

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2019

Bc. Patrícia Guricová



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**MOŽNOSTI PŘÍPRAVY BÍLE EMITUJÍCÍHO
ELEKTROLUMINISCENČNÍHO PANELU**

PREPARATION OF WHITE-ELECTROLUMINESCENT PANEL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Patrícia Guricová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1363/2018
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Patřicia Guricová**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název diplomové práce:

Možnosti přípravy bíle emitujícího elektroluminiscenčního panelu

Zadání diplomové práce:

Práce bude zaměřena na studium možností přípravy elektroluminiscenčního panelu pomocí tiskových technik. Cílem bude nalézt vhodný způsob přípravy panelu zajišťující dosažení maximální svítivosti. Práce bude studovat možnosti minimalizace reabsorpce emitovaného záření, která je hlavním zdrojem snížení svítivosti při míchání barev pro dosažení bíle emitujícího panelu.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Patřicia Guricová
student(ka)

doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Táto práca je zameraná na prípravu bielo emitujúceho elektroluminiscenčného panelu pomocou tlačových techník. Sú rozoberané možnosti prípravy panelu s cieľom minimalizácie reabsorpcie vo vrstve luminoforu a teda zvýšenie celkovej intenzity žiarenia. Za týmto účelom boli pripravené modelové zariadenia, ktorých aktívna vrstva fosforu bola vytlačená vo vzore pásikov alebo kruhov. Na týchto zariadeniach bol študovaný vplyv vkladaneho napätia a frekvencie. Bolo preukázané, že z hľadiska emisie bieleho svetla je v porovnaní so zmesou fosforov lepšie použiť dané vzory, pomery intenzít emisie oboch fosforov sa u štruktúrovaných panelov vyrovnávajú a teda viac blížia k bielemu svetlu. Výstupom práce je navrhnutý model, podľa ktorého je možno určiť potrebnú frekvenčnú oblasť pre získanie bielej emisie ACEL zariadení.

Abstract

The aim of this work is to prepare white emitting electroluminescent device using printing techniques. Preparation options are discussed in order to minimise reabsorption in the phosphor layer and thus increase the overall radiation intensity. Model devices were prepared, the active layer of phosphor printed in a pattern of stripes and circles. The impact of the applied voltage and frequency was studied on these devices. It has been shown that, in terms of white emission, it is better to use the patterns compared to the phosphor mixture. The ratios of emission intensities of both phosphors are more even, therefore closer to the white light. The output of this work is model designed to determine the necessary frequency area for obtaining the white emission of ACEL device.

Kľúčové slová

Elektroluminiscencia, štruktúrovaný ACEL panel, bielo emitujúci fosfor, tlačaná elektronika

Keywords

Electroluminescence, structured ACEL panel, white emitting phosphor, printed electronics

GURICOVÁ, Patrícia. *Možnosti přípravy bíle emitujícího elektroluminiscenčního panelu*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116288>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Martin Vala.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

POĎAKOVANIE

Touto cestou by som rada poďakovala doc. Mgr. Martinovi Valovi, Ph.D. za vedenie, odborné rady a korekcie pri spracovaní tejto diplomovej práce. Moje poďakovanie si taktiež zaslúžia Ing. Michal Hrabal a doc. Mgr. Ivaylo Zhivkov, Ph.D.

Obsah

1	Úvod.....	6
2	Elektroluminiscencia.....	8
2.1	Elektroluminiscencia vo vysokých poliach	8
2.2	Elektroluminiscenčné panely.....	9
2.2.1	ACEL panely	9
2.2.2	Hostiteľský materiál	10
2.2.3	Pásová teória.....	11
2.2.4	Mechanizmus emisie	12
2.2.5	Závislosť na napätí a frekvencii	14
3	Materiály pre ACEL.....	14
3.1	Luminiscenčné materiály založené na ZnS	15
3.2	Emisia bieleho svetla	17
3.3	CaS a SrS	18
3.4	Elektródy a dielektrikum	19
3.5	Metódy prípravy - Sieťotlač	19
4	Vnímanie farieb.....	21
4.1	Absorpcia a emisia svetla	21
4.2	Miešanie farieb	21
4.2.1	Aditívne základné farby.....	22
4.2.2	Subtraktívne základné farby	22
4.3	Farebné priestory	22
4.3.1	CIE xyY	24
5	Rádiometrické a fotometrické veličiny	24
6	Experimentálna časť	27
7	Výsledky a diskusie.....	28
7.1	Príprava panelov	28
7.2	Meranie optoelektrických vlastností.....	30
7.3	Aditívne miešanie	31
7.4	Vplyv geometrie	33
7.5	Závislosť na frekvencii a napätí	36
7.6	Optimalizácia emisie bieleho svetla	40
8	Záver	44
9	Použitá literatúra	45
10	Zoznam skratiek	49

1 ÚVOD

Bežne sa pre osvetlenie používajú fluorescenčné žiarovky alebo nízkotlakové výbojky. Tieto zariadenia však konvertujú len veľmi málo spotrebovanej elektrickej energie na svetlo. Preto bola vyvinutá technológia SSL (solid-state lighting). SSL svetelné zdroje produkujú viditeľné svetlo pomocou elektroluminiscencie. Elektroluminiscencia je fyzikálna vlastnosť materiálu, ktorý vyžaruje svetlo pokiaľ je naň privedené dostatočné napätie. Prvý krát ju pozoroval Destriau v roku 1936 pri študovaní ZnS [1].

Dva hlavné typy EL sú injekčná EL a EL vo vysokých poliach, ktorá je princípom fungovania ACEL zariadení. ACEL (alternating current electroluminiscence) panel je typ zariadenia, v ktorom tenká vrstva anorganického materiálu vytvára svetlo po aplikácii striedavého napätia. Typicky pozostáva zo štyroch vrstiev, dvomi elektródami, medzi ktorými sa nachádza aktívny materiál – fosfor a dielektrikum ako izolačná vrstva. Tieto zariadenia majú viaceré výhody, medzi ktoré patrí jednoduchá príprava pomocou materiálovej tlače, jednoduchá škálovateľnosť výroby, možnosť dosiahnutia vysokej reprodukovateľnosti – sme schopní nanášať viac obrazov na seba alebo vedľa seba, čo je výhodné hlavne z hľadiska tlačenej elektroniky. Ako elektroluminiscenčný materiál sa dnes vo všetkých komerčných zariadeniach využíva ZnS, dopovaný rôznymi prvkami, ktoré ovplyvňujú farbu emitovaného svetla. Jedným z problémom je doteraz snaha dosiahnuť stabilnú emisiu bieleho svetla. Bielo emitujúce panely sa pripravujú zmiešaním oranžového a modrého luminoforu a tu môže dochádzať k absorpcii primárneho modrého žiarenia časticami susedného oranžového fosforu. To má za následok pokles intenzity žiarenia a takisto farba svetla sa behom životnosti zariadenia mení. Tento problém sa pokúsili vyriešiť vedci z univerzity v Pukyongu [2], a to tým, že emitujúcu vrstvu pripravili v určitom vzore (pásiky, štvorce) kde sú jednotlivé luminofory od seba oddelené a teda nedochádza k tak intenzívnej reabsorpcii. Táto práca bola inšpirovaná týmto článkom a zaoberá sa možnosťami prípravy bielo emitujúceho elektroluminiscenčného panelu na základe použitia rôznych vzorov (pásiky, kruhy) a zistením, do akej miery sa v tomto prípade reabsorpcia prejaví.

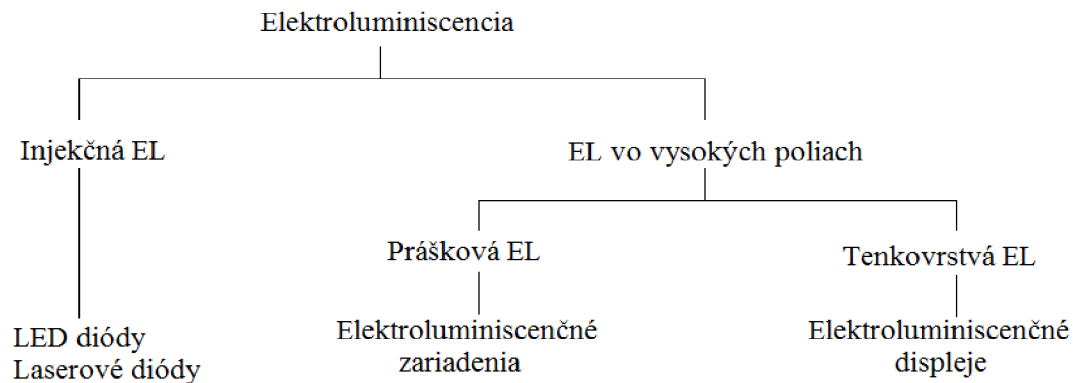
V práci bude najskôr popísaný princíp elektroluminiscencie a základná konštrukcia a popis ACEL zariadení. Kapitola 2.2 sa ďalej venuje mechanizmu emisie žiarenia a parametrom, ktoré ju ovplyvňujú. V kapitole 3 sú popísané jednotlivé materiály, ktoré sa najčastejšie používajú pre prípravu ACEL svetelných zdrojov a úvod do problematiky reabsorpcie, ktorej je táto práca venovaná. Ďalej je pozornosť venovaná vnímaniu farieb a ich popisu pomocou farebných

priestorov. Sú uvedené vybrané rádiometrické a fotometrické veličiny, ktoré sa používajú pre popis svetla, z hľadiska rozdielného vnímania svetla detektormi a ľudským okom.

V experimentálnej časti je popísaná problematika aditívneho miešania farieb a vplyv geometrie na výslednú farbu svetla. Biela emisia je posudzovaná z hľadiska vplyvu napätia a frekvencie vkladaneho na panel, a taktiež pomocou farebných diagramov. Sú diskutované výsledné závislosti. V záverečnej časti sú navrhnuté vhodné elektrické podmienky pre optimálnu emisiu bieleho svetla.

2 ELEKTROLUMINISCENCIA

Elektroluminiscencia (EL) je priama, teda netermálna generácia svetla spôsobená prechodom elektrického prúdu v materiáli. Materiál je polovodič, môže byť anorganický alebo organický. EL je v podstate konverzia elektrickej energie na optickú energiu elektrónovým relaxačným prechodom [2]. EL zariadenia, ktoré využívajú anorganické materiály možno rozdeliť do dvoch kategórií: elektroluminiscencia vo vysokých poliach a injekčná EL. Rozdelenie je zobrazené na **Obr. 1**. Injekčná EL nastáva, keď je svetlo generované rekombináciou páru elektrón-diera, blízko p-n spojenia. EL vo vysokých poliach možno ďalej rozdeliť na práškovú a tenkovrstvú EL. V tomto type EL svetlo vzniká na základe excitácie svetlo-emitujúceho centra (aktivátor) vysoko energetickým elektrónom. Elektróny získavajú vysokú energiu z elektrického poľa, v ráde 10^8 V/m, práve preto sa tento jav nazýva elektroluminiscencia vo vysokom poli [3]. Táto práca sa bude zaoberať prípravou ACEL panelu, ktorý patrí medzi práškové EL zariadenia.



Obr. 1: Rozdelenie jednotlivých typov EL

2.1 Elektroluminiscencia vo vysokých poliach

Tento jav pozoroval po prvý krát Destriau v 30. rokoch minulého storočia pri aplikácii elektrického poľa na suspenziu luminiscenčných častíc sulfidu zinočnatého ZnS v izolátore. EL vo vysokých poliach sa preto takisto nazýva Destriauov jav, spočíva v excitácii určitých luminiscenčných centier voľnými (majoritnými) nosičmi náboja urýchlenými v silnom elektrickom poli; môže sa jednať o striedavé alebo jednosmerné pole. Elektróny s vysokou energiou ju predajú luminiscenčným centrom, ktoré následne prechádzajú na excitované kvantové stavy. Tento stav musia nakoniec opustiť a prebytočnej energie sa zbavujú pri prechode na základný stav (relaxácia) emitáciou fotónov. Elektrónová excitácia a radičná relaxácia patria medzi elektrónové prechody a sú lokalizované v luminiscenčnom centre.

