

13. METALORGANINIO ŠVIESOS DIODO GAMINIMAS IR TYRIMAS

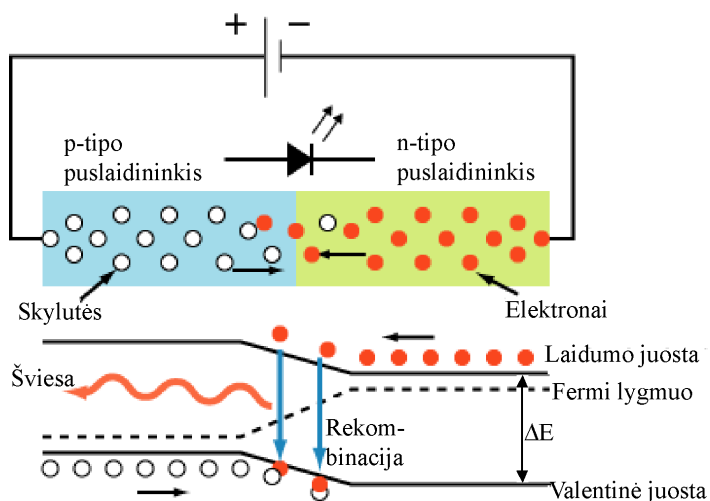
Įvadas

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 (žiūrėti laboratorinio darbo „13. 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 perėjimą iš n-tipo puslaidininkio laidumo juostos į skylutę p-tipo puslaidininkio valentinėje juostoje, išspinduliuojant energijos skirtumą

fotono pavidalu. Puslaidininkio draustinės energijos 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



1 pav. Šviesos diodo veikimo principas

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 draustinės energijos plociu ΔE , atitinkančiu matomos šviesos fotonų energiją. 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 puslaidininkių p-n sandūras ir taip maišyti spalvas (daugiaspalviniai 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

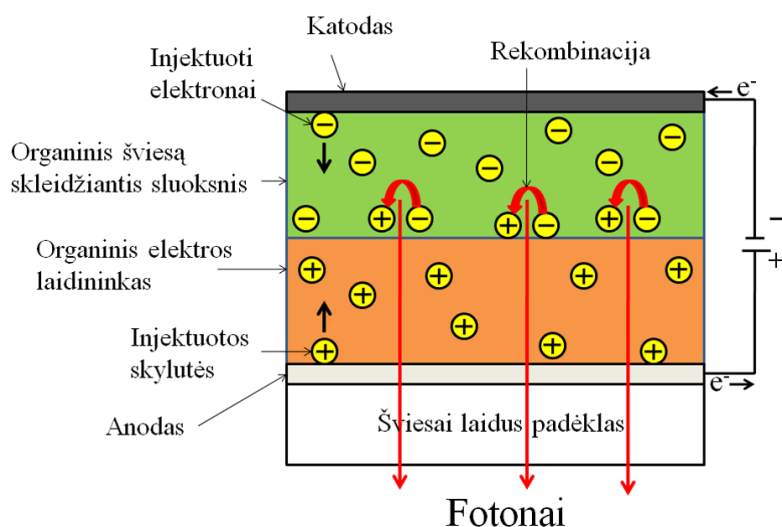
Spalva	Išspinduliuojamos šviesos bangos ilgis [nm]	Reikalinga įtampa [V]	Puslaidininkis
Infraraudona sritis	$\lambda > 760$	$\Delta V < 1.9$	GaAs, AlGaAs
Raudona	$610 < \lambda < 760$	$1.63 < \Delta V < 2.03$	AlGaAs, GaAsP, AlGaInP, GaP
Oranžinė	$590 < \lambda < 610$	$2.03 < \Delta V < 2.10$	GaAsP, AlGaInP, 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, metaloorganinės 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 matricijoje, 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 elektronai ir skylutės susitinka ir rekombinuoja, išspinduliuojant energijos skirtumą šviesos pavidalu. Skylių judrumas organiniame sluoksnyje didesnis, todėl rekombinacija vyksta viršutiniame sluoksnyje netoli sluoksnių skiriančios ribos, būtent jis yra šviesą skleidžiantis sluoksniu. Parenkant organines medžiagas, galima gauti įvairių spalvų



2 pav. Organinio šviesos diodo veikimo schema

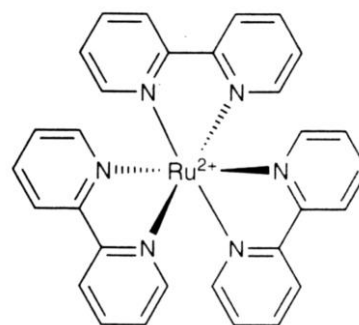
organinius šviesos diodus, o jas kombinuojant galima gauti įvairius atspalvius ar baltą šviesą.

