

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КЕРАМИКИ ИЗ СМЕСИ $ZnO$ и $Bi_2O_3$ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ЗНАКОВЫХ ИНДИКАТОРОВ

За последние годы появилось большое количество работ (1—15), посвященных вопросам применения электролюминесценции для создания индикаторных панелей.

Общие требования, которые предъявляются к подобного рода устройствам, следующие.

1. Относительно высокое значение поверхностной яркости.
2. Высокая контрастность изображения.
3. Спектральный состав излучения должен быть близок к относительной видности глаза.
4. Максимальная световая отдача. Во всяком случае, она должна быть не меньше, чем у ламп накаливания (10—20 лм/вт).
5. Средний срок физической жизни электролюминесцентной знаковой панели должен соответствовать лучшим образцам существующих в настоящее время осветительных устройств.

Каждый в отдельности из приведенных пунктов может быть выполнен уже сейчас при имеющемся уровне развития электролюминесцентной техники. Однако, основные отступления от указанных выше требований возникают в процессе осуществления определенных устройств и связаны в основном с конструктивными трудностями.

Так, для получения хорошей контрастности изображения обычно вводятся дополнительные звенья управления яркостью свечения отдельных ячеек люминесцентной панели. Для этого используются специальные элементы, обладающие свойствами нелинейных сопротивлений. Ими могут быть различного типа полупроводниковые диоды или нелинейные полупроводниковые сопротивления на основе карбида кремния (4—14).

Наличие дополнительных элементов и все еще низкая поверхностная яркость не позволяет изготовить индикаторные электролюминесцентные устройства малого размера (10).

В данной работе рассматривается вопрос об изготовлении знаковых электролюминесцентных индикаторов на основе керамических образцов из смеси  $ZnO$  и  $Bi_2O_3$ .

Выбор указанной смеси обусловлен удачным сочетанием в одном и том же объекте основных свойств нелинейных полупроводниковых сопротивлений (16—22) с вполне достаточной поверхностной яркостью.

## 1. Технология изготовления знакового электролюминесцентного индикатора

Методика получения керамических электролюминесцентных образцов из смеси  $ZnO$  и  $Bi_2O_3$  в основном такая же, как описано в работах (16, 18, 19). Исходными материалами служили два

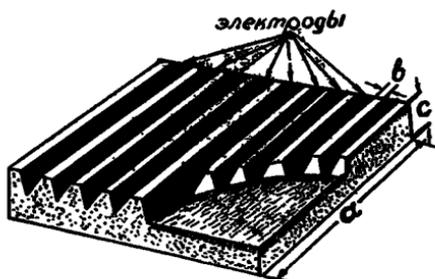


Рис. 1. Электролюминесцентная панель, изготовленная на основе керамики из смеси  $ZnO$  и  $Bi_2O_3$ .

окисла: окись цинка и висмута. Степень чистоты окиси цинка — чистая для люминофоров, степень чистоты окиси висмута — чистая для анализа. Последняя получалась лабораторным методом по схеме, рекомендованной в работе (24). Порошкообразная смесь с различным содержанием исходных материалов тщательно перемешивалась. Концентрация примесной окиси висмута изменялась от 0,2% до 60%. Процентное содержание

определялось по весу. Смесь в специальной пресс-форме прессовалась под давлением  $5 \cdot 10^2$  кг/см<sup>2</sup>. Затем проводилось спекание. Партии образцов с различным содержанием компонентов смеси подвергались обжигу в интервале температур от 800°С до 1200°С. Нагревание и охлаждение было также различным. Наиболее подходящими для изготовления знаковых индикаторов оказались образцы с 15% содержанием  $Bi_2O_3$ , спеченные при температуре 1000°С в течение 15 минут и охлажденные со скоростью 2 град/мин. Именно на них обнаружилась прочная связь между нанесенными на поверхность электродами и керамикой.