Aktívna vrstva môže byť tvorená dopovaným polovodičom prvkov zo skupiny II-VI, môže sa jednať o materiál práškový alebo anorganický/organický tenkovrstvý film [1],[3].

2.2 Elektroluminiscenčné panely

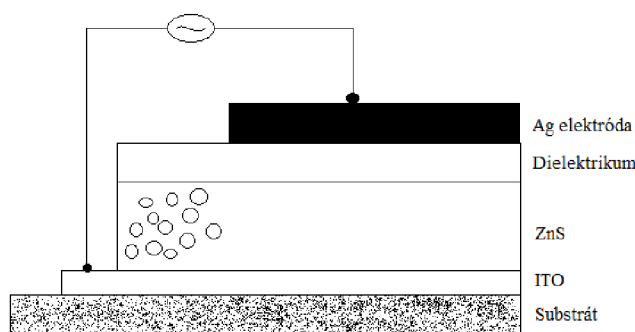
Elektroluminiscenčné zariadenia možno podľa konfigurácie luminoforu a vlnovej funkcie budiaceho napätia rozdeliť do štyroch kategórií:

- Tenkovrstvé EL zariadenia budené striedavým prúdom (ACTFEL)
- Práškové EL zariadenia budené striedavým prúdom (ACEL)
- Tenkovrstvé EL zariadenia budené jednosmerným prúdom (DCTFEL)
- Práškové EL zariadenia budené jednosmerným prúdom (DCEL)

Komerčne najvyužívanejšia je ACTFEL, najmä pre alfanumerické displeje. ACEL sa využívajú ako zadné osvetlenie pre LCD displeje a DCTFEL sa využívajú ako samostatné displeje. DC elektroluminiscencia sa aplikuje hlavne pre účely osvetlenia [4]. Táto práca sa zaoberá ACEL panelmi, preto bude ďalej rozoberaný iba tento typ zariadení.

2.2.1 ACEL panely

Tento typ vyvinul Sylvania na začiatku vývoja EL zariadení [5]. Štruktúra panelu je zobrazená na **Obr. 2**. Najdôležitejšou vrstvou u elektroluminiscenčných panelov je vrstva fosforu (luminoforu), ktorá emituje žiarenie v prípade, že je na ňu aplikované dostatočne silné elektrické pole. Ako luminofor sa používa vhodne dopovaný ZnS (zrná veľkosti 5-20 μm). Požadované hodnoty poľa sú rádovo 1,5 MV/cm. Kvôli takto vysokému poľu, by každá nedokonalosť, defekt prítomný v tenkej aktívnej vrstve spôsobila skrat, v prípade, že by bola aktívna vrstva v priamom kontakte s elektródami. Preto je potrebná izolačná vrstva. Ako dielektrikum sa využíva materiál s vysokou dielektrickou konštantou (relatívnou permitivitou), najčastejšie BaTiO₃ ($\epsilon_r=1\ 200-10\ 000$, pri 20°-120°C). Spodná a vrchná elektróda uzatvárajú základnú štruktúru panelu. Aspoň jedna elektróda musí byť transparentná, schopná prepustiť emitované svetlo. Všetko nesie substrát, ktorý je buď zo skla alebo flexibilného plastu [5],[6].



Obr. 2: Štruktúra ACEL panelu

2.2.2 Hostiteľský materiál

Elektroluminiscenčným materiálom využívaným v ACEL dodnes dominuje ZnS. Emisia svetla je však vždy spojená s určitým defektom alebo prímiesovým atómom. Defekty v ZnS môžu byť jednak vnútorné, to znamená, že tieto defekty sa nachádzajú buď v Zn alebo S mriežke, alebo môžu byť vonkajšie, spôsobené nečistotou alebo úmyselne včleneným dopantom. Tieto defekty samozrejme ovplyvňujú optické aj elektrické vlastnosti polovodičov [3].

Zavedením prímiesových atómov typu donoru či akceptoru vznikne nová hlboká defektná hladina uprostred zakázaného pásu. Tieto hladiny sprostredkujú efektívnu nežiarivú rekombináciu, ak je však koncentrácia včleneného atómu dostatočná, rekombinácia sa prejaví ako luminiscencia. Luminiscencia vzniká žiarivou rekombináciou nosičov náboja z chvostových stavov s nosičom náboja opačného znamenia zachyteného na defektnej hladine [7].

ZnS ako elektroluminiscenčný hostiteľský materiál by mal spĺňať určité kritériá:

- Jeho zakázaný pás by mal byť dostatočne veľký na to, aby svetlo emitované z luminiscenčného centra nebolo absorbované (hostiteľ by mal byť transparentný v rozmedzí elektromagnetického spektra, ktoré nás zaujíma). Zakázaný pás by mal byť široký minimálne 3,1 eV (400 nm). Prevod medzi energiou, vlnovou dĺžkou a vlnovým číslom je

$$\lambda = \frac{1240}{E}, \lambda = \frac{1}{\omega} \text{ kde } \lambda = [\text{nm}], E = [\text{eV}] \quad (2.1)$$

- Hostiteľský materiál musí mať dobrú kryštalinitu. Aby bola udržaná dobrá kryštalinita pri koncentrácii dopantu (~1%), je žiadúce aby si odpovedala geometria častíc dopantu

a kryštálovej mriežky, a takisto valencia hostiteľského katiónu a katiónu luminiscenčného centra [8]

- Hostiteľ musí zabezpečiť mriežku, ktorá bude mať vhodnú symetriu pre luminiscenčné centrum.

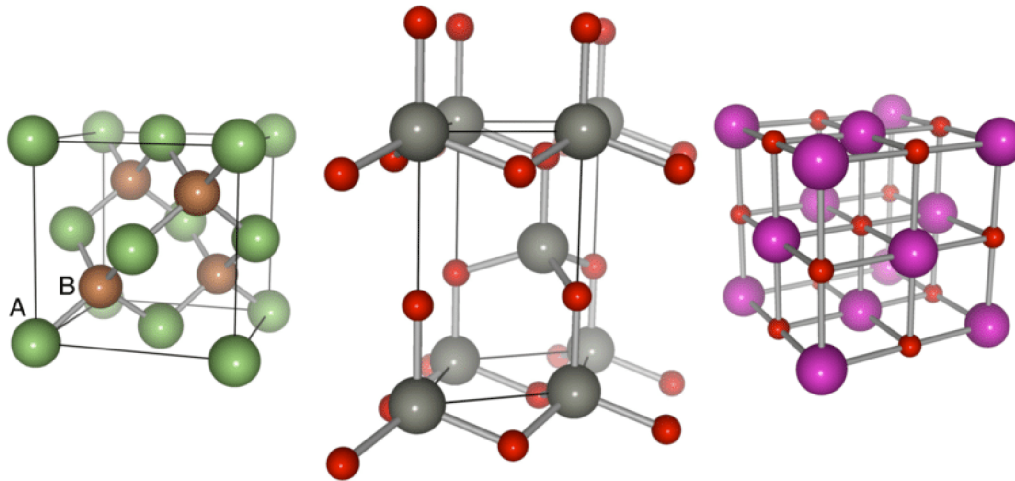
Ukázalo sa, že tieto podmienky najlepšie spĺňajú polovodiče založené na sulfidoch z II-VI skupiny, a to ZnS, CaS, SrS [9]. V **Tab. 1** sú uvedené niektoré fyzikálne vlastnosti týchto zlúčenín.

Tab. 1: Fyzikálne vlastnosti ZnS, CaS a SrS

Vlastnosť	IIb – VIb zlúčeniny	IIa – VIb zlúčeniny	
Zlúčenina	ZnS	CaS	SrS
Bod topenia (°C)	180-1900	2400	>2000
Zakázaný pás (eV)	3,6	4,4	4,3
Kryštálová štruktúra	Sfalerit, wurtzit	Halit	Halit
Dielektrická konštanta	8,3	9,3	9,4

2.2.3 Pásová teória

Kryštál pozostáva z periodicky usporiadaných atómov, čo sa nazýva kryštálová mriežka. Existujú rôzne druhy kryštalických mriežok a vo všeobecnosti sa rozdeľujú podľa symetrie. Na **Obr. 3** sú typické príklady kryštalickej štruktúry, halit (patrí jednej z kubických skupín), sfalerit (takisto kubická skupina) a wurtzit (hexagonálna skupina). Do úvahy treba brať elektrónové stavy v týchto kryštáloch. V izolovanom stave má každý atóm elektróny, ktoré existujú v diskretných energetických hladinách, a stavy týchto elektrónov sú charakterizované vlnovými funkciami [10]. Elektróny v jednotlivých atómoch okupujú definované atómové orbitály. V molekulách vznikajú prekryvové molekulové orbitály. V tuhej fáze, ktorá je tvorená veľkým množstvom ($n > 10^{20}$) viazaných atómov sa vytvorí veľké množstvo prekrývajúcich sa orbitálov a rozdiely medzi ich energiami sa stanú nekonečne malé. Dôsledkom toho je, že v tuhej fáze neexistujú diskkrétne energetické hladiny, ale kontinuálne energetické pásy [11].



Obr. 3: Dôležité typy kryštálovej štruktúry, zľava doprava: sfalerit, wurtzit, halit

- Valenčný pás – najvyšší rozsah elektrónových energetických hladín, kde sa elektróny bežne vyskytujú pri $T=0$ K
- Vodivostný pás – rozsah elektrónových energetických hladín, v ktorých má elektrón dostatočnú energiu aby sa odpútal od atómu a voľne sa pohyboval kryštálovou mriežkou
- Zakázaný pás – rozsah energetických hladín, v ktorých elektrón nie je schopný existovať.

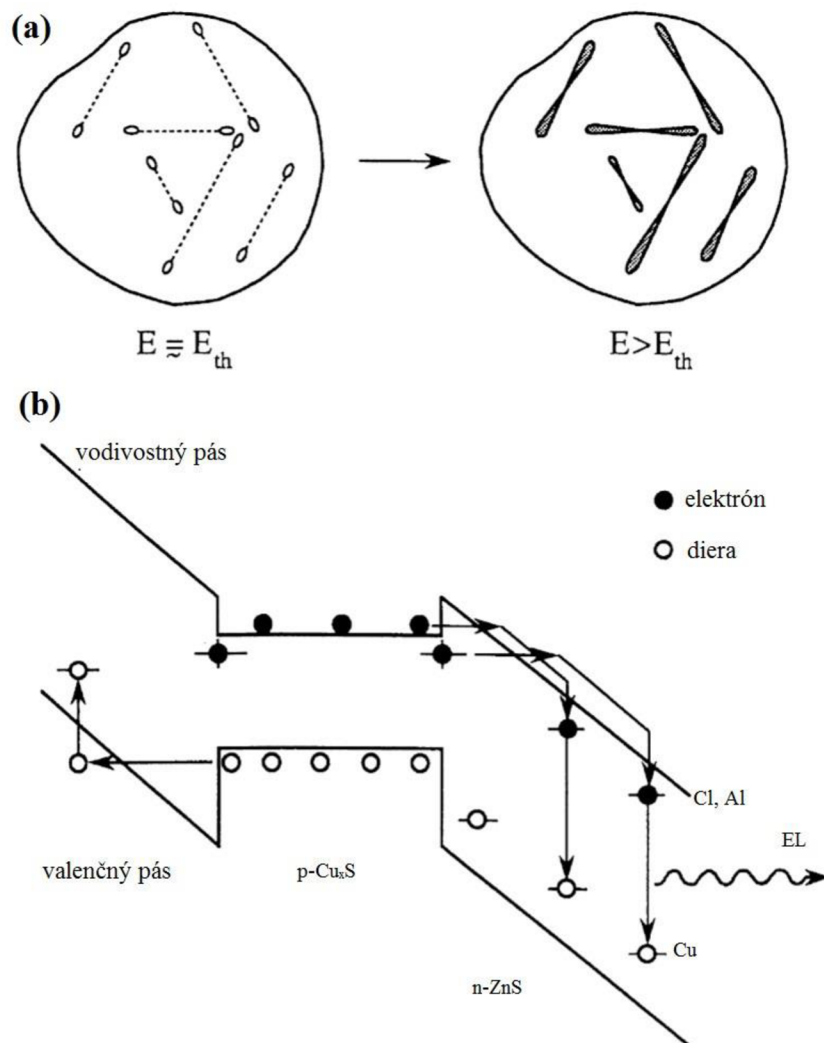
2.2.4 Mechanizmus emisie

Keď je na elektródy ACEL panelu aplikované dostatočne vysoké napätie, nosiče elektrónov sú injektované do vodivostného pásu luminoforu, kde sú urýchlené na vysoké rýchlosti vplyvom vloženého poľa. Prenos energie prebieha prostredníctvom procesu, ktorý sa nazýva nárazová excitácia luminiscenčných centier. Nasleduje žiarivá relaxácia, elektroluminiscencia.

