



Patent dodatkowy
do patentu nr 93896

Zgłoszono: 27.03.79 (P. 214408)

Pierwszeństwo _____

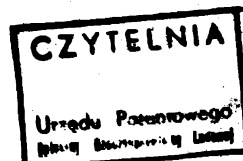
Zgłoszenie ogłoszono: 03.12.79

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1982

Int. Cl.²

H05B 33/14

H01L 33/00



Twórcy wynalazku: Teresa Langer, Jerzy Langer, Barbara Fulde

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Warszawa; Uniwersytet Warszawski, Warszawa (Polska)

Element elektroluminescencyjny

Przedmiotem patentu głównego nr 93 896 jest element elektroluminescencyjny wytworzony na bazie fluorku kadmu, w którym materiałem elektroluminescencyjnym są kryształy fluorku kadmu podwójnie domieszkowane trójwartościowymi pierwiastkami i manganem, o koncentracji elektronów w podwójnie domieszkowanym kryształku większej od 10^{15} cm^{-3} i koncentracji domieszek manganu N_{Mn} stanowiących centra świecące zawartej w granicach od 0,1% mol do 5% mol. Podwójnie domieszkowany kryształ fluorku kadmu jest przy tym oddzielony od elektrody metalicznej warstwą izolującą lub półizolującą.

Istotne według wynalazku podwójne domieszkowanie różnymi pierwiastkami dokonywane jest w celu wytworzenia przewodnictwa elektronowego w kryształku fluorku kadmu oraz w celu wytworzenia centrów świecących z tym jednak, że wytwarzanie centrów świecących odbywa się tylko przez domieszkowanie manganem. Przewodnictwo elektronowe uzyskiwane jest przez drugą domieszkę, którą stanowią pierwiastki trójwartościowe.

Elementy elektroluminescencyjne według patentu nr 93 896 dają silne światło zielone w temperaturze pokojowej z wydajnością kwantową powyżej 10^{-1} . Widmo elektroluminescencji pokrywa się tu z widmem fotoluminescencji i jego maksimum przypada przy $\lambda_{\text{max}} \approx 520$ nanometrów. Użyteczne jasności świecenia otrzymuje się przy mocy zasilania poniżej 100 mW/cm^2 .

Elementy elektroluminescencyjne według patentu głównego cechuje wysoka wydajność kwantowa oraz znaczna sprawność energetyczna. Mankamentem jest możliwość uzyskania w nich tylko zielonej barwy świecenia.

W toku badań nad rozszerzeniem zakresu widmowego elementów elektroluminescencyjnych wykonanych z domieszkowanego kryształu fluorku kadmu w postaci struktury metal-izolator-półprzewodnik według patentu nr 93 896 stwierdzono, że jeżeli zamiast manganu dla wytworzenia centrów świecących użyje się domieszki pierwiastka z grupy ziem rzadkich o koncentracji w granicach od 0,001% mol do 5% mol, to w zależności od rodzaju użytego pierwiastka można uzyskać różne barwy świecenia elementu, charakterystyczne dla rodzaju domieszki.

Przedstawiono położenia charakterystycznych pasm w widmie elektroluminescencji, przy drugim domieszkowaniu kryształu fluorku kadmu poszczególnymi pierwiastkami z grupy ziem rzadkich:

$\text{CdF}_2 : \text{Pr} \rightarrow \lambda_{\text{max}} \approx 480 \text{ nm}, 600 \text{ nm},$
 $\text{CdF}_2 : \text{Sm} \rightarrow \lambda_{\text{max}} \approx 570 \text{ nm}, 605 \text{ nm}, 650 \text{ nm},$
 $\text{CdF}_2 : \text{Eu} \rightarrow \lambda_{\text{max}} \approx 590 \text{ nm},$
 $\text{CdF}_2 : \text{Gd} \rightarrow \lambda_{\text{max}} \approx 275 \text{ nm}, 278 \text{ nm}, 312 \text{ nm},$
 $\text{CdF}_2 : \text{Tb} \rightarrow \lambda_{\text{max}} \approx 540 \text{ nm},$
 $\text{CdF}_2 : \text{Dy} \rightarrow \lambda_{\text{max}} \approx 480 \text{ nm}, 580 \text{ nm}, 670 \text{ nm},$
 $\text{CdF}_2 : \text{Ho} \rightarrow \lambda_{\text{max}} \approx 535 \text{ nm},$
 $\text{CdF}_2 : \text{Er} \rightarrow \lambda_{\text{max}} \approx 540 \text{ nm}, 660 \text{ nm},$
 $\text{CdF}_2 : \text{Nd} \rightarrow \lambda_{\text{max}} \approx 1060 \text{ nm},$