Нанесение электродов осуществлялось двумя способами. Электроды в форме цифры или буквы наносились либо на уже спеченные и тщательно отшлифованные образцы путем напыления металла ( $Zn$ ,  $Sn$ ,  $Bi$ ) через трафарет, либо использовались металлические электроды, вставляемые в специальные V-образные углубления, которые вырезались на образце до того, как он подвергался спеканию рис. 1. Внесение металлических электродов в заранее подготовленные углубления проводилось следующим образом. Образец нагревался до температуры, соответствующей температуре плавления металла, из которого предполагалось делать электрод, затем с помощью

медной иглы углубление равномерно заполнялось расплавленным металлом. Керамика и металл хорошо сплавлялись, образуя прочное соединение. Особенно хорошие результаты получились при

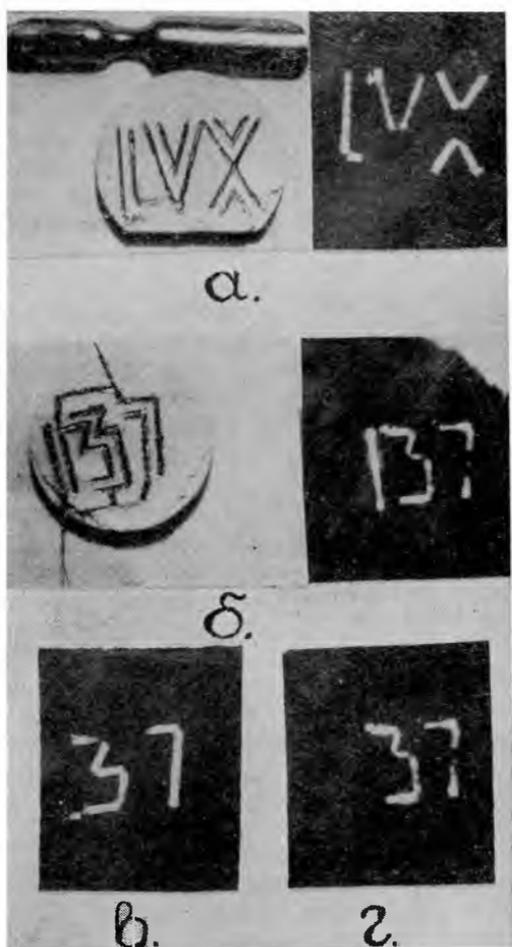


Рис. 2. Знаковые индикаторы а, б и их электролюминесценция, свечение панели с напыленными электродами (в) и с вплавленными (г).

использовании в качестве электродов сплава, состоящего из 60% — Zn, 30% — Sn, 20% — Bi. Пайка выводов осуществлялась легкоплавким припоем. На рис. 2 представлены фотографии внешнего вида знаковых индикаторов и их электролюминесценция. Сравнение рис. 2 (а, б, в, г) показывает, что электролюминесцен-

ция, возникающая между напыленными электродами (*в*), более однородна и интенсивна, чем в случае впаянных электродов (*г*).

## 2. Спектральный состав излучения

Вопрос о спектральном составе излучения в зависимости от величины тока, температуры и электрических свойств исследуемой керамики подробно рассмотрен в работах (17, 21).

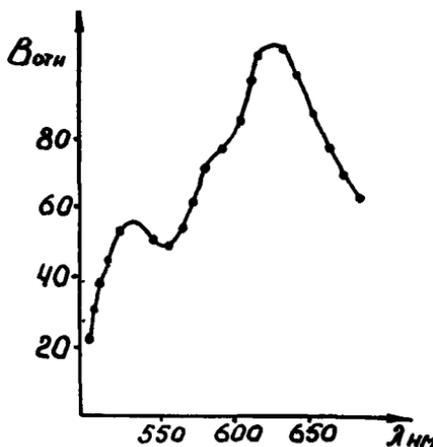


Рис. 3. Спектральный состав электролюминесценции керамики из смеси  $ZnO$  и  $Bi_2O_3$

Спектр излучения образцов, используемых в качестве знаковых индикаторов и полученных при указанных в предыдущем параграфе условиях с 15% содержанием примесной  $Bi_2O_3$ , представлен на рис. 3. Из рисунка видно, что в спектре излучения наблюдается два максимума излучения — один, основной, расположен в области 629 нм, другой, дополнительный, с максимумом в области 530 нм. По сравнению с результатами предыдущих работ максимумы излучения смещены в коротковолновую область спектра. Вероятнее всего это происходит вследствие вторичной термической обработки (при нанесении электродов) и дополнительной активации образца цинком, являющимся основной частью электродного сплава.

## 3. Электрические характеристики и яркость электролюминесценции

Данные об электрических свойствах исследуемой керамики позволяют выбрать наиболее подходящие условия возбуждения электролюминесценции для получения максимальной яркости.

Электрические свойства керамики резко отличаются от электрических свойств исходных материалов (16—22). Одним из таких отличительных свойств является то, что керамика из смеси  $ZnO$  и  $Bi_2O_3$  относится к классу нелинейных полупроводниковых сопротивлений (18).