Elektroluminiscencia v ZnS kryštáloch je nehomogénna, to znamená, že emisie pochádzajú z bodov, pruhov, alebo malých plôch. Výskum elektroluminiscencie kryštálov sulfidu zinočnatého ukázali, že emisia zvyčajne pochádza z lokalizovaných oblastí, ktoré sa javia ako samostatné čiary alebo body. Tieto oblasti predstavujú extrémne malú časť objemu kryštálu, v ráde 10^{-6} z celej častice. Z týchto experimentálnych výsledkov sa dospelo k záveru, že špecifické defekty, okrem chemicko-fyzikálnych defektov, ktoré slúžia ako emisné centrá, sú nevyhnutné pre výskyt elektroluminiscencie.

Mechanizmus emisie je zobrazený na **Obr. 4**. Keď elektrické pole prevyšuje hraničné elektrické pole E_{th} , EL emisia začína vytváraním malých jasných bodov. S rastúcim elektrickým poľom sa tieto body predlžujú, a vytvárajú emisné regióny v tvare kométy. Toto chovanie je vysvetlené

nasledujúcim spôsobom. EL prášky vypálené pri vysokých teplotách majú hexagonálnu štruktúru, ale nasledujúce chladnutie spôsobuje transformáciu do kubickej fázy (sfalerit). V prevažnej väčšine je v mriežke ZnS pre aplikáciu v ACEL prítomná meď, ako dopant. Tá sa následne usadzuje, vytvára zrazeniny v defektoch prítomných v časticiach ZnS. Výsledkom sú vodivé Cu_xS v tvare ihly a medzi týmito zrazeninami Cu_xS a ZnS sa vytvára hetero prechod, vid' **Obr. 4 (a)**. Aplikované pole je koncentrované na koncoch (hrotoch) ihliel. Preto môže aplikované pole indukovať lokálne pole veľkosti 10^8 V/m a viac. Takto veľké pole je schopné spôsobiť tunelovanie dier z jedného konca a elektrónov z druhého konca. Diery sú zachytené na rekombinačných centrách Cu a na druhej strane poľa elektróny rekombinujú s dierami aby tak došlo k žiarivej rekombinácii, **Obr. 4 (b)**. Čím väčšie sú častice, tým dlhšie budú ihly a takisto bude väčší nárast poľa [5],[12]-[15]



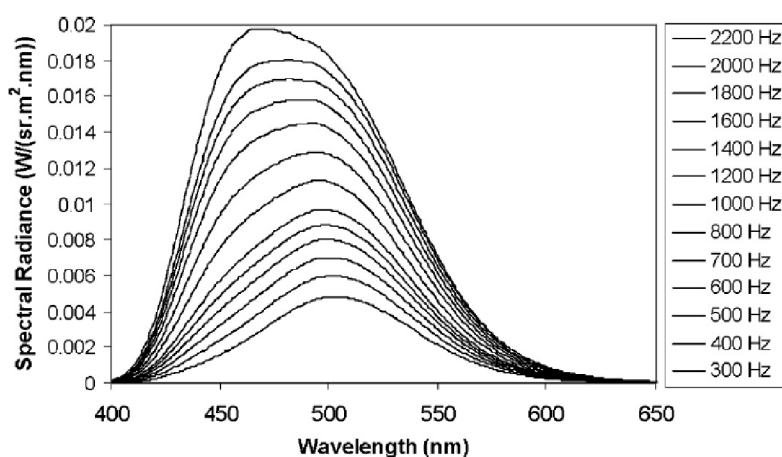
Obr. 4: Mechanizmus emisie v ZnS:Cu

2.2.5 Závislosť na napätí a frekvencii

Poloha liniek a bodov je v kryštáli pevne daná, ale jas závisí od smeru použitého elektrického poľa a je najvyšší, keď je pole paralelné s líniami. Tento smerový efekt je výraznejší pri vyšších frekvenciách. Ako sa zväčšuje aplikované pole, tie časti línie, ktoré sú najsilnejšie pri vysokom poli sú viditeľné ako prvé, potom sa formuje chvost a rastie na dĺžke. Čím dlhšie sú čiary, tým ľahšie dochádza k excitácii [14].

Účinnosť EL panelu sa môže posúdiť z hľadiska tvaru spektra emisie svetla a intenzity ožiarenia. V princípe sú závislé na vlastnostiach vytvorených vrstiev pomocou zvolenej metódy prípravy, frekvencii excitácie, aplikovanom napätí a na štruktúre zariadenia. Štúdium týchto parametrov je preto dôležité pre optimalizáciu ACEL zariadenia. Emisia svetla závisí na excitačnej frekvencii, aplikovanom napätí a na tvare jeho krivky. Napríklad, pri konštantnej excitačnej frekvencii sa ožiarenie zvyšuje s rastúcim napätím. Zvyšovaním aplikovaného napätia sa zväčšuje kinetická energia nosičov náboja tak, že môže dôjsť k viacerým zrážkam medzi elektrónmi dopantov a hostiteľských atómov, čo vedie k zvýšeniu intenzity ožiarenia.

Svietivosť je takisto ovplyvňovaná aj tvarom krivky napätia. Sínusový signál poskytuje vyššiu iradianciu ako aplikované pravouhlé pulzy pri rovnakom napätí a rovnakej frekvencii [2]. Vplyv frekvencie na jas EL závisí na danom type fosforu a farbe emisie. Napríklad zelená emisia bola pozorovaná pri nižších frekvenciách, zatiaľ čo maximum modrej emisie dominuje pri vyšších frekvenciách [16]. Na **Obr. 5** je vidieť posun maxima zo zelenej oblasti farebného spektra do modrej spolu so zvyšujúcou sa frekvenciou vkladanej napätia. Je zrejmé, že zvýšenie excitačnej frekvencie síce vedie k vyššej iradiancii elektroluminiscenčného panelu, avšak značne ovplyvňuje farbu emitovaného žiarenia [17],[18].



Obr. 5: Vplyv frekvencie na farbu emisie [18]

3 MATERIÁLY PRE ACEL

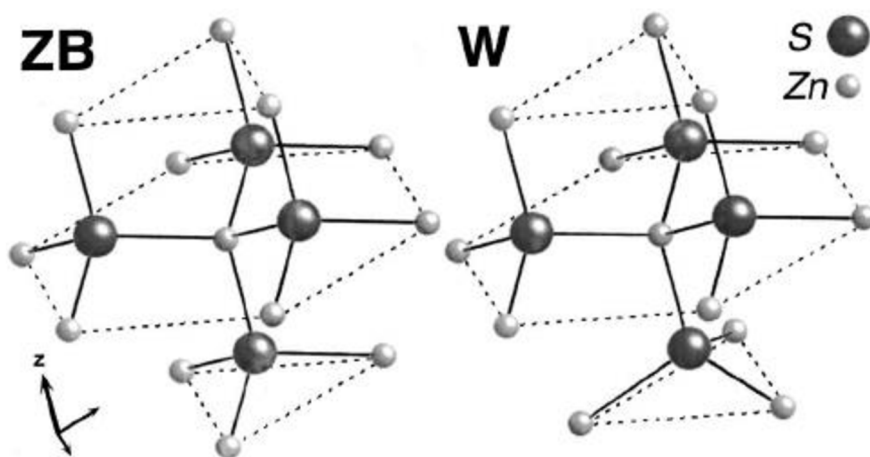
Vo všeobecnosti luminofor použitý pre elektroluminiscenčný panel pozostáva z materiálu dopovaného aktivátorom, ktorý je centrom emisie svetla. Vzhľadom na to, že pre chod zariadenia je potrebné celkom vysoké pole, nie všetky luminofory sú pre tieto aplikácie vhodné. Ako už bolo uvedené vyššie, je potrebné, aby zakázaný pás bol dostatočne široký na to, aby mohol emitovať viditeľné žiarenie z luminiscenčných centier bez toho, aby žiarenie absorboval. Rozsah zakázaných pásov vhodných pre ACEL sú od ~ 3 do $\sim 4,5$ eV. Výber materiálu je taktiež ovplyvnený kryštalinitou látky. Čím je vyššia kryštalinita, tým viac je v luminifore delokalizovaných prenášačov náboja. V amorfnom materiály nastáva transport elektrónov pomocou hopping transportu, ktorý nie je tak efektívny. Použitý materiál by takisto mal byť chemicky stabilný, v najlepšom prípade by nemal byť hygroskopický, a to z toho dôvodu, že panel bude prichádzať do styku so vzduchom a vlhkosťou. Pokiaľ má byť zachovaný nemienci výkon panelu, musí luminofor musí zostať stabilný počas celej dĺžky života zariadenia [19].

3.1 Luminiscenčné materiály založené na ZnS

Sulfid zinočnatý je dôležitým polovodičom a najdôležitejším materiálom pre ACEL. Vyskytuje sa v kubickej (sfalerit) a hexagonálnej (wurtzit) sústave, **Obr. 6**. Kubická fáza je viac stabilná pri nízkych teplotách (až do teploty fázovej premeny 1020°C). Je chemicky stabilný a je vhodný pre luminiscenčné aplikácie vďaka širokému zakázanému pásu 3,68 eV (sfalerit) a 3,80 eV (wurtzit) pri 300 K. ZnS má vysoký index lomu (záleží na vlnovej dĺžke) a značnú transmitanciu vo viditeľnej oblasti elektromagnetického spektra.

Emisia svetla z materiálu pochádza z dvoch typov mechanizmov: termálna emisia a luminiscencia. Pri luminiscenčnom procese je len veľmi malý počet atómov (vo väčšine prípadov nečistoty alebo kryštalové defekty) excitovaný a podieľa sa na emisii svetla. Atóm (ktorý tvorí nečistotu) alebo defekt a atómy, ktoré ho obklopujú vytvárajú luminiscenčné alebo emitujúce centrá. Vo väčšine luminoforov je luminiscenčné centrum tvorené nečistotou, ktorá je tam vopred zámerne začlenená a nazýva sa aktivátor [10]. Rôzne ióny prechodných kovov (Cu^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+) v ZnS vedú k vzniku luminiscencie v určitých vlnových dĺžkach v závislosti na metóde prípravy [18],[20].

Bežným aktivátorom v ZnS mriežke býva jednomocný ión medi (Cu^+) a ión, ktorý kompenzuje náboj, ako napríklad Cl^- a Br^- alebo trojmocný katión, napríklad Al^{3+} . Defekty vzniknuté vďaka prítomnosti týchto kompenzačných iónov sú považované za pasce elektrónov [20].