$\text{CdF}_2 : \text{Tm} - \lambda_{\text{max}} \approx 360 \text{ nm}, 460 \text{ nm}, 490 \text{ nm},$
 $\text{CdF}_2 : \text{Yb} - \lambda_{\text{max}} \approx 960 \text{ nm}.$

Jak z powyższego widać, domieszkowanie ziemiami rzadkimi użytymi jako druga domieszka fluorku kadmu w strukturze metal-izolator-półprzewodnik, daje możliwość uzyskania wydajnej luminescencji w szerokim zakresie widmowym, od bliskiego ultrafioletu poprzez obszar widzialny do bliskiej podczerwieni.

Stwierdzono ponadto, że w elemencie elektroluminescencyjnym według patentu nr 93 896 można uzyskać sumę charakterystycznych emisji składowych domieszek, jeżeli zamiast manganu dla wytworzenia centrów świecących użyje się jako drugiej domieszki dwu lub więcej pierwiastków z grupy ziem rzadkich z tym, że koncentracja łączna wszystkich pierwiastków drugiej domieszki zawiera się w granicach od 0,001% mol do 5% mol.

Dalsze badania nad elementem elektroluminescencyjnym według patentu głównego nr 93 896 wykazały, że uaktywnienie elektroluminescencyjne kryształu fluorku kadmu można uzyskać na drodze jednokrotnego domieszkowania tego kryształu wielkością pierwiastków z grupy ziem rzadkich.

Według wynalazku koncentracja pierwiastka z grupy ziem rzadkich zawiera się w granicach od 0,001% mol do 5% mol, w którym to przedziale, w zależności od rodzaju pierwiastka, stężenie użytej domieszki spowoduje obok wytworzenia centrów świecących także jednocześnie koncentrację elektronów w kryształach do wartości co najmniej 10^{15} cm^{-3} . W tym przypadku jednokrotna domieszka pierwiastka z grupy ziem rzadkich spełnia rolę podwójną, zarówno aktywatora wytwarzającego centra świecące jak również rolę płytkich donorów wytwarzających przewodnictwo elektryczne kryształu.

Jak opisano wyżej, elementy elektroluminescencyjne zbudowane z kryształów fluorku kadmu domieszkowanych ziemiami rzadkimi świecą w szerokim zakresie widmowym. Wykorzystując tę właściwość wynalazek przewiduje wyposażenie elementu w filtr barwny usytuowany na zewnątrz elementu, bezpośrednio przed kryształem fluorku kadmu. Dzięki temu można uzyskać selektywną zmianę koloru emisji elementu bez zmiany składu chemicznego podłoża. Filtr może być przy tym łączony z elementem w sposób trwały, jak też może stanowić element wymienny.

Elementy elektroluminescencyjne według wynalazku charakteryzują się wysoką wydajnością kwantową i znaczną sprawnością energetyczną. Ich główną zaletą jest jednak możliwość uzyskania dowolnej barwy świecenia w pełnym zakresie widmowym. Stwarza to możliwość wykorzystania elementów według wynalazku jako wzorcowych źródeł światła służących do kalibracji spektralnej w szerokim zakresie widma światła widzialnego, jak też ultrafioletu i podczerwieni. Elementy według wynalazku znajdują również korzystne zastosowanie jako wyświetlacze określonych stanów w urządzeniach elektronicznych, teletechnicznych, sygnalizacyjnych i podobnych, a także jako wskaźniki elektroluminescencyjne o nietypowych kształtach powierzchni.

Przykład I. Kryształ CdF_2 domieszkowano 0,35% mol Eu i 0,1% mol Y. Domieszka Eu pełniła rolę aktywatora luminescencji, zaś Y rolę płytkiego donora dającego przewodnictwo elektryczne.

Na uzyskanym materiale elektroluminescencyjnym została wykonana przez naпыlanie struktura metal-izolator-półprzewodnik, przy czym izolatorem była warstwa CaF_2 o grubości 0,5 mikrometra, zaś warstwą metaliczną spełniającą rolę elektrody blokującej było złoto. Tak wykonane elementy zasilano napięciem przemiennym o amplitudzie napięcia przyspieszającego do 100 V i depolaryzującego do 10 V. Elementy emitowały intensywne światło pomarańczowe, przy czym około 80% emisji skoncentrowane było w linii emisyjnej o długości fali $\lambda = 590,2$ nanometrów związanej z przejściem $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ wewnątrz powłoki $4f$ Eu^{3+} .

