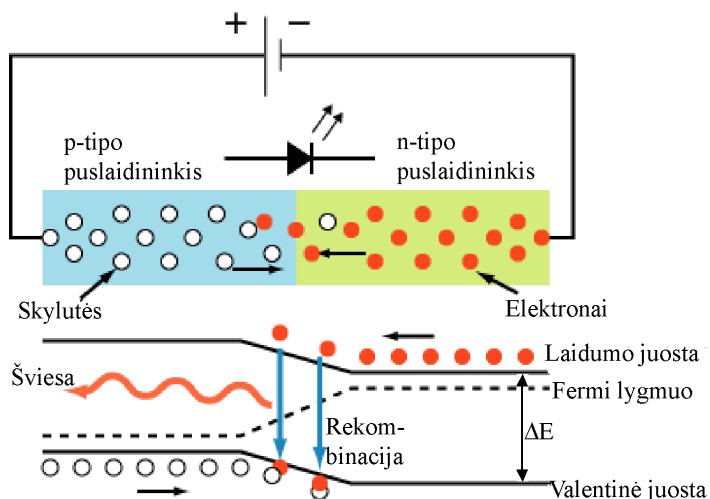
16. METALORGANINIO ŠVIESOS DIODO GAMINIMAS IR TYRIMAS

Įvadas

Šviesos diodas (LED – Light emitting diode) yra puslaidininkinis šviesos šaltinis, spinduliuojantis šviesą, kai per jį teka elektros srovė. Šviesos diodo veikimas pagrįstas puslaidininkine p-n sandūra (kaip ir paprastuose puslaidininkiniuose dioduose bei saulės elementuose). Saulės elemente, apšvietus p-n sandūrą saulės šviesa, šviesa absorbuojama ir generuojama elektros srovė (žiūr. laboratorinio darbo “15. Saulės elementas dažais jautrinto titano dioksido pagrindu“ aprašymą). Atvirkščiai, leidžiant srovę per šviesos diodą, p-n sandūra spinduliuoja šviesą.

Srovė per diodą (p-n sandūrą) gali tekėti tik viena kryptimi. Jei diodui užduosime įtampą, prijungdami n-tipo puslaidininkį prie pastovios įtampos šaltinio “-“ poliaus, o p-tipo puslaidininkį prie “+“ poliaus, n-Si laisvieji elektronai ir p-Si krūvininkai skylutės bus verčiami judėti (stumiami) link sandūros, taip susiaurinant krūvininkais nuskurdintos srities plotį ir susilpninant sandūros elektrinį lauką. Uždavus pakankamą įtampą, nuskurdinta sritis išnyksta, tada elektronai ir skylutės galės laisvai judėti per sandūrą, t.y. diodas praleis srovę. Sukeitus įtampos polius, atvirkščiai, elektronai ir skylutės atitraukiamos nuo sandūros, krūvininkais nuskurdinta sritis plečiasi ir srovė negali tekėti.

Tekant srovei per šviesos diodą elektronai, judantys per p-n sandūrą, sutinka priešpriešiais judančias skylutes ir jas “užpildo”- elektronas ir skylutė rekombinuoja. Energetiniu požiūriu tai atitinka laisvųjų elektronų perėjimui iš n-tipo puslaidininkio laidumo juostos į skylutę p-tipo puslaidininkio



1 pav. Šviesos diodo veikimo principas

valentinėje juostoje, išspinduliuojant energijos skirtumą fotono pavidalu. Puslaidininkio draustinių energijų juostos plotis (ΔE) nulemia išspinduliuojamo fotono energiją. Standartinių puslaidininkinių silicio ir germanio ΔE nedidelis, todėl Si ir Ge diodai galėtų išspinduliuoti tik

mažos energijos fotonus infraraudono spektro srityje, t.y., akiai nematomus fotonus. Be to jie priklauso tokių puslaidininkių klasei, kurie turi taip vadinamą netiesioginę draudžiamą juostą elektronų energijos ir judesio kiekio erdvėje. Tokiuose puslaidininkiuose elektronų ir skylių rekombinacijos metu mažėjant rekombinuojančių elektronų energijai turi ženkliai pakisti ir jų judesio kiekis. Fotonai kartu su energija gali paimti tik labai nedidelį judesio kiekį, todėl jų emisija nėra galima. Elektronai savo energiją tokiu atveju atiduoda kitaip - generuojami fononai - kristalinės gardelės virpesiai. Elektros energija virsta šiluma.