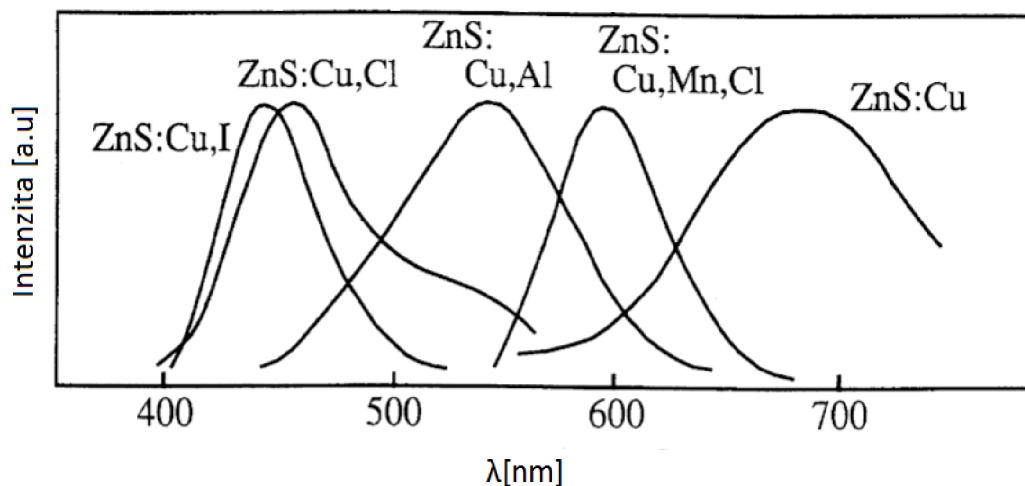
Obr. 6: Štruktúra sfaleritu (vľavo) a wurtzitu (vpravo)

Všetky komerčné zariadenia využívajú ZnS. Dostupné sú emisné farby od modrej do červenej, ale výber farieb je limitovaný kvôli obmedzenému počtu použiteľných dopantov. Obzvlášť náročná je generácia stabilnej bielej emisie. Buď musí byť zmiešaný oranžový (žltý) a modrý luminofor, alebo modrý alebo zelený emiter musí byť v kombinácii s fluorescenčným farbivom, ktoré generuje potrebnú vlnovú dĺžku. V oboch prípadoch je farebná interpretácia svetla vcelku slabá. Avšak vážnejší problém je, že životnosť rôznych luminoforov je v zmesi rôzna, a teda farba emitovaného svetla sa bude postupne meniť s časom [4].

Aktívne materiály založené na ZnS sú v prípade použitia pre ACEL vždy dopované Cu. Predpokladá sa, že veľká časť Cu je zodpovedná za excitačný mechanizmus, ktorý zahŕňa tvorbu CuS klastrov, a malá časť sa potom chová ako akceptor v nasledujúcej donor-akceptornej luminiscencii. Degradácia by bola potom spojená s úbytkom Cu-akceptorov, pravdepodobne elektromigráciou na povrch ZnS alebo CuS-klastrov [4].

Pre lepšie využitie ACEL je dôležité zvýšiť intenzitu luminiscencie a schopnosť kontrolovať emisné spektrum fosforu (**Obr. 7**), čo je možné dosiahnuť práve dopovaním iným prvkom (iónom). ZnS:Cu, kde nie je prítomný žiadny koaktivátor, vykazujú emisiu v červenej oblasti. Keď je mriežka ZnS aktivovaná s Cu (aktivátor) a Cl, I, Al (ko-aktivátor), vytvárajú sa donor(Cl, I, Al)-akceptorné (Cu) páry. EL je spôsobená rekombináciou párov elektrón-diera na donor-akceptorných miestach.

Kombinácia Cu a Al (ZnS:Cu, Al) dáva zelenú emisiu (~550 nm). Podobne luminofor ZnS:Cu,X (X = Cl, Br) emitujú modré žiarenie. Pokiaľ je koncentrácia aktivátora Cu približne rovnaká ako koncentrácia koaktivátora, emisná farba bude zelená. Ak bude koncentrácia Cu vyššia, emisia sa bude pohybovať viac v modrej oblasti. Emisiu modro-zeleného svetla možno



Obr. 7: Rôzna emisia luminoforu na základe dopantu [22]

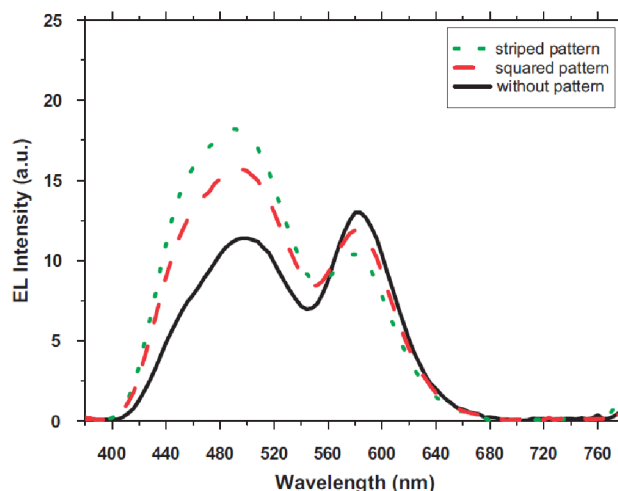
získať aj excitovaním blízkym UV žiarením, pomocou vysokotlakovej ortuťovej výbojky s vlnovou dĺžkou 365 nm [21]. Emisia je pripisovaná rekombinácii párov elektrón-diera v rekombinačných centrách medi.

Žlté emisné spektrum je získané, keď do ZnS:Cu,Cl luminoforu ako ďalší dopant použijeme dvojmocný kation mangánu (Mn^{2+}), maximum intenzity sa rovná vlnovej dĺžke 585 nm. Dochádza k tomu z dôvodu prenosu energie z Cu^{2+} na Mn^{2+} . Maximum intenzity sa blíži k vlnovej dĺžke 555 nm, čo zodpovedá maximu fotopickéj krivky. Regulovaním množstva Mn^{2+} možno dosiahnuť účinné žlté svetlo [18],[22].

3.2 Emisia bieleho svetla

Jedným z problémov pre luminiscenčné zariadenia je dosiahnuť emisiu bieleho svetla tak, aby bolo dlho stabilné a dostatočne intenzívne. Biele ACEL fosfory sa môžu pripraviť zmiešaním komplementárnych farieb, modrej (ZnS: Cu, Cl) a žltej (ZnS: Mn, Cu, Cl). Alternatívou je luminofor ZnS: Mn, Cu, Cl, ktorý má Cu aktivovaný modrý a zelený emisný pás, a Mn aktivovaný žltý emisný pás. Farba môže byť menená z teplej bielej na studenú, zmenou koncentrácií Cu a Mn [23],[24].

U bielo emitujúcich luminoforov, ktoré boli pripravené zmiešaním dvoch farieb, sa za príčinu nízkej intenzity žiarenia považuje reabsorpcia. Emisia modro emitujúceho luminoforu a dlhovlnný pás absorpčného spektra žltého emitujúceho fosforu sa prekrývajú. Prvotná emisia modrých luminofórnych častíc je teda absorbovaná susednými časticami žltého fosforu, preto je intenzita modrého svetla menšia ako v čisto modrom luminofore.



Obr. 8: Porovnanie konvenčného a štrukturovaných panelov [2]

Bolo publikované, že vyriešiť problém reabsorpcie je možno pomocou zmenšenia rozhrania medzi jednotlivými časticami ZnS a to tým, že sa namiesto jednoduchého zmiešania dvoch luminoforov, vytvorí štruktúrovaná aktívna vrstva. V takom prípade sú modré a žlté oblasti od seba oddelené a efekt reabsorpcie nie je tak veľký. Bolo zistené, že intenzita emisie svetla EL zariadení, ktoré majú vrstvu luminoforu nanosenú vo forme pásikov alebo štvorcov, je o 33 % a o 23 % vyššia [2]. Na **Obr. 8** sú porovnané intenzity píkovo bielo emitujúcich panelov. Cieľom tejto práce je príprava bielo emitujúcich panelov vrátane použitia štruktúrovaných aktívnych vrstiev luminoforu a zistenie do akej miery sa použité vzory prejavujú na emisii svetla.

3.3 CaS a SrS

Sulfidy kovov alkalických zemin sú jedinou alternatívou k ZnS s preukázanou, primeranou luminiscenciou ACEL. Rovnako ako u ZnS sa zdá, že luminiscencia je spojená s prítomnosťou Cu v CaS. Na rozdiel od ZnS však existuje oveľa viac správ o emisiách luminoforov dopovaných lanthanoidovými iónmi, ako napríklad CaS:Cu dopovaný európiom (CaS:Cu,Eu), samáriom (CaS:Cu,Sm), neodýmom (CaS:Cu,Nd). Najmä v nano-ZnS sú lanthanoidové ióny nerozpustné a preto môžu byť prítomné vo väčších kryštáloch, nie na substitučných miestach, ale skôr vo forme zhlukov alebo nanoprecipitátov, a preto sú nedostupné pre excitáciu pomocou páru elektrón-diera. Avšak všetky tieto materiály sú omnoho reaktívnejšie s H₂O ako ZnS, a tak vykazujú oveľa rýchlejšiu degradáciu. Žiadny z nich sa komerčne nepoužíva v zariadeniach ACEL, zatiaľ čo SrS:Ce a SrS:Cu,Ag našli využitie v ACTFEL [4].

3.4 Elektródy a dielektrikum

V dnešnej dobe sa najčastejšie ako predná elektróda používa zmesný oxid indiu a cínu (ITO), ktorý je naprašovaný na polymérne substráty, zvyčajne polyetylén tereftalát. Avšak zvýšená spotreba indiu začína byť neudržateľná a sú potrebné ďalšie materiály. Alternatívou je oxid cínu dopovaný fluórom (FTO), ale jeho priemerná transmitancia je cca. 80% viditeľného svetla a taktiež jeho elektrická vodivosť nie je veľmi vysoká. Ďalšou možnosťou transparentného vodivého materiálu je 3,4-etyléndioxythiofén, organický polymér nazývaný PEDOT, ktorý je vhodný na použitie pre flexibilné substráty.

Na rozdiel od prednej elektródy, zadná nemusí byť transparentná a najrozšírenejšími a jedinými materiálmi, ktorý sa používajú u komerčných ACEL zariadení ako zadná elektróda sú strieborné a uhlíkové pasty. Uhlík je síce lacnejší, ale jeho vodivosť je v porovnaní so striebrom o 1-2 rády horšia, hodí sa preto skôr pre malé ACEL zariadenia. Vysoká vodivosť je pre väčšie plochy dôležitá, pretože vodivosť ovplyvňuje homogenitu elektrického poľa aktívnej vrstvy a teda aj homogenitu svetelnej emisie.

Dielektrikum pozostáva z titaničitanu barnatého, ferroelektrického materiálu. Hodnoty dielektrickej konštanty (relatívnej permitivity) sú pri izbovej teplote od 2 000 do 3 000. Pre použitie pre ACEL, pasta obsahuje BaTiO₃, polymérne spojivo a zmäkčovadlo. Funkciou dielektrika je nielen chrániť panel proti iskreniu a skratom, ale slúži takisto ako biely reflektor, ktorý odráža svetlo do prednej časti zariadenia. Aby dielektrikum neovplyvňovalo (nezoslabovalo) vložené elektrické pole, mali by byť vrstvy čo najtenšie a mať čo najvyššie hodnoty dielektrickej konštanty [4], [18], [25].

3.5 Metódy prípravy - Siet'otlač

Táto technika sa využíva pre prípravu hrubých vrstiev v mnohých oblastiach, napríklad pre prípravu elektrických obvodov a elektrochemických systémov. Tlačový stroj je zobrazený na **Obr. 9**. Využíva sa sieťovina, pomocou ktorej sa materiál prenáša na substrát. Tkanina je tvorená tenkými polyesterovými vláknami a je viazaná keprovou alebo plátňovou väzbou. Na miestach, kde farba nemá prechádzať je fotorezist, ktorý sa vytvára fotochemicky. Na mieste, kde farba má prechádzať sa stierkou pretlačí cez vzor. Maximálne množstvo prenesenej farby je dané hrúbkou vlákna a lineatúrou siete (=koľko ôk je na cm dĺžky) [26], [27].

Parametre tlače ako sú výška odtrhu, tlak a rýchlosť stierky, majú vplyv na výslednú vrstvu. Stierka musí byť z pružného a odolného materiálu, využíva sa napríklad polyurethan. Tlak,

ktorý vyvíja stierka na sito behom tlače ovplyvňuje výslednú hrúbku vrstvy, v skutočnosti čím väčší je prítlak, tým menšia je hrúbka vrstvy. Dôležitý je takisto uhol, pod ktorým stierka pôsobí na sito. Ak je uhol príliš veľký, prenos materiálu nebude tak efektívny, na substráte sa vytvorí tenšia vrstva. Naopak, ak je uhol príliš malý, môže sa na substrát preniesť až príliš veľa materiálu. Výška odtrhu je vzdialenosť medzi sitom a substrátom behom tlače. Sito musí byť v určitej vzdialenosti od substrátu, tak aby behom tlače mohlo dôjsť ku kontaktu, ale tak aby sa sito oddelilo od substrátu ihneď po prechode stierky. S tým súvisí takisto rýchlosť stierky. Čím je vyššia rýchlosť, tým je menej času aby bola stierka v kontakte so vzorom, a následne vzniká hrubšia výsledná vrstva [28], [29].