Šviesos diodų pritaikymas labai platus: švieslenčių ekranai, vaizdo ir nešiojamų kompiuterių monitoriai, spalvoti mirksintys indikatoriai įvairioje įrangoje, signalinės ir avarinės šviesos, šviesoforai, apšvietimas, fotoaparatai blykstės, naktinio matymo įranga (infraraudoni šviesos diodai) ir pan.

Organiniai šviesos diodai naudojami nedideliuose nešiojamuose monitoriuose (mobilių telefonų, skaitmeninių vaizdo kamerų, nešiojamų kompiuterių), taip pat naudojami plonuose televizorių ekranuose. 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 (metaloorganinis) šviesos diodas, pagrįstas vienu organiniu sluoksniu, kuriame organinė elektroliuminescencinė 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 pavaizduotas 4 paveiksle. Leidžiant srovę per diodą, vyksta trys procesai: krūvininkų injekcija į sluoksnį iš elektrodų,

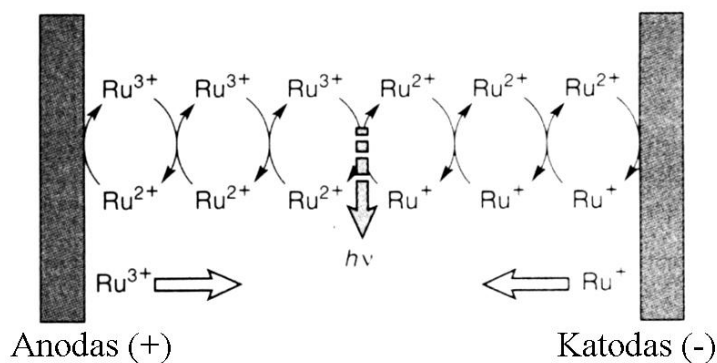


3 pav. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ struktūra.

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 ($\text{Ru}^{2+} - e^- = \text{Ru}^{3+}$). 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).

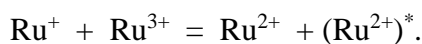
Krūvininkų transportas (elektronų link anodo ir skylučių link katodo) per sluoksnį

vyksta šuoliniu mechanizmu. Prie katodo susidaręs Ru^+ perduoda elektroną kaimyniniam Ru^{2+} . Atidavęs elektroną, Ru^+ oksiduojasi iki Ru^{2+} , o elektroną gavęs kaimyninis Ru^{2+} redukuojasi iki Ru^+ . Šita elektrono perdavimo grandinė tęsiasi, taip elektronas šuoliniu būdu juda tolyn nuo



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

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+} oksiduojasi 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 25 ml stiklinėlėje ištirpinama 0,042 g išdžiovinto $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 4 ml vandens. Į stiklinėlę įdedamas maišikliukas. Maišant magnetine maišykle, į tirpalą pridedama 0,094 g 2,2'-dipiridino ir 0,22 ml NaH_2PO_2 tirpalo. Stiklinėlė uždengiama įgaubtu (laikrodiniu) stikliuku ir maišomas tirpalas $90 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje paliekamas 30 min deflegmuotis (tai toks procesas, kai vyksta susidariusių garų kondensavimasis). Jei reikia, pastovaus tūrio palaikymui pridedama vandens. Į tirpalą pridedama 0,167 g NaBF_4 , ištirpinto 0,75 ml vandens. Stiklinėlė su tirpalu ataušinama iki ~ kambario temperatūros, po to ledo vonioje.

Susidarę kristalai nusiurbiami per nedidelį stiklo filtrą, praplaunami etanoliu ir išdžiovinami ore. **Paskaičiuojama gauto produkto išeiga.**

2. Metalorganinio šviesos diodo gaminimas ir tyrimas

Metaloorganinis šviesos diodas formuojamas ant stiklo plokštelės padengtos elektrai laidžiu oksido sluoksniu (pavyzdžiui, ant alavo(IV) jonais legiruoto indžio oksido sluoksniu: In_2O_3 (SnO_2)_x). Stikliuką švelniai nuplauname indų plovikliu ir vandeniu, pastatome vertikaliai ant rankšluostinio popieriaus ir leidžiame nudžiūti.