Norint, kad diodas spinduliuotų matomą šviesą, jame turi būti naudojamas puslaidininkis su didesniu ir tiesioginiu energijos plyšiu ΔE , atitinkančiu matomos šviesos fotonų energijai. Šviesos emisija šviesos diode vyksta jam uždavus tam tikrą įtampą, priklausančią nuo diode panaudotų puslaidininkinių medžiagų. Parenkant puslaidininkius šviesos diodui gaminti, galima keisti puslaidininkio draudžiamos energijų juostos plotį ΔE ir, tuo pačiu, išspinduliuojamos šviesos spalvą (1 lentelė). Lentelėje 1 trinariams puslaidininkiams pateiktos tik idealizuotos formulės, realiai tai būna kieti tirpalai, kurių sudėtis nulemia išspinduliuojamos šviesos spalvą. Daugiasluoksniuose dioduose galima sukombinuoti skirtingų puslaidininkinių p-n sandūras ir taip maišyti spalvas (multispalviniai šviesos diodai), gaunant kitas spalvas arba baltą šviesą. Pavyzdžiui balta šviesa gali būti gauta, maišant raudoną, žalią ir mėlyną spalvas (RGB-LED).

1 lentelė. Įvairių spalvų šviesos dioduose naudojamos puslaidininkinės medžiagos

Spalva	Išspinduliuojamos šviesos bangos ilgis [nm]	Reikalinga įtampa [V]	Puslaidininkis
Infraraudona sritis	$\lambda > 760$	$\Delta V < 1.9$	GaAs, AlGaAs
Raudona	$610 < \lambda < 760$	$1.63 < \Delta V < 2.03$	AlGaAs, GaAsP, AlGaInP, GaP
Oranžinė	$590 < \lambda < 610$	$2.03 < \Delta V < 2.10$	GaAsP, AlGaInP, GaP
Geltona	$570 < \lambda < 590$	$2.10 < \Delta V < 2.18$	GaAsP, AlGaInP, GaP
Žalia	$500 < \lambda < 570$	$2.18 < \Delta V < 4.0$	InGaN / GaN, GaP, AlGaInP, AlGaP
Mėlyna	$450 < \lambda < 500$	$2.48 < \Delta V < 3.7$	ZnSe, InGaN,
Violetinė	$400 < \lambda < 450$	$2.76 < \Delta V < 4.0$	InGaN
Ultravioleto sritis (UV)	$\lambda < 400$	$3.1 < \Delta V < 4.4$	AlN, AlGaN, AlGaInN (iki 210 nm)
Balta	Platus spektras	$\Delta V = 3.5$	Mėlynas/UV diodas su geltonu fosforu

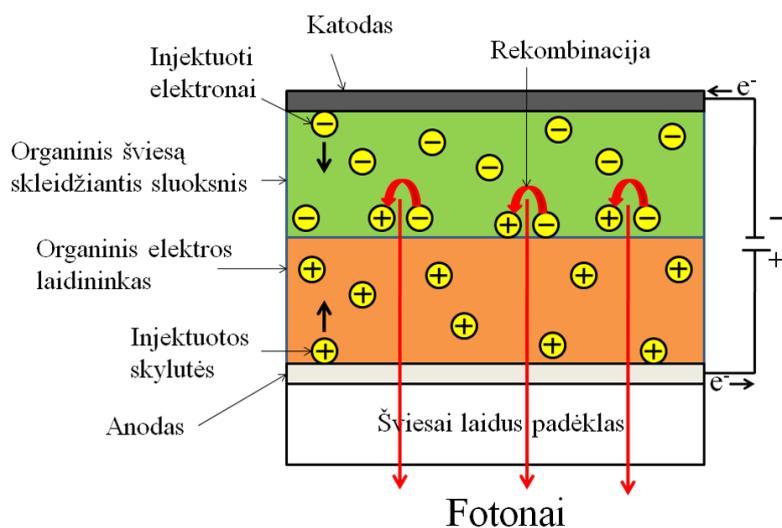
Baltos šviesos gavimui šviesos dioduose naudojamas ir kitas principas, kai mėlynas ar UV šviesos diodas padengiamas parinktos fosforescuojančios medžiagos (tokios medžiagos vadinamos fosforais) ar jų mišinio sluoksniu. Diodo išskiriama mėlyna ar UV šviesa sukelia fosforų fosforescenciją, skleidžiančia šviesą gana plačiame matomos šviesos bangos ilgių intervale. Panaudojant kelių skirtingų spalvų fosforų mišinį, galima gauti baltą šviesą. Praktiškai balta šviesa gaunama, naudojant mėlyną InGaN diodą kartu su tradiciniu geltonu fosforu – ceriu legiruoto itrio aliumini granato ($Ce^{3+}:YAG$).