Materiály, ktoré sa nanášajú na substrát by takisto mali spĺňať určité požiadavky. Ich viskozita by nemala byť príliš malá tak aby samovoľne neprechádzali cez vzor, ale ani príliš veľkú aby po pretlačení stierkou bol všetok materiál schopný cez sito prejsť. Typické viskozity sú desiatky až stovky $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$. Typické hrúbky vrstiev, ktoré boli pripravené sieťotlačou sú od 10-500 μm [28], [29].

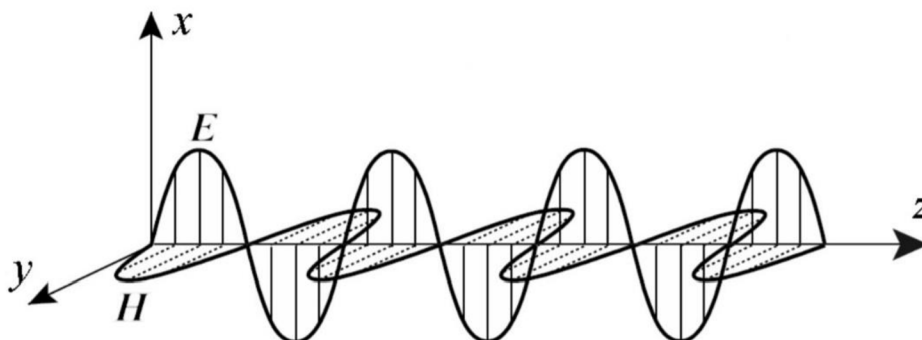


Obr. 9: Sieťotlač

4 VNÍMANIE FARIEB

4.1 Absorpcia a emisia svetla

Svetlo je elektromagnetické žiarenie, ktorého elektrický a magnetický vektor kmitajú v smere šírenia vlnenia a navzájom na seba kolmo, ako je zobrazené na **Obr. 10**. Elektromagnetické žiarenie charakterizujeme pomocou vlnovej dĺžky, vlnočtu ($\tilde{\nu}$) alebo kmitočtu (ν). Látka môže svetlo prepúšťať, absorbovať, odrážať, lámať, rozptyľovať, polarizovať [30].



Obr. 10: Svetlo ako elektromagnetické žiarenie

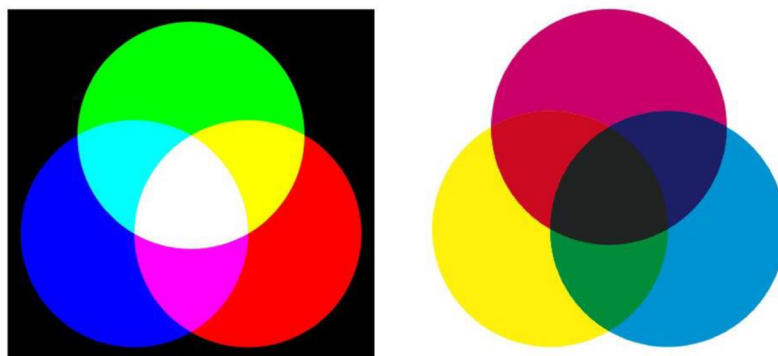
Pokiaľ molekula v základnom stave absorbuje energiu, energia sa na molekule môže prejavíť rôzne. U elektrónovej excitácii dochádza k vybudeniu elektrónov z väzbového/neväzbového orbitálu do protiväzbových molekulových orbitálov. Pri deexcitácii, teda návratu späť na základnú hladinu základného stavu, dochádza k emisii energie vo forme fotónov, ktorých energia sa rovná Planckovej konštante h ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s) vynásobenej frekvenciou ν :

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (4.1)$$

4.2 Miešanie farieb

Farba vzniká vždy medzi tromi účastníkmi: zdrojom svetla, objektom a pozorovateľom. Farba je vnem, ktorý vzniká u pozorovateľa a je spôsobená lúčmi svetla určitých vlnových dĺžok, vyžarovanými zdrojom svetla a modifikovanými objektom. Pokiaľ sa zmení jeden z účastníkov zmení sa aj vnímaná farba [31].

Dnes je reprodukcia farieb, či už vo fotografii, televízii alebo tlači, založená na princípe miešania troch základných farieb (červená, zelená, modrá) v rôznych pomeroch. Ľudské oko má tri typy receptorov, citlivých na tri farby: červená, zelená, modrá. Tieto farby preto označujeme ako *základné*. Zmiešaním dvoch základných farieb získavame farby *doplňkové*, a to sú žltá, purpurová a azurová [31],[32].



Obr. 11: Aditívne (vľavo) a subtraktívne (vpravo) miešanie farieb

4.2.1 Aditívne základné farby

U aditívnej metódy reprodukcie farieb sa všetky farby vytvárajú pridaním alebo zmiešaním troch základných farieb červenej, zelenej a modrej v rôznych pomeroch. Trichromatická štruktúra sietnice ľudského oka je základom pre používanie aditívnych základných farieb. Pokiaľ rozdelíme viditeľné spektrum na približne rovnaké tretiny, získame tri zdroje svetla, ktoré môžeme nazvať červeným, zeleným a modrým svetlom. Ak začneme od čiernej, potom pomocou týchto troch svetiel možno do výsledného svetla pridávať jednotlivé vlnové dĺžky tak dlho, kým nezískame biele svetlo. Základné farby označujeme ako *RGB*, počiatocné písmená z anglického red, green, blue [31].

4.2.2 Subtraktívne základné farby

Miešaním základných farieb získavame subtraktívne základné farby – purpurová, azurová, žltá. Subtraktívne miešanie farieb spočíva v tom, že zo spektra danej zloženej farby sa budú odoberať niektoré spektrálne zložky. Namiesto pridávania jednotlivých vlnových dĺžok k čiernej, vychádza tento model z „odčítavania“ vlnových dĺžok z bieleho svetla. Skratkou ich označujeme ako *CMY* (cyan, magenta, yellow). Pre filtre, ktoré majú rovnakú hustotu (sýtosť) platí: purpurová + azurová = modrá, azurová + žltá = zelená, žltá + purpurová = červená. Rozdiel medzi miešaním aditívnym a subtraktívnym je zobrazené na **Obr. 11**. [31].

4.3 Farebné priestory

Pomocou troch základných farieb môžeme vykresliť vzájomné vzťahy medzi farbami. K tomu používame karteziánsky trojrozmerný priestor, v ktorom každej ose odpovedá jedna základná farba. Poloha na ose potom určuje množstvo danej základnej farby [31].

Vnímanie farby ovplyvňuje osvetlenie. Pre definíciu prístrojovo nezávislých zdrojov sa využívajú CIE svetelné zdroje (teoretické spektrum zdroja, ktoré sa berie ako štandard). Pre popis určitej farby potrebujeme:

- Zdroj svetla – popisujeme emisným spektrom
- Objekt – popisujeme odrazovým spektrom
- Štandardný pozorovateľ – XYZ,

Ako štandardný pozorovateľ sa využívajú trichromatické členiteľa XYZ. Predstavujú spektrálnu odozvu zdravého ľudského oka na tri základné farby – červenú, zelenú a modrú. Funkcie štandardného pozorovateľa sa tiež označujú ako CIE trichromatické členiteľa X, Y, Z alebo 2° štandardný pozorovateľ CIE 1931, pretože odpovedajú pozorovaniu farebného poľa v zornom uhle 2°. Pre výpočet trichromatických členiteľov platia rovnice (4.2), (4.3) a (4.4). Vynásobí sa spektrálna distribúcia osvetlenia s reflektanciou vzorku a trichromatickou zložkou, všetko sa sčíta od 380 do 730 nm

$$X = K \cdot \int_{380}^{730} \Phi^0(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{X}(\lambda) d\lambda \quad (4.2)$$

$$Y = K \cdot \int_{380}^{730} \Phi^0(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{Y}(\lambda) d\lambda \quad (4.3)$$

$$Z = K \cdot \int_{380}^{730} \Phi^0(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{Z}(\lambda) d\lambda \quad (4.4)$$

Pre konštantu K platí:

$$K = \frac{100}{\int \Phi^0(\lambda) \cdot y(\lambda) d\lambda} \quad (4.5)$$

Trichromatické zložky sa pre užívateľa transformujú na Yxy , Lab alebo Lch . Normovaním trichromatických zložiek dostaneme trichromatické súradnice x , y , z :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (4.6)$$

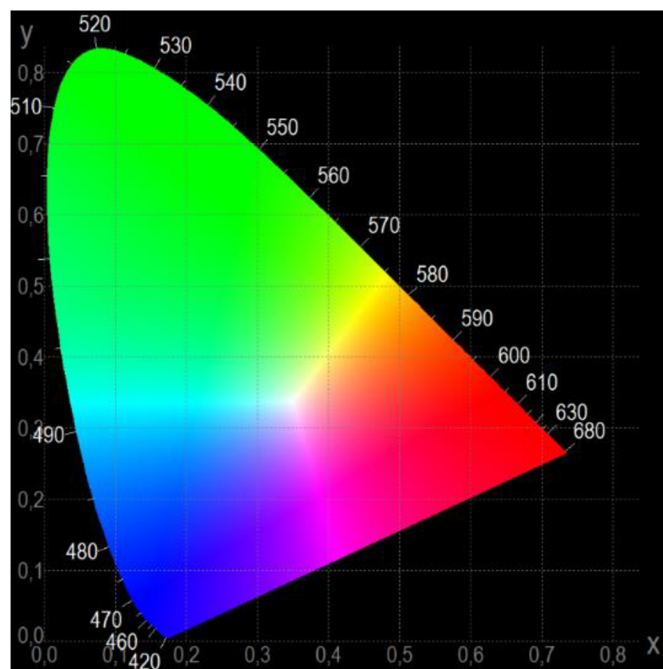
$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (4.7)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (4.8)$$

Zároveň platí že $x + y + z = 1$, je možné farbu definovať pomocou súradníc x a y , ktoré určujú polohu farby vo farebnom priestore CIE xyY pri definovanej svetlosti, ktorej odpovedá trichromatická zložka Y . Graficky potom možno zobrazit' farbu pomocou chromatického diagramu – chromatického trojuholníku CIE x, y [27],[33].

4.3.1 CIE xyY

Tento farebný priestor, zobrazený na **Obr. 12**, reprezentuje všetky farby, ktoré je ľudské oko schopné vnímať, takzvaný gamut ľudského vizuálneho systému. Zmiešaním troch primárnych farieb dostaneme zmesné farby vo vnútri trojuholníku. Nevýhodou tohto farebného priestoru je jeho neuniformita. Zmes rovnako intenzívnych farieb nebude na strede ich spojnice, teda vzdialenosť v x, y rovine nezodpovedá vizuálnemu rozdielu farieb. Ideálny svetelný zdroj má súradnice $(x, y) = (1/3, 1/3)$ [34].



Obr. 12: Chromatický diagram CIE xyY

5 RÁDIOMETRICKÉ A FOTOMETRICKÉ VELIČINY

Svetlo je časť elektromagnetického spektra, ktoré vybudí vizuálny vnem. Svetlo ako každú inú energiu meriame v jouloch. Vzhľadom na kontinuálny charakter dávame prednosť vyjadreniu intenzity (toku) vo wattoch – $[W]=J/s$. Ľudské oko však nevníma svetlo ako detektor energie. Aby sme mohli popísať aj ako svetlo pôsobí na ľudské oko, ktoré je na každú vlnovú dĺžku citlivé inak, používajú sa 2 sady jednotiek:

- Rádiometrické – popisujú koľko energie je žiarením prenesené, zahrňujú všetko od UV až po infračervené žiarenie. Energia fotónu je nepriamo úmerná vlnovej dĺžke, takže UV fotóny budú mať väčšiu energiu ako viditeľné alebo infračervené. Základnou jednotkou je watt (W). Každý rádiometrickej veličine odpovedá fotometrická veličina.
- Fotometrické – obmedzené len na žiarenie, ktoré je viditeľné ľudským zrakom. Sú definované podľa citlivosti ľudského oka a závisí na farebnom zložení žiarenia (oko je najcitlivejšie na žlté svetlo pri 555 nm). Základnou jednotkou je lumen (lm), ktorý je fotometrickým ekvivalentom rádiometrickeho wattu, je spektrálne vážený zhodne so štandardným pozorovateľom [35].