Характер вольтамперных характеристик, их поведение при изменении величины приложенного напряжения, частоты и температуры позволяет считать, что переходы между  $ZnO$  и  $Bi_2O_3$  включены последовательно встречно (12, 13, 21, 22). Наблюдаемая в изучаемых образцах электролюминесценция, повидимому, и свя-

зана с рекомбинацией носителей тока на дефектах структуры кристаллической решетки ZnO в области контакта ZnO и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Именно нелинейные свойства керамики позволяют построить знаковый индикатор таким образом, чтобы появление нужного светящегося знака происходило при определенном уровне возбуждения.

Естественно, что существенную роль в этом случае будет играть величина коэффициента нелинейности. Максимально достижимый для данных образцов коэффициент нелинейности  $\beta = 5$ .

На рис. 4 приведены статические характеристики одного и того же образца для трех различных полосок, отличающихся друг от друга расстоянием между электродами.

На каждой из характеристик отмечен уровень яркости, соответствующий определенному значению постоянного напряжения и тока. Соотношение яркостей полосок таково, что при хорошей видимости первой остальные видны слабо.

Возбуждение электролюминесценции переменным напряжением требует изучения динамических вольтамперных характеристик (рис. 5).

Увеличение частоты ведет к уменьшению нелинейности и появлению токовой гистерезисной петли. Раздвоение вольтамперной характеристики вызвано ростом реактивной составляющей тока через образец. Чтобы несколько расширить частотный интервал и сохранить достаточно высокий коэффициент нелинейности, можно воспользоваться коррекцией реактивной составляющей тока путем параллельного включения индуктивности. Однако и эта мера не позволяет добиться значительного роста яркости в широком интервале частот. Обычно (для нормальных температур) максимум яркости находится в области частоты 0,5 кГц (рис. 6). Подобный ход зависимости яркости от частоты связан со значительным рассеянием мощности на образце.

В связи с этим весьма важным является изучение таких электрических характеристик керамики, как величина потерь и относительная диэлектрическая постоянная ( $\epsilon'$ ) и их зависимость от частоты.

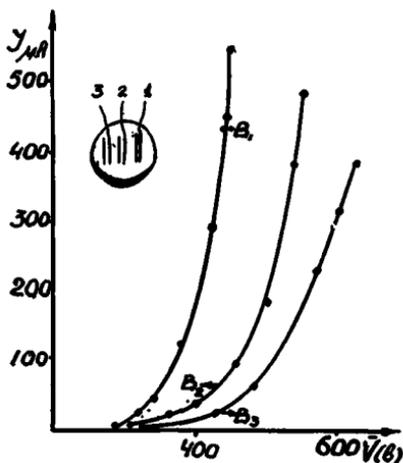


Рис. 4. Вольтамперные характеристики элементарных ячеек ( $a = 1$  см,  $\vartheta_1 = 0,75$  мм,  $\vartheta_2 = 0,85$  мм,  $\vartheta_3 = 1$  мм). Уровень яркости соответствующий напряжению 440 в,  $B_1 = 20$  нит,  $B_2 = 0,8$  нит,  $B_3 = 0,6$  нит.

Измерения диэлектрической проницаемости проводились по методу М. С. Космана (22) в интервале частот от 0,1 до 10 кгц для образцов с различным содержанием примеси из  $\text{V}_2\text{O}_5$ , приго-

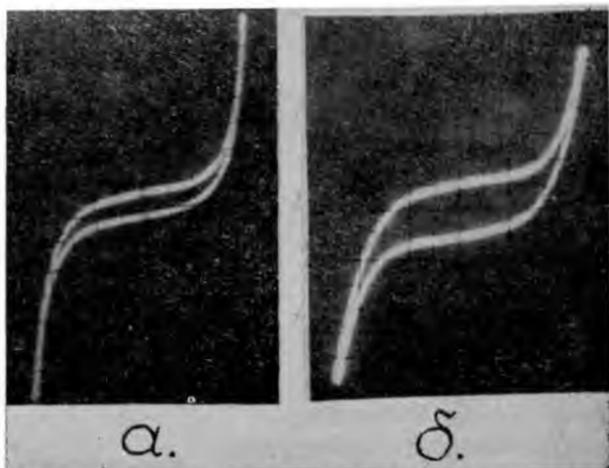


Рис. 5. Динамические вольтамперные харатеристики элементарной ячейки ( $a = 1 \text{ см}$ ,  $\sigma = 0,75 \text{ мм}$ );  $V = 120 \text{ в}$   
 а)  $f_a = 100 \text{ гц}$  б)  $f = 1000 \text{ гц}$ .