Przykład II. Kryształ CdF_2 domieszkowano podwójnie stosując jako domieszki wytwarzające centra świecące 0,1% mol Er i 0,1% mol Eu. Z otrzymanego materiału luminescencyjnego wykonano element o strukturze metal-izolator-półprzewodnik postępując jak w przykładzie I. W wyniku zmieszania emisji od obu składowych domieszek aktywatora luminescencji, otrzymano barwę emisji żółtą z odcieniem zielonym.

Przykład III. Kryształ CdF_2 domieszkowano jednokrotnie 2% mol Tm. Z otrzymanego materiału luminescencyjnego wykonano element o strukturze metal-izolator-półprzewodnik postępując jak w przykładzie I. Uzyskano niebiesko-fioletową elektroluminescencję elementu związaną z rekombinacją promienistą wewnątrz powłoki elektronowej $4f$ Tm^{3+} o średniej wydajności kwantowej około 1%.

Przykład IV. Kryształ CdF_2 domieszkowano jednokrotnie 0,001% mol Gd. Z otrzymanego materiału elektroluminescencyjnego wykonano element o strukturze metal-izolator-półprzewodnik postępując jak w przykładzie I. Uzyskano elementy emitujące ultrafiolet o długości fali $\lambda = 312,5$ nanometra.

Przykład V. Przewodzący kryształ CdF_2 domieszkowano 0,01% mol Dy dla wytworzenia centrów świecących. Z otrzymanego materiału elektroluminescencyjnego wykonano element o strukturze metal-izolator-półprzewodnik postępując jak w przykładzie I. Uzyskano element o luminescencji białej z odcieniem żółtym Dy^{3+} , na którą składały się trzy równo intensywne pasma w obszarach: niebieskim ($\lambda = 480 \text{ nm}$), pomarańczowo-żółtym ($\lambda = 580 \text{ nm}$) oraz czerwonym ($\lambda = 670 \text{ nm}$). Stosując na powierzchni kryształu fluorku kadmu filtry barwne: niebieski, żółty lub czerwony uzyskano selektywną zmianę koloru emisji elementu bez zmiany składu chemicznego podłoża.

Zastrzeżenia patentowe

1. Element elektroluminescencyjny, w postaci struktury metal-izolator-półprzewodnik, w którym materiałem elektroluminescencyjnym jest kryształ fluorku kadmu domieszkowany podwójnie pierwiastkami metalu, z których jedną grupę domieszek stanowią trójwartościowe pierwiastki będące płytkimi

5

kimi donorami zaś druga domieszka wytwarza centra świecące w kryształach, a kryształ fluorku kadmu jest oddzielony od elektrody metalicznej warstwą izolującą lub półizolującą, według patentu nr 93 896, **znamienny tym**, że drugą domieszką w kryształach fluorku kadmu, wytwarzającą centra świecące jest pierwiastek z grupy ziem rzadkich o koncentracji w granicach od 0,001% mol do 5% mol.

2. Element elektroluminescencyjny, w postaci struktury metal-izolator-półprzewodnik, w którym materiałem elektroluminescencyjnym jest kryształ fluorku kadmu domieszkowany podwójnie pierwiastkami metalu, z których jedną grupę domieszek stanowią trójwartościowe pierwiastki będące płyt. 5
kimi donorami zaś druga domieszka wytwarza centra świecące w kryształach, a kryształ fluorku kadmu jest oddzielony od elektrody metalicznej warstwą izolującą lub półizolującą, według patentu nr 93 896, **znamienny tym**, że druga domieszka w kryształach fluorku kadmu, wytwarzająca centra

6

świecące, składa się z dwu lub więcej pierwiastków z grupy ziem rzadkich o łącznej ich koncentracji w granicach od 0,001% mol do 5% mol.

3. Element elektroluminescencyjny, w postaci struktury metal-izolator-półprzewodnik, w którym materiałem elektroluminescencyjnym jest kryształ fluorku kadmu domieszkowany pierwiastkami metalu dla uzyskania przewodnictwa elektronowego oraz wytworzenia centrów świecących i kryształ ten jest oddzielony od elektrody metalicznej warstwą izolującą lub półizolującą według patentu nr 93 896, **znamienny tym**, że kryształ fluorku kadmu jest domieszkowany jednokrotnie do koncentracji domieszki w granicach od 0,001% mol do 5% mol, a domieszką tą jest pierwiastek z grupy ziem rzadkich.

4. Element elektroluminescencyjny według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że jest wyposażony w filtr barwny usytuowany na zewnętrznej stronie elementu, bezpośrednio przed kryształem fluorku kadmu.