Žiarivý tok a svetelný tok

Žiarivý tok (tok žiarivej energie) je výkon prenášaný žiarením, ktoré prechádza v určitom mieste priestoru danou plochou. Meriame ho vo wattoch, $[\Phi_e]=W=J/s$.

$$\Phi_e = \frac{d\Phi_e}{dt} \quad (5.1)$$

Svetelný tok je účinok tej časti energie na normálne oko, ktorú vyžiari svetelný zdroj do určitej plochy v priestore, ktorým sa svetlo šíri. Meriame ju v lumenoch, $[\Phi]=lm$.

$$\Phi = \int I d\omega \quad (5.2)$$

Žiarivosť a svietivosť

Žiarivosť je diferenciálny podiel žiarivého toku, ktorý vychádza zo zdroja do malého priestorového uhlu, a tohto priestorového uhlu. Jednotka je $[I_e]=W/sr$.

$$I_e = \frac{d\Phi_e}{d\omega} \quad (5.3)$$

Svietivosť je podiel elementárneho svetelného toku $d\Phi$, ktorý daný zdroj vysiela v danom smere do elementárneho priestorového uhlu $d\omega$, a veľkosti tohto uhlu. Jednotka je kandela, $[I]=\text{cd}$.

$$I = \frac{d\Phi}{d\omega} \quad (5.4)$$

Intenzita ožiarenia (iradiancia) a osvetlenie

Žiarivý tok dopadajúci na jednotkovú plochu ľubovoľnej orientácie. Typicky ju vyjadrujeme v jednotkách $[E_e]=\text{W}/\text{m}^2$.

$$E_e = \frac{d\Phi_e}{dA} \quad (5.5)$$

Osvetlenie plochy, na ktorej každý štvorcový meter dopadá rovnomerne rozložený svetelný tok 1 lumenu. $[E]=\text{lm}/\text{m}^2=\text{lx}$.

$$E = \frac{d\Phi}{dA} \quad (5.6)$$

Spektrálna iradiancia

V tejto práci vyjadrujeme veľkosť ožiarenia pomocou spektrálnej iradiancie. Udáva výkon ožiarenia pri určitej vlnovej dĺžke. Jednotka je preto $[E_\lambda]=\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$. K ploche žiarica sa vzťahuje m^{-2} , nm^{-1} označuje vlnovú dĺžku, ktorá nás zaujíma. Meranie spektrálnej iradiancie by malo prebiehať tak, že optické vlákno smeruje kolmo oproti zdroju žiarenia. E_λ sa bude meniť v závislosti na kosíne uhlu medzi optickou osou a normálou detektoru. Pre meranie malých svetelných zdrojov sa používa optické vlákno s kosinovým korektorom, ktorý slúži na zachytenie lúčov pod uhlom 180° [35].

$$E_\lambda = \frac{dE_e}{d\lambda} \quad (5.7)$$

6 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Materiály

Pre prípravu bielo emitujúcich elektroluminiscenčných panelov boli použité materiály od firmy GWENT GROUP Advanced materials systems, a to konkrétne modrý a oranžový luminofor založený na ZnS (blue – C2061027P15; orange – C2070126P4), dielektrikum (D2070209P6) a strieborná elektróda (C21310114D3). Ako substrát bol použitý flexibilný PET (polyethylén tereftalát), ktorý bol pokrytý vodivou vrstvou ITO.

Sieťotlač

Panele boli zhotovené materiálovou tlačou, sieťotlačou RokuPrint SD05 GmbH. Použité sitá mali hustotu 61 vláken na centimeter.

Meranie optoelektrických vlastností

Spektrálna charakteristika zariadení bola premeraná pomocou spektrometru OCEAN-FX-XR1-ES s kosinovým korektorom, s optickým vláknom s priemerom 400 μm . Ďalej bol použitý generátor napätia Tetronic AFG 3021 B, zosilňovač napätia a osciloskop Tektronix TBS 2000.

Meranie fluorescenčných spektier

Fotoluminiscencia bola zmeraná na prístroji Fluorolog od firmy HORIBA.

Optický mikroskop

Detailné fotky pripravených vrstiev boli zhotovené pomocou optického mikroskopu Nikon Eclipse E200 s fotoaparátom Nikon D5000.

7 VÝSLEDKY A DISKUSIE

Táto práca sa zaoberá možnosťami prípravy bielo emitujúcich panelov pomocou tlačových techník. Bežne sa takéto panely pripravujú prostým zmiešaním dvoch luminoforov doplnkových farieb. Problémom je, že tu dochádza k absorpcii primárnej modrej emisie časticami oranžového luminoforu. Práca sa zaoberá štúdiom možností minimalizácie reabsorpcie a to pomocou štruktúrovaných aktívnych vrstiev – pásikov a kruhov. Všeobecne je potrebné zmenšiť rozhranie medzi jednotlivými časticami luminoforov. Vhodné je teda rozdelenie aktívnej vrstvy do pásov, pričom každý pás obsahuje častice iba jedného fosforu. V kruhovom usporiadaní je najmenší obvod voči ploche, preto boli ako druhá štruktúra vybrané práve kruhy. Cieľom bolo zistiť, či je možné pomocou tohto prístupu ovplyvniť zmenu farby a pripraviť tak bielo emitujúci panel. Preto boli najskôr pripravené modelové panely zmesi modrého a oranžového fosforu a následne panely s rôznym vzorom aktívnej vrstvy.

7.1 Príprava panelov

Ako substrát bol pre všetky pripravené vzorky použitý PET, pokrytý vodivým ITO ako prednou elektródou. Substráty bolo najskôr potrebné zbaviť nečistôt. Substráty o veľkosti 4x4 cm boli najskôr očistené v čistej vode s tenzidom a boli nechané v ultrazvuku asi 15 minút. Vzorky boli presunuté do destilovanej vody a ultrazvuku, naposledy bol postup opakovaný pre vzorky v IPA. Takéto substráty boli už vhodné pre prípravu EL panelu.

Ako prvé bolo potrebné pripraviť zmesi modrého a oranžového fosforu. V tlačových pastách predpokladáme rovnaký pomer medzi fosformi. Boli pripravené vzorky zmiešaním fosforov v rôznych hmotnostných pomeroch uvedených v **Tab. 2**. Cieľom bolo zistiť ako môžu rôzne pomery jednotlivých zložiek ovplyvniť výslednú farbu emitovaného svetla.

Tab. 2: Hmotnostné pomery pripravených zmesí

Číslo vzorky	1	2	3	4	5	6	7
Hmotnostný pomer (O:B) [g]	O	B	1:1	2:1	1,5:1	1:1,5	1:2

Na flexibilný (PET) substrát pokrytý ITO elektródou, boli pomocou sieťotlače pripravené aktívne vrstvy zo vzoriek 1-7, pokryté vrstvou dielektrika a vrchnou striebornou elektródou. Podmienky tlače sú uvedené v **Tab. 3**.

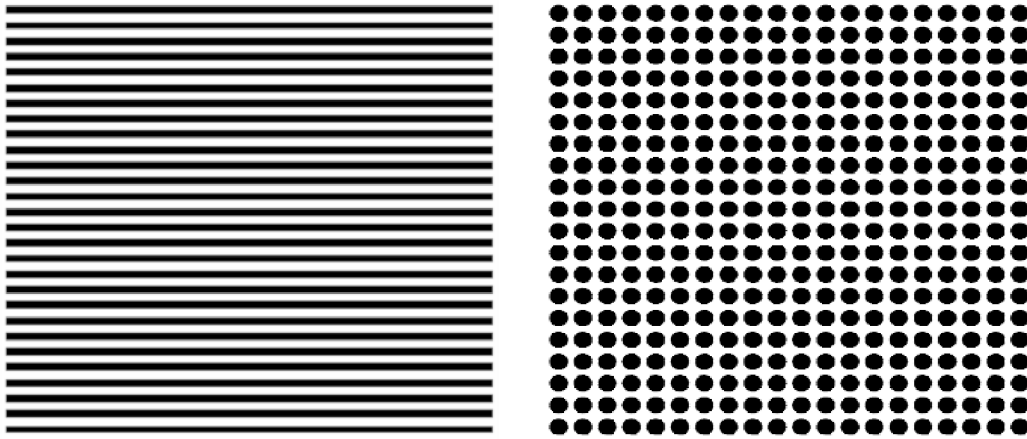
Tab. 3: Podmienky tlače pre jednotlivé vrstvy panelu

Podmienky tlače	Rýchlosť tlače v [%]	Prítlak stierky p [mm]	Výška odtrhu h [mm]
Aktívna vrstva	10	1,5	2
Dielektrikum	10	0,5	2
Elektróda	10	1	2

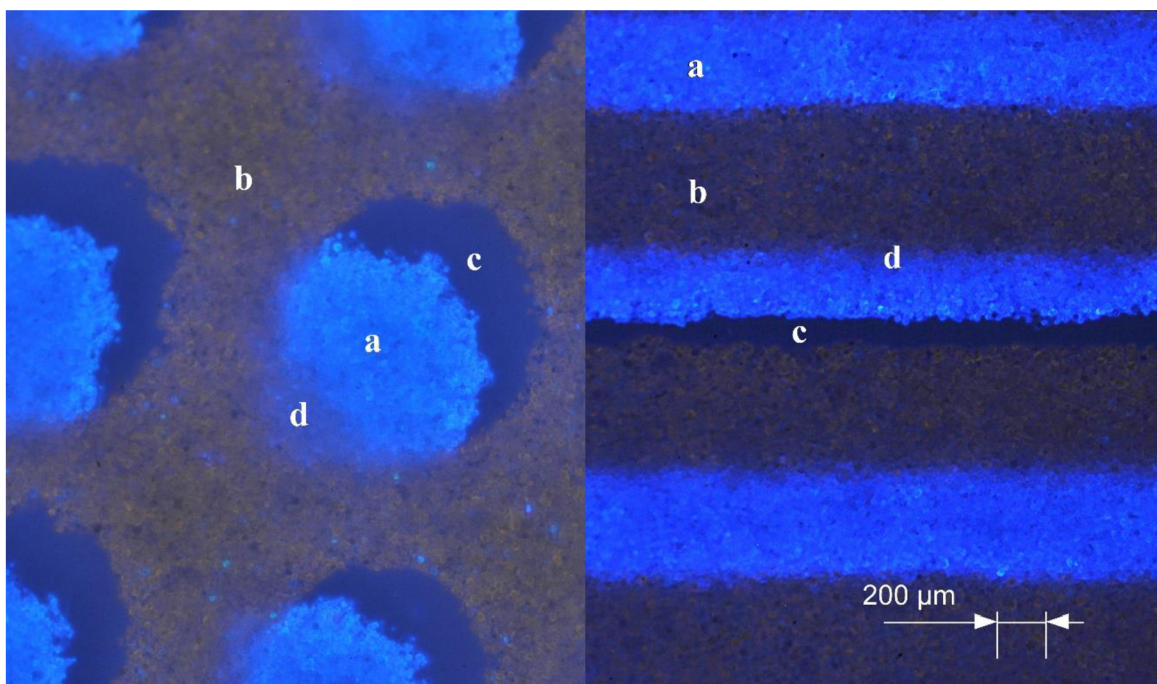
Aby sa znížila absorpcia svetla medzi jednotlivými fosforami vo vrstve, boli navrhnuté sitá so vzorom pásov a kruhov (**Obr. 13**). Pre návrhy vzorov bol vybraný pomer 2:1 (oranžový luminofor ku modrému), ktorý na základe optoelektrických charakteristík (viď kapitola 7.2) bol vyhodnotený ako najlepší pre prípravu bielo emitujúcich ACEL zariadení. Rozmery jednotlivých pásov a kruhov sú nasledovné:

- Pásiky – 600:300 μm (pomer plôch 2:1)
- Kruhy – polomer 0,5 mm; vzdialenosť medzi kruhmi 0,5 mm; 400 kruhov vo vzore; 20 kruhov na riadok (pomer plôch 2:1)

Najväčší problém bol s tlačou jednotlivých vzorov. Veľmi malé rozmery pásov a kruhov bolo obtiažne zamerať, chyby v sútláči boli viditeľné až pod optickým mikroskopom, **Obr. 14**. Oblasť modrého luminoforu je označená ako **a**, **b** zahrňuje miesta pokryté oranžovým luminoforom. Písmeno **c** označuje defekty vo vrstvách a oblasť **d** sú miesta, kde došlo k zmiešaniu oboch fosforov dohromady. Tieto chyby mohli spôsobiť skreslenie výsledkov, pretože vo vzore aktívnej vrstvy sa vyskytovali aj miesta, ktoré neemitovali žiadne žiarenie a zároveň miesta, ktoré boli pretlačené druhým fosforom a emitovali svetlo s reabsorpciou podobne ako zmes dvoch fosforov. Kvôli týmto problémom so sútláčou kolísalo zastúpenie potlačených plôch až o približne 25 %.