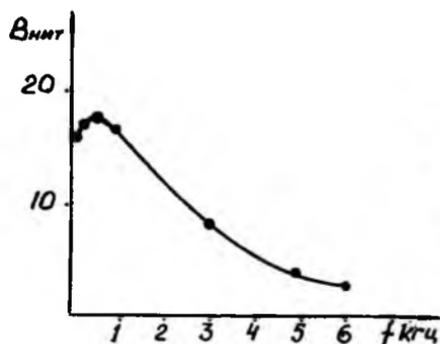


Рис. 6. Частотная зависимость яркости электролюминесценции ( $V = 400 \text{ в}$ ,  $a = 1 \text{ см}$ ,  $\sigma = 0,62 \text{ мм}$ ).

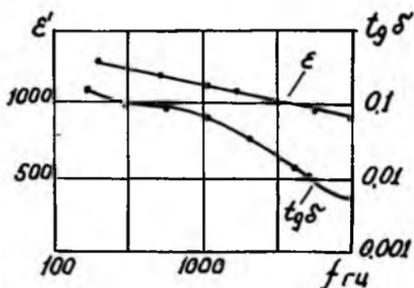


Рис. 7. Зависимость  $\text{tg} \delta$  и  $\epsilon'$  от частоты.

товленных при различных условиях предварительной термической обработки (время и температура спекания, скорость охлаждения). Установлено (17, 22), что  $\epsilon'$  может принимать значения от 100 до 1500, это в сотни раз превосходит значения диэлектрической проницаемости исходных материалов. Природа столь высоких  $\epsilon'$ , повидимому, связана со структурной поляризацией, обычно прояв-

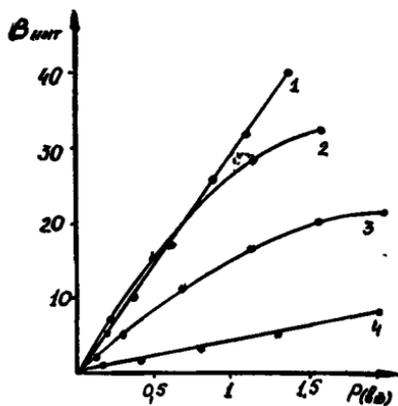


Рис. 8. Расход полной мощности при возбуждении электролюминесценции в элементарной керамической ячейке постоянным (1) и переменным (2—500 гц, 3—1600 гц, 4—3000 гц) напряжением.

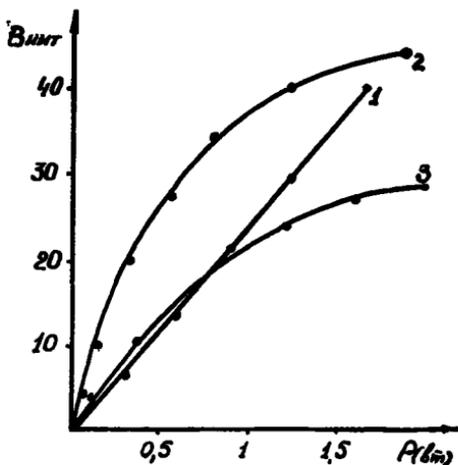


Рис. 9. Расход полной мощности при возбуждении электролюминесценции постоянным (1) импульсным напряжением, [(2) —  $\tau = 2000$  мксек,  $f = 20$  гц, (3) —  $\tau = 2000$  мксек,  $f = 1000$ , где  $\tau$  — длительность импульса, а  $f$  — частота следования импульсов].

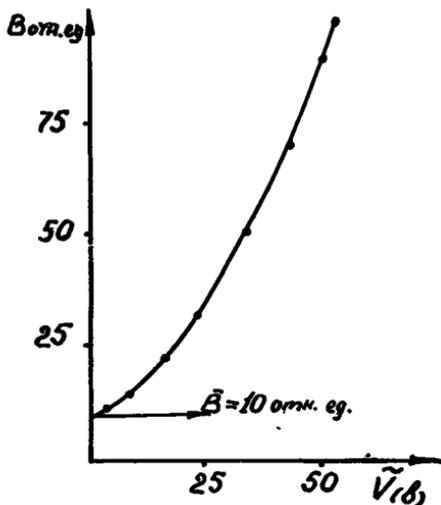


Рис. 10. Влияние «подсветки» переменным напряжением на уже существующую постоянную электролюминесценцию ( $V = 500$  в,  $I = 100$   $\mu$ А).