Pastaruoju metu intensyviai tiriamos organinių medžiagų panaudojimo šviesos dioduose galimybės. Tai taip vadinami organiniai šviesos diodai (OLED-Organic Light Emitting Diodes). Organiniuose šviesos dioduose elektroluminescentinis, šviesą skleidžiantis sluoksniu yra padarytas iš organinės, metalorganinės ar polimerinės medžiagos. Puslaidininkines savybes tokioms medžiagoms suteikia π -konjuguotos jungtys. Tokiuose šviesos dioduose panaudojamos arba santykinai mažos organinės (ir metaloorganinės) molekulės, arba laidūs organiniai polimerai. Mažos organinės medžiagos dažniausiai paskirstomos polimerinėje matricoje, kad būtų lengviau suformuoti ploną sluoksnį.

Organinis šviesos diodas yra sudarytas iš vieno ar dviejų organinių/polimerinių kontaktuojančių sluoksnių, patalpintų tarp dviejų elektrodų, kurių vienas yra laidus šviesai (2 pav.). Visa sistema suformuojama ant šviesai laidaus padėklo, kuris gali būti safyras, stiklas ar lankstus polimeras. Vienas iš organinių sluoksnių yra šviesos emiteris, jis tuo pačiu yra ir iš katodo injektuotų elektronų laidininkas. Kitas sluoksniu yra elektros laidininkas, į kurį injektuojamos skylutės iš anodo.

Uždavus organiniam šviesos diodui įtampą (2-10 V), katodas injektuoja į viršutinį sluoksnį elektronus, kurie juda link anodo. Anodas atitraukia elektronus iš organinio laidininko sluoksnio, o likusios skylutės juda link anodo. Riboje tarp dviejų sluoksnių elektronus ir skylutes susitinka ir rekombinuoja,

išspinduliuojant energijos skirtumą šviesos pavidalu. Skylių judrumas organiniame sluoksnyje didesnis, todėl rekombinacija vyksta viršutiniame sluoksnyje netoli sluoksniu



2 pav. Organinio šviesos diodo veikimo schema

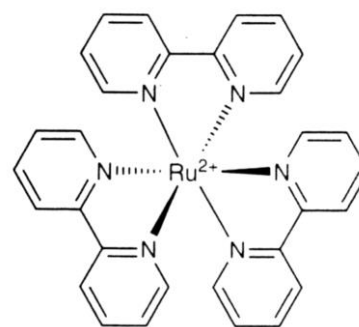
skiriančios ribos, būtent jis yra šviesą skleidžiantis sluoksnis. Parenkant organines medžiagas, galima gauti įvairių spalvų organinius šviesos diodus, o jas kombinuojant galima gauti įvairius atspalvius ar baltą šviesą.

Šviesos diodų pritaikymas labai platus: ekranai stadionų ir sporto salių švieslentėms, video ir nešiojamų kompiuterių displejuose, spalvoti mirksintys indikatoriai įvairioje įrangoje, informaciniai stendai aerouostuose ir kitur, signalinės ir avarinės šviesos, šviesoforuose, apšvietimui, fotoaparatai blykstėse, naktinio matymo įrangoje (infraraudoni šviesos diodai), daugybė kitokių pritaikymų.

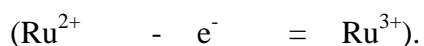
Organiniai šviesos diodai naudojami nedideliuose nešiojamuose displejuose (mobilių telefonų, skaitmeninių vaizdo kamerų, nešiojamų kompiuterių), taip pat pradedami naudoti plonuose televizorių ekranuose, pakeičiant skystų kristalų ar plazminius TV ekranus. Organinių šviesos diodų pagrindinis privalumas yra tai, kad naudojant polimerines medžiagas ar polimerinius padėklus, gali būti suformuoti didelio ploto labai ploni lankstūs šviesos šaltiniai, kurie gali būti panaudoti lankstiems (susukamiems) ekranams, sienoms dekoruoti ir t.t. Organinių šviesos diodų panaudojimą dideliems ekranams (pvz., TV) riboja trumpesnis tarnavimo laikas, lyginant su neorganiniais šviesos diodais. Intensyvūs tyrimai šioje srityje leidžia tikėtis, kad problemos bus išspręstos ir kad organinių šviesos diodų komercinio panaudojimo sritys ateityje gerokai išsiplės.