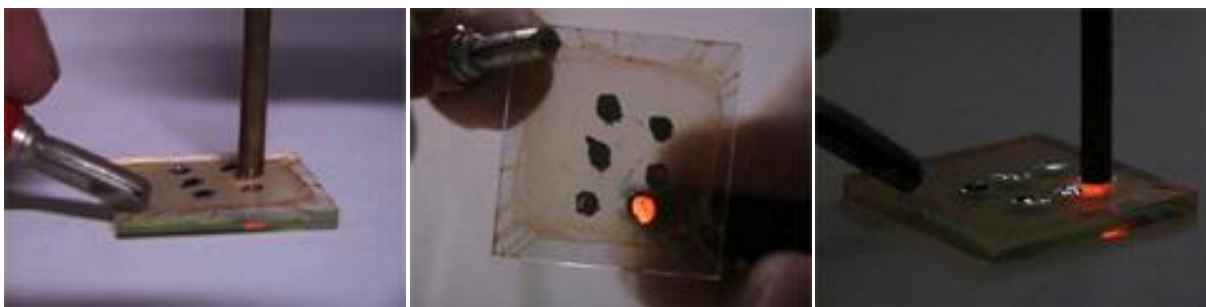
Kitoje stiklinėlėje ištirpinama 0,035 g $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ maždaug 3 mililitruose polivinilo alkoholio (PVA) tirpalo

Multimetru išmatuojama stiklo plokštelės elektrai laidžios pusės elektrinė varža. Varža matuojama švelniai priliečiant multimetromatavimo kontaktus priešinguose plokštelės kampuose. Išmatuota varža neturi viršyti 100 Ω .

Plokštelės laidžios pusės padengimą Ru komplekso sluoksniu geriausia atlikti sukamojo dengimo būdu (ang. spin-coating). Panaudojant vakuumą, stiklo plokštelė uždedama (laidžiu sluoksniu į viršų) Spin-coater aparato centrinėje dalyje. Viename plokštelės kampe paviršius uždengiamas lipnia juostele, šis Ru kompleksu nepadengtas paviršius bus naudojamas kontaktui nuo įtampos šaltinio prijungti. Vatos krapštuku ant stiklo plokštelės užtepamas **plonas** Ru komplekso tirpalo sluoksnis. Spin-coater aparatas uždengiamas dangčiu, apsaugančiu nuo galimo aptaškymo ir įjungiamas sukintis 30 s (2000 apsisukimų per minutę). Norint gauti reikiamo storio sluoksnį, Ru komplekso dengimas (tirpalo užtepimas ant stiklo plokštelės ir jos sukimas) kartojamas dar 2-3 kartus, stengiantis palikti plokštelės paviršiaus kraštus nepadengtus. Tarp atskirų dengimų sluoksnis padžiovinamas šilto oro srautu (naudojant karšto oro pūstuvą, pavyzdžiui, plaukų džiovintuvą). Baigus padengimą Spin-coater aparatas kruopščiai išvalomas.

Prieš užtepant kontaktus, Ru komplekso polimere sluoksnis turi būti gerai išdžiovinamas (5÷10 min naudojant karšto oro pūstuvą), kad pagamintas šviesos diodas veiktų. Kontaktams geriausia naudoti skystą eutektinį GaIn lydinį (75% Ga/25 % In). Dantų krapštuko galiukas pamirkomas į GaIn lydinį ir lydinys atsargiai užtepamas ant Ru komplekso sluoksniu, taip suformuojant apie 1÷2 mm diametro 3-6 kontaktus. Ru komplekso sluoksnį nesunku pažeisti, tad kontaktų užtepimas yra viena iš sunkiausių stadijų, kurią atliekant reikėtų pasikonsultuoti su laborantu ar dėstytoju.

Įsitikiname, kad uždavus įtampą pagaminti organiniai šviesos diodai šviečia. Tam tikslui, krokodilo tipo gnybtu teigiamas įtampos šaltinio (10 V) polius prijungiamas prie



5 pav. Pagamintų organinių šviesos diodų veikimo tyrimas

laidaus oksido sluoksnio (Ru kompleksu nepadengtame stiklo plokštelės kampe, prieš tai kamputis nuvalomas etanolium). Tyrimas atliekamas užtamsintoje patalpoje. Kontaktas 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. Suformuoto šviestuko sklaidžiama šviesa matoma iš kitos plokštelės pusės. Jei šviestukas nešviečia, gali būti, kad Ru kompleksu sluoksnis buvo pažeistas kontakto užtepimo metu. Tokiu metodu tikrinami visi suformuoti šviestukai.

Šviestukų veikimas pademonstruojamas dėstytojui.

Aprašomi tyrimo rezultatai.

3. Klausimų temos darbo gynimui

Puslaidininkiai, savitasis ir priemaišinis p, n laidumas.

Diodai, šviesos diodai, veikimo principai, pritaikymai.

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