ляющейся в образцах, имеющих неоднородные (в отношении электропроводности) включения.

На рис. 7 представлены зависимости  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты для элементарной ячейки. Следствием подобного типа частотной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon'$  является значительное рассеяние мощности (рассеиваемая мощность возрастает пропорционально квадрату частоты), обусловленное, как сопротивлением переходных контактов, так и сквозной электропроводностью. Резкое повышение температуры образца (на 30—40°С выше комнатной) связано с большими потерями и ограничивает возможности получения высоких значений яркости электролюминесценции в широком интервале частот, рис. 8.

Для получения наибольшей яркости и поддержания ее в течение длительного времени на определенном уровне (при комнатной температуре) имеются следующие возможности. Во-первых, можно применять для возбуждения униполярные импульсы с достаточно большой скважностью (рис. 9). Во-вторых, значительно повысить яркость полного излучения можно, если на уже существующую постоянную электролюминесценцию воздействовать переменным напряжением (20) (рис. 10). И, наконец, уровень яркости, наблюдаемый при комнатной температуре, может быть превзойден более, чем на два порядка, при интенсивном охлаждении образца (таблица № 1).

Таблица № 1

Т°С	V (вольт)	I (μА)	B (нит)
+20	520	850	5
0	»	800	36,2
-20	»	782	143,7
-80	»	614	345
-180	»	435	1085

Приведенные результаты говорят о принципиальной возможности использования электролюминесценции керамики из  $\text{ZnO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  для изготовления знаковых индикаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лямичев И. Я., Орлов И. Н., Поручиков В. А. «Техника кино и телевидения», № 11, 43 стр., 1957.

2. Лямичев И. Я., Орлов И. Н. Материалы VII совещания по люминесценции, стр. 240, 1959.
3. Айви Г. Ф. «Вопросы радиолокационной техники», № 5, 1958.
4. Mash D. H. J. Scient. Instr. V. 37, № 1. 47, 1960.
5. Дмитриенко Д. Е., Савельев Г. А. Изв. ЛЭТИ вып. XVIII, 1960 г.
6. Соркин Ф. В. «Вопросы радиоэлектроники», вып. 5, стр. 52, 1960.
7. Лямичев И. Я., Орлов И. Н., Першин Г. Г., Таборко Н. И., Изв. АН СССР, сер. физ. т. 25. № 4, стр. 492, 1961.
8. Соркин Ф. В., Беляев А. П., Бородин Н. С. Изв. А. Н. СССР. сер. физическая, т. 25, № 4, стр. 527, 1961.
9. Соловейчик И. Е., Анищенко П. М. «Знаковая индикация и ее применение в современных радиоэлектронных устройствах». Изд. «Сов. радио». М. 1959 (обзор зарубежной печати 1947—1958).
10. Хениш Г. «Электролюминесценция», Издат. «Мир», стр. 339, М. 1964.
11. Овчаренко Е. «Радио», № 11, стр. 57, 1964.
12. Пасынков В. В., Савельев Г. А., Чиркин Л. К., «Нелинейные полупроводниковые сопротивления и их применение», изд. Судпромгиз, стр. 196, Л. 1962.
13. Electronics № 24, 1961.
14. Electronics № 4, № 7, 1962.
15. Electronics № 4, № 31, № 38, 1963.
16. Петцольд Э. Г. Изв. А. Н. Сер. физическая т. 24, № 1, стр. 104, 1960.
17. Косман М. С., Петцольд Э. Г. Учен. зап. ЛГПИ им. Герцена, т. 207, стр. 51, 1961.
18. Косман М. С., Петцольд Э. Г. Учен. зап. ЛГПИ им. Герцена, т. 207, стр. 191, 1961.
19. Петцольд Э. Г. Учен. зап. Мелекесского гос. пед. ин-та, т. 2 ч. 2, стр. 3, 1962.
20. Петцольд Э. Г. Учен. зап. Мелекесского гос. пед. ин-та, т. 2 ч. 2, стр. 11, 1962.
21. Петцольд Э. Г. Учен. зап. Мелекесского гос. пед. ин-та, т. 4, ч. 1, стр. 68, 1964.
22. Петцольд Э. Г. Диссертация, Ленинград, ЛГПИ им. Герцена, 1963.