Šiame laboratoriniame darbe bus gaminamas organinis (metalorganinis) šviesos diodas, pagrįstas vienu organiniu sluoksniu, kuriame organinė elektroliuminescentinė medžiaga paskirstyta polimerinėje matricoje. Tas vienintelis sluoksnis atlieka ir laidininko, ir šviesos emiterio vaidmenį.

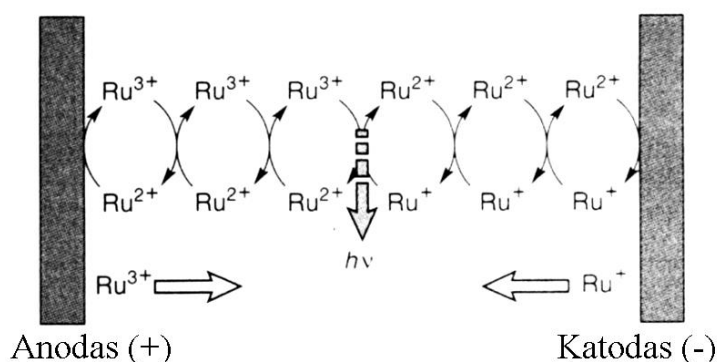
Šviesos diodui pagaminti bus naudojama kompleksinė druska, turinti oktaedrinį rutenio kompleksą su dipiridinu (bpy): $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ (3 pav.). Sluoksnis padengiamas ant stiklo plokštelės, turinčios šviesai ir elektrai laidų oksido sluoksnį (elektrodą). Antras elektrodas užtepamas ant organinio sluoksnio, panaudojant sidabro pastą arba GaIn eutektinį lydinį. Šviesos elemento veikimo principas toks (4 pav.). Leidžiant srovę per diodą, vyksta trys procesai: krūvininkų injekcija į sluoksnį iš elektrodų, krūvininkų transportas per sluoksnį ir šviesos emisija sluoksnio viduryje, susitikus (rekombinavus) krūvininkams. Elektronai injektuojami iš metalinio katodo, o skylutės – iš oksidinio anodo. Ru^{2+} kompleksas, prisijungdamas elektronus, redukuojasi prie katodo ($\text{Ru}^{2+} + e^- = \text{Ru}^+$), o rutenio komplekso katijonai, esantys prie anodo, oksiduojasi, atiduodami elektronus anodui



3 pav. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ struktūra.



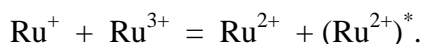
Susidariusius prie katodo Ru^+ jonus galime laikyti donoriniais lygmenimis Ru^{2+} junginio sluoksnyje (elektroninis laidumas, n-tipo), o prie anodo susidariusius Ru^{3+} jonus – akceptoriniais lygmenimis (skylutinis laidumas, p-tipo).



4 pav. Organinio šviesos diodo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ pagrindu veikimo principas.

Krūvininkų transportas

(elektronų link anodo ir skylučių link katodo) per sluoksnį vyksta šuoliniu mechanizmu. Prie katodo susidaręs Ru^+ perduoda elektroną kaimyniniam Ru^{2+} . Atidavęs elektroną, Ru^+ oksiduoja iki Ru^{2+} , o elektroną gavęs kaimyninis Ru^{2+} redukuojasi iki Ru^+ . Šita elektrono perdavimo grandinė tęsiasi, taip elektronas šuoliniu būdu juda tolyn nuo katodo link anodo. Prie anodo susidaręs Ru^{3+} (skylutė) gauna elektroną iš kaimyninio Ru^{2+} . Gavęs elektroną, Ru^{3+} redukuojasi iki Ru^{2+} , o kaimyninis Ru^{2+} oksiduoja iki Ru^{3+} (skylutė). Tęsiantis šiai elektrono perdavimo grandinei, skylutė juda link katodo. Kažkur sluoksnio viduryje, priešpriešiais judančios skylutės ir elektronai susitinka ir rekombinuoja. Tai reiškia, kad toje riboje susitinka Ru^{3+} ir Ru^+ jonai ir elektronas perduodamas iš Ru^+ į Ru^{3+} . Šio proceso metu susidaro du Ru^{2+} jonai, kurių vienas yra pagrindinėje būsenoje, o kitas sužadintoje būsenoje:



Sužadintam Ru^{2+} jonui grįžtant į normalią būseną, energijos skirtumas išspinduliuojamas fotono pavidalu. Tokio šviesos diodo išspinduliuojama šviesa yra raudonai-oranžinė ($\lambda_{\text{max}}=630 \text{ nm}$).