Obr. 13: Vzory pásičkov a kruhov pre tlač aktívnej vrstvy

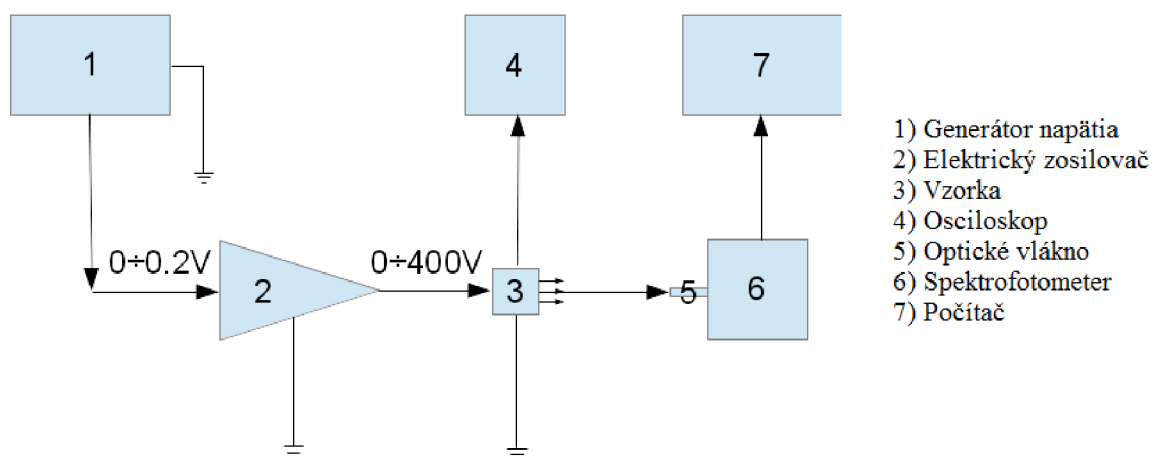


Obr. 14: Defekty vo vrstvách luminoforu vzniknuté pri tlači

7.2 Meranie optoelektrických vlastností

Pokiaľ je na elektródy ACEL panelu privedené dostatočne veľké napätie, elektróny sú excitované a pri návrate do základného stavu sa zbavujú prebytočnej energie emisiou žiarenia, elektroluminiscenciou. Na **Obr. 15** je zobrazená schéma prístrojovej aparatúry pre meranie intenzity EL v závislosti na striedavom napätí, na elektrickom prúde, frekvencii a vlnovej funkcii. Základné požiadavky na prístroje sú generátor napätia, ktorý privádza na panel striedavé napätie (V_{pp} peak to peak), zosilňovač napätia a spektrometer pre meranie intenzity elektroluminiscencie. Potrebné napätie a frekvencia bolo nastavené pomocou programu FreqDepShortent. Behom merania boli v programe OceanView zaznamenávané hodnoty

spektrálnej iradiancie $[E]=\mu\text{W}/\text{cm}^2\text{nm}^{-1}$, a takisto hodnoty farebných súradníc x , y . Meranie prebiehalo pri konštantnom napätí 250 V a meniacej sa frekvencii.



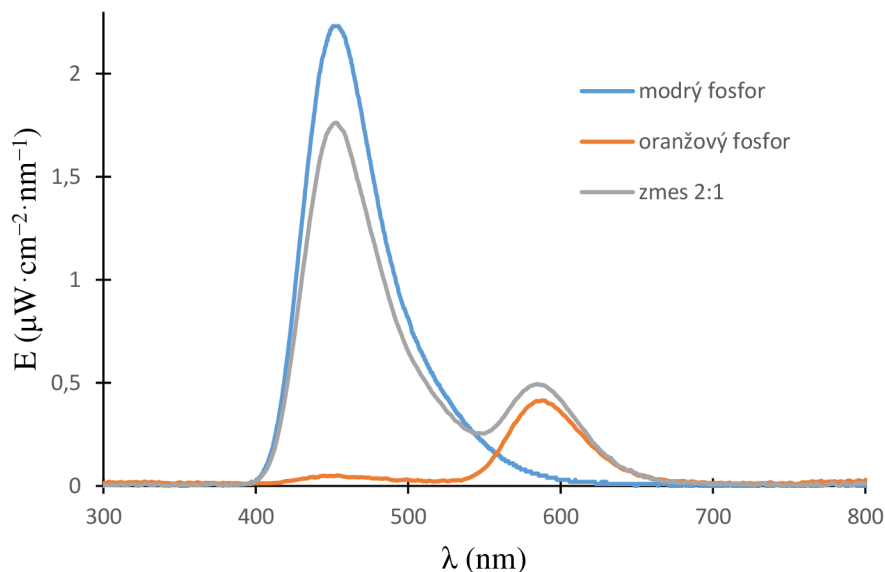
Obr. 15: Schéma meriacej aparatury

Po zmeraní a vyhodnotení získaných dát boli vynesené závislosti farebných súradníc x , y na frekvencii. Z pomedzi všetkých pomerov sa pri pomere oranžového fosforu ku modrému 2:1 ukázalo, že súradnice x a y sa najviac blížia k bielemu bodu ($x=1/3$, $y=1/3$) pri rozumne vysokých frekvenciách. U ostatných pomerov by bolo potrebné nastavovať veľmi nízke frekvencie (napr. 1 Hz, 5 Hz) čo je z aplikačného hľadiska nepraktické, pretože nie je možné dosiahnuť dostatočnej intenzity ožiarenia. Zo všetkých pomerov sa naďalej pracovalo len s pomerom 2:1.

Pomer nasledujúcich diskutovaných vzoriek je teda vždy 2:1, pričom u zmesí sa jedná o hmotnostný pomer fosforov oranžový:modrý, u vzorov pásov a kruhov ide o pomer plôch 2:1, väčšiu plochu pokrýva vždy oranžový luminofor.

7.3 Aditívne miešanie

Na **Obr. 16** je vidieť emisiu žiarenia modré, oranžového fosforu a ich zmesi pri 250 V a 450 Hz. Oranžový luminofor ($\lambda_{\text{max}}=580$ nm) svieti v porovnaní s modrým omnoho menej intenzívne. Po zmiešaní oboch zložiek dohromady pozorujeme pokles u prvého píku. Princípom nášho zisťovania je, že pokiaľ máme modrú časticu a oranžovo svietiacu časticu v tesnej blízkosti dochádza k reabsorpcii. Vďaka tomuto javu dochádza v oblasti reabsorpcie k poklesu intenzity žiarenia. Prvotná modrá emisia modrého luminoforu je totiž čiastočne absorbovaná susednými časticami oranžového fosforu. Pokiaľ máme nejaký fluorofor, ktorý svieti nejakou farbou, znamená to, že má určitú vzdialenosť energetických hladín. Ak je tento

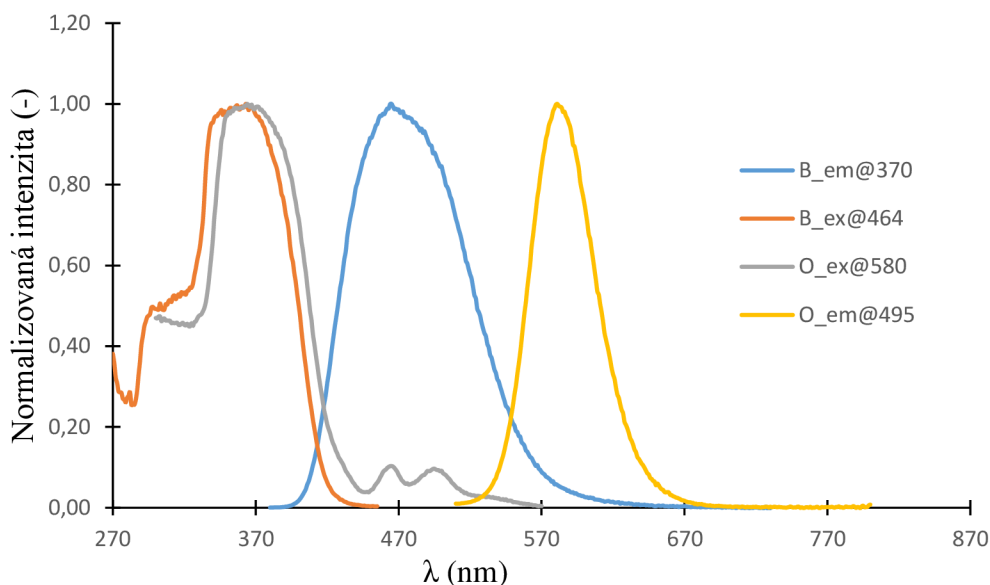


Obr. 16: Porovnanie emisie čistých zložiek a ich zmesi (10 000 Hz, 250 V)

fluorofor v zmesi s iným, ktorý emituje žiarenie s touto energiou fotónov, emitované svetlo môže byť absorbované druhou zložkou. Práve z tohoto dôvodu pozorujeme nižšiu emisiu u modrej zložky v zmesi než u samostatného modrého pigmentu. Napriek tomu, že modrý fosfor je v zmesi menej intenzívny stále je ale dominantnou zložkou vďaka vysokej účinnosti elektroluminiscencie.

Aby sa potvrdila hypotéza o vplyve reabsorpcie bolo potrebné zistenie, v akej oblasti absorbujú nami používané fosfory. Za týmto účelom boli prevedené fotoluminiscenčné merania. Fotoluminiscencia bola meraná na odraz, vzorka bola vložená do držiaku a pod uhlom 45° na ňu dopadalo žiarenie zo zdroja. Ako prvé bolo potrebné nastaviť excitačnú vlnovú dĺžku. Pre modrý fosfor bola excitačná vlnová dĺžka stanovená na 370 nm. Fosfor po tom, ako naň dopadlo žiarenie o tejto vlnovej dĺžke, emitoval žiarenie s maximom pri 464 nm. Pre oranžový fosfor bola excitačná vlnová dĺžka nastavená na 495 nm, emisia sa prejavila pri maxime 580 nm.

Na **Obr. 17** sú uvedené emisné a excitačné spektrá oboch typov luminoforov. Elektroluminiscenčné maximum modrého luminoforu je pri 460 nm, maximum oranžového pri 580 nm, vid' **Obr. 16**. Ako vidieť na spektrách, maximá emisií sú pri fotoluminiscencii takmer rovnaké ako u elektroluminiscencie. Znamená to, že emisia pochádza z rovnakého excitovaného stavu. U oranžového fosforu vidíme excitačné spektrum fluorescencie s excitačnými pásmi aj v oblasti 470 nm. Jedná sa takisto o oblasť, v ktorej emituje modrý



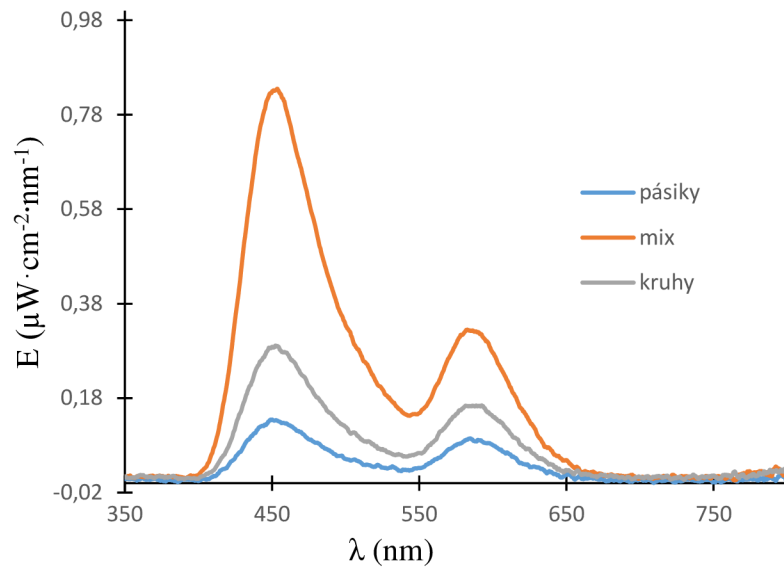
Obr. 17: Normalizované emisné a excitačné spektrá pre oba typy luminoforov (pr. B_em@370 = emisné spektrum modrého fosforu po excitácii žiarením s $\lambda=370$ nm)

luminofor. Možno teda povedať, že v tejto oblasti, kde sa absorpčný a emisný pás prekrývajú naozaj k absorpcii dochádza. Absorpčný pás oranžového fosforu je však veľmi slabý, preto bude reabsorpcia pravdepodobne minimálna. V dôsledku toho pozorujeme iba malý pokles u modrého emisného píku v zmesiach modrého a oranžového luminoforu.

7.4 Vplyv geometrie

Po zmeraní fotoluminiscenčných závislostí sa zdá, že na miešanie farieb by mohla mať vplyv geometria, usporiadanie častíc. Pokiaľ zmenšíme rozhranie medzi jednotlivými časticami dvoch luminoforov očakávame aj zmenšenie reabsorpcie. Pre to boli navrhnuté sitá so vzorom pásov a kruhov. Celkové rozhranie medzi jednotlivými pásmi bolo vypočítané na 1 980 mm u vzoru s pásmi. U vzoru kruhov je predpoklad menšieho rozhrania, teda menšej reabsorpcie žiarenia. Dĺžka rozhrania je 1 260 mm. U zmesi fosforov bolo stanovené rozhranie rádovo väčšie, konkrétne 29 970 mm (výpočet na základe veľkosti častíc 0,03 mm).

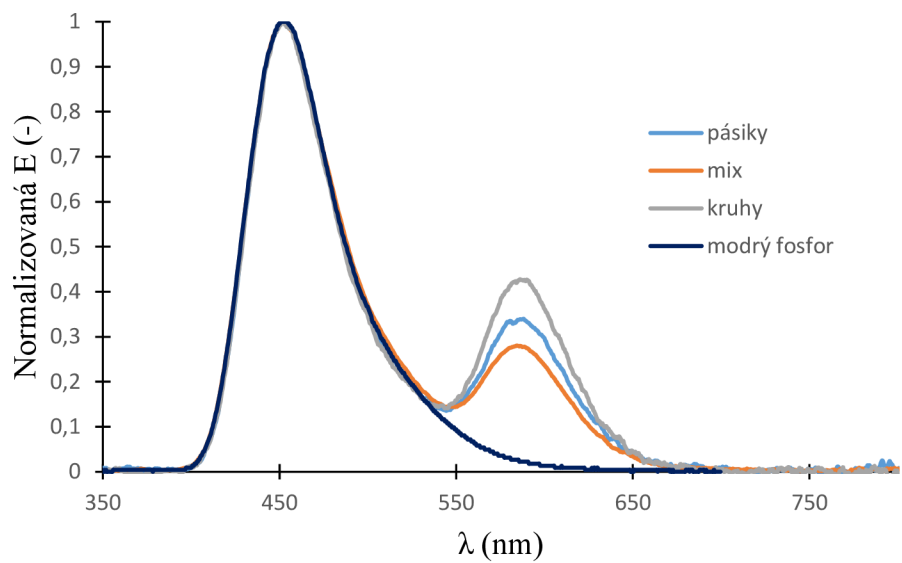
U zmesi je vidieť, že modrý fosfor svieti omnoho viac ako oranžový, vid' **Obr. 18**. Pri vzorovaných paneloch by malo dochádzať k nárastu intenzity modrej emisie, pretože je menej absorbovaný oranžovou zložkou, to znamená, že pomer medzi dvomi píkmami by sa mal vyrovnávať s tým, ako sa zmenšuje rozhranie medzi nimi, to znamená od zmesi cez pásiky ku kruhom (**Obr. 18**). Tento trend však nie je priamo pozorovaný.



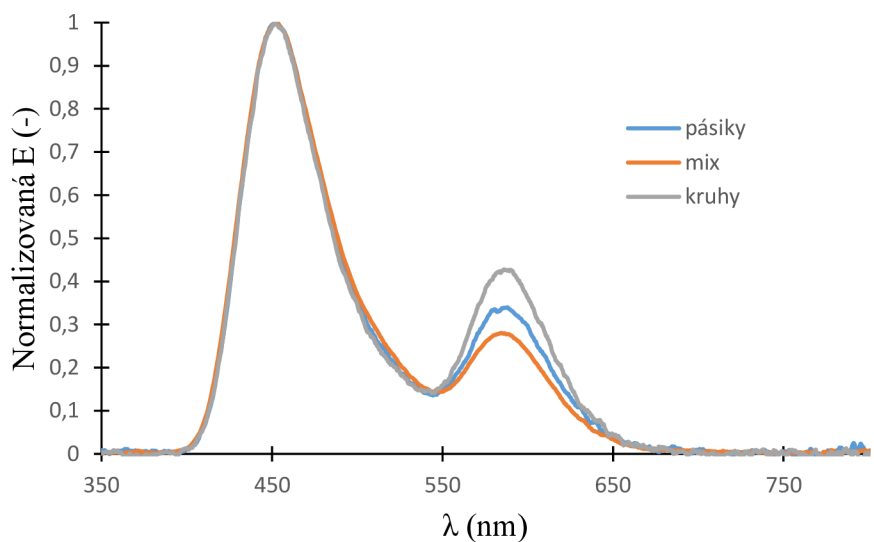
Obr. 18: Porovnanie ACEL panelov pripravených ako zmes a vo vzoroch (250 V, 3 700 Hz)

Keď máme samostatné spektrum modrej a oranžovej zložky a pridáme niečo čo emisiu modrej zložky absorbuje, v tejto oblasti bude výsledné spektrum „pokazené“. U panelov s aktívnou vrstvou v určitom vzore by tento efekt mal byť menší ako tomu je u zmesí. Posun by mal byť rôzny v rôznych častiach spektra v závislosti na miere reabsorpcie. Po znormovaní pôvodných dát na maximum modrého píku, by tvar emisie v oblasti reabsorpcie (cca 450-550 nm) mal pre mix, pásiky a kruhy byť rôzny. Po vynesení normovaných dát do grafu však reabsorpciu nevidíme – nevidíme, že by bolo spektrum v nejakých miestach rôzne (**Obr. 19**). Prejavuje sa však meniaci sa pomer intenzity modrého a oranžového píku. Pokiaľ porovnáme pásiky a kruhy, vidíme, že modrý pík je intenzívnejší pre vzor s pásikmi ako pre kruhy (**Obr. 20**, **Obr. 21**). To neodpovedá predpokladu o možnosti ovplyvniť reabsorpciu pomocou vzorov. Najintenzívnejšia je však stále zmes fosforov. Pozorované správanie je pravdepodobne ovplyvnené nedokonalou sútláčou, ktorá znižuje pokrytie pri tlači vzorov, pričom miera vplyvu bude výraznejšia pre dvojdimenzionálny vzor (v našom prípade kruhy) ako pre pásiky, kde sa posun prejaví iba v jednom smere.

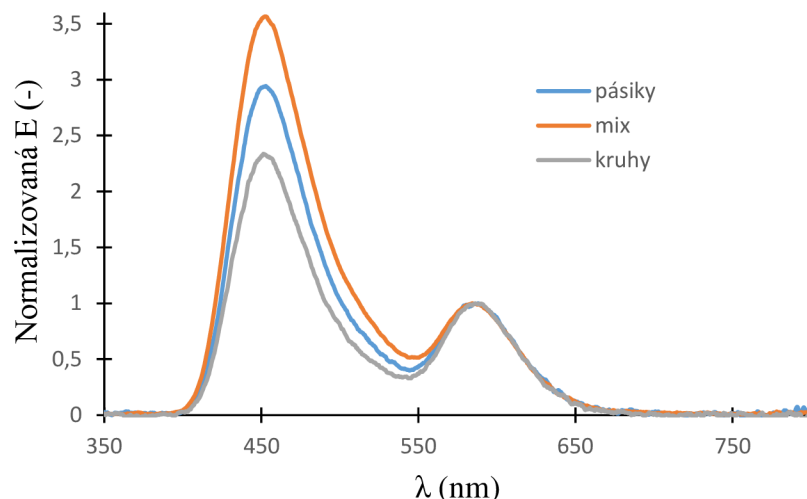
Ďalej bolo zistené, že u zmesí sa rozdiel v pomere modrého píku voči oranžovému zvyšuje čím viac sa zvyšuje frekvencia. U vzoru pásikov a kruhov sa pomer oboch píkov nemení tak výrazne, čo znamená že aj pri vyšších frekvenciách sa výsledná farba bude v tomto ohľade blížiť k bielej.



Obr. 19: Normalizované dáta porovnané s čisto modrou zložkou (250 V, 10 000 Hz)



Obr. 20: Porovnanie normalizovaných dát zmesi, pásikov a kruhov (250 V, 10 000 Hz)

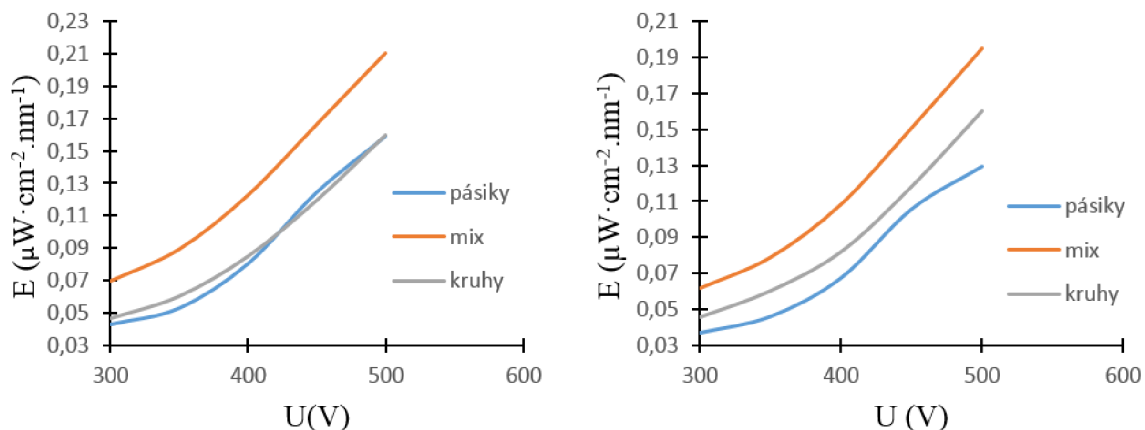


Obr. 21: Porovnanie normalizácie na 2. pík (250 V, 10 000 Hz)

Rozdielne chovanie v intenzite oboch píkov v zmesi a v štruktúrovaných paneloch môže byť spôsobené viacerými faktormi. Na vine môže byť rozdielna dielektrická konštanta modrého a žltého luminoforu. Každá častica má svoju určitú dielektrickú konštantu a je obklopená nejakým okolím (časticami), ktoré má takisto danú dielektrickú konštantu a pokiaľ sa toto okolie zmení, častice modrého a oranžového fosforu môžu na túto zmenu reagovať rôzne. To by vysvetľovalo rôzne chovanie častíc v mixe a štruktúrovaných paneloch. V zmesi je každá častica obklopená časticami rovnakého luminoforu a takisto časticami druhého luminoforu, ale takisto spojivom, u vzoru pásov (kruhov) sa v každom páse nachádzajú častice iba jedného fosforu a spojivo.