Šio darbo tikslas yra susintetinti Ru^{2+} dipiridininį kompleksą ir jo pagrindu pagaminti organinį šviesos diodą bei ištirti jo veikimą.

Darbo aprašymas

1. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ sintezė

Nedidelėje stiklinėlėje ištirpinama 0.083 g išdžiovinto $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 8 ml vandens, įmetamas maišikliukas. Maišant magnetine maišykle, į 90°C tirpalą pridedama 0.188 g 2,2'-dipiridino ir 0.44 ml NaH_2PO_2 tirpalo, kuris jau yra paruoštas laboranto, neutralizuojant natrio šarmu (3.9 g) hipofosforo rūgštį (10 ml 50 % H_3PO_2) bei pridedant 6 ml vandens. Stiklinėlė

uždengiama įgaubtu (laikrodiniu) stikliuku ir šildant bei maišant tirpalas paliekamas 30 min deflegmuotis. Jei reikia, pridedama vandens pastovaus tūrio palaikymui. Į tirpalą pridedama 0.333 g NaBF₄, ištirpinto 1,5 ml vandens. Stiklinėlė su tirpalu ataušinama iki ~ kambario temperatūros, vėliau ledo vonioje. Susidarę ryškiai raudoni kristalai nusiurbiami per nedidelį stiklo filtrą, praplaunami šaltu etanoliu ir išdžiovinami ore.

2. Metalorganinio šviesos diodo gaminimas ir tyrimas.

Metalorganinis šviesos diodas formuojamas ant stiklo plokštelės padengtos elektrai laidaus oksido sluoksniu (pavyzdžiui, ant alavo (IV) jonais legiruoto indžio oksido sluoksnio: In₂O₃ (SnO₂)_x).

Stiklinėlėje ištirpinama 0.035 g [Ru(bpy)₃](BF₄)₂ ~3 ml polivinilo alkoholio (PVA) tirpalo, kuris jau yra paruoštas laboranto, ištirpinus 0.30 g PVA ~ 10 ml vandens.

Jei reikia, matuojant varžą multimetru (turi būti <100 Ω) nustatoma stiklo plokštelės elektrai laidi pusė. Plokštelės laidžios pusės padengimą Ru komplekso sluoksniu geriausia atlikti sukamojo dengimo būdu (spin-coating). Panaudojant dvipusę lipnią juostą, stiklo plokštelė prikljuojama (laidžiu sluoksniu į viršų) prie ventiliatoriaus ar centrifūgos centrinės dalies (ašies) plokščio paviršiaus. Viename plokštelės kampe paviršius uždengiamas lipnia juoste, šis Ru kompleksu nepadengtas paviršius bus naudojamas kontaktui nuo įtampos šaltinio prijungti. Vatos tamponu ant stiklo plokštelės užtepamas plonas Ru komplekso tirpalo sluoksnis. Ventiliatorius ar centrifuga uždengiama dangčiu, apsaugančiu nuo galimo aptaškymo ir įjungiami sukis 30-60 s (2500 apsisukimų per minutę). Norint gauti reikiamo storio sluoksnį, Ru komplekso tirpalo užtepimas ant stiklo plokštelės ir jos sukimas pakartojamas 3-4 kartus, stengiantis palikti plokštelės paviršiaus kraštus nepadengtus. Tarp atskirų padengimų sluoksnis padžiovinamas šilto oro srautu (pvz., naudojant plaukų džiovintuvą).

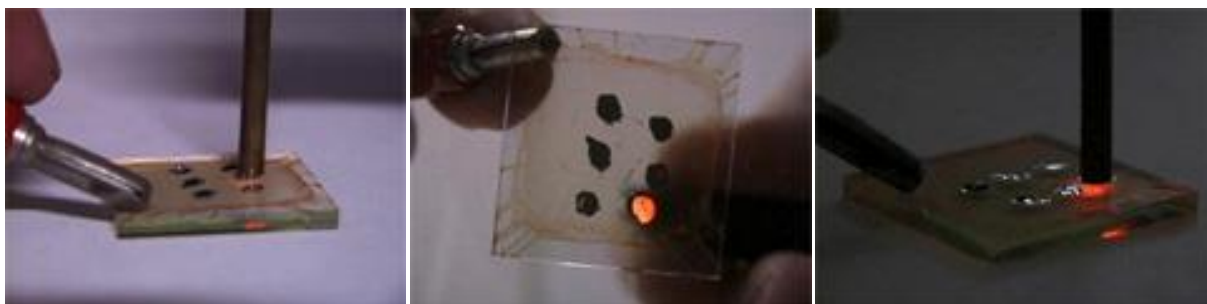
Sukamasis dengimas leidžia gauti tolygesnį sluoksnį, todėl, jei yra galimybė, jam turėtų būti teikiama pirmenybė. Tačiau stiklo plokštelės padengimą Ru komplekso-PVA sluoksniu galima atlikti ir žymiai paprasčiau. Vatos tamponu ant stiklo plokštelės (ant jos laidaus paviršiaus) užtepamas Ru komplekso tirpalas, paskleidžiant taip, kad paviršius prie plokštelės kraštų liktų nepadengtas. Gautą sluoksnį išdžioviname pučiant šiltą orą. Padengimas ir džiovinimas pakartojamas 3-4 kartus.

Prieš užtepant kontaktus, Ru komplekso polimere sluoksnis turi būti gerai išdžiovinamas (10-15 min džiovinimo krosnelėje, ~ 100 °C), kad pagamintas šviesos diodas veiktų. Kontaktams geriausia naudoti skystą eutektinį GaIn lydinį (75% Ga/25 % In). Vatos tampono galiukas pamirkomas į GaIn lydinį ir lydinys atsargiai užtepamas ant Ru komplekso

sluoksnio, suformuojant apie 3 mm diametro kontaktą (užtepami 3-6 kontaktai). Ru kompleksu sluoksnį nesunku pažeisti, tad kontaktų užtepimas yra viena iš sunkiausių stadijų, kurią atliekant reikėtų pasikonsultuoti su laborantu ar dėstytoju.

Įsitikiname, kad pagaminti organiniai šviesos diodai skleidžia šviesą uždavus įtampą. Kontakto nuo teigiamo įtampos šaltinio (10 V) poliaus prijungiamas krokodilu prie laidaus oksido sluoksnio (Ru kompleksu nepadengtame stiklo plokštelės kampe). Kontaktą nuo neigiamo įtampos šaltinio poliaus atsargiai priglaudžiamas prie užtepto GaIn kontakto, panašiai, kaip parodyta 5 paveiksle. Patikrinami visi užtepti kontaktai, kurių kiekvieną galima traktuoti kaip atskirą šviesos diodą. Geriausiai skleidžiama šviesa matoma iš kitos plokštelės pusės. Tyrimas pakartojamas tamsoje. Jei kontaktas nešviečia, gali būti, kad Ru kompleksu sluoksnis buvo pažeistas kontakto užtepimo metu. Tokiu atveju, InGa kontaktas tiesiogiai susisieks su laidžiu SnO₂ sluoksniu, tai patvirtina ir grandine tekanti didelė srovė (šimtai mA).

Aprašomi tyrimo rezultatai.



5 pav. Pagamintų organinių šviesos diodų veikimo tyrimas

3. Klausimų temos darbo gynimui

Puslaidininkiai, savitojo laidumo, p-tipo, n-tipo.

Puslaidininkiniai diodai.

Šviesos diodai, tipai, veikimo principai, pritaikymai.

Organiniai šviesos diodai.

4. Literatūra

1) Hannah Sevian, Sean Muller, Hartmut Rudmann, and Michael F. Rubner. Using Organic Light-Emitting Electrochemical Thin-Film Devices to Teach Materials Science, *Journal of Chemical Education*, 81/11 (2004) 1620.

2) Jason Marmon, George Lisensky, and Wendy deProphetis from Frank G. Gao and Allen J. Bard, "Solid-State Organic Light-Emitting Diodes Based on Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complexes," *Journal of the American Chemical Society*, 122/30 (2000) 7426.

- 3) <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/oLED/index.html>
- 4) <http://en.wikipedia.org/wiki/LED>
- 5) http://en.wikipedia.org/wiki/Organic_light-emitting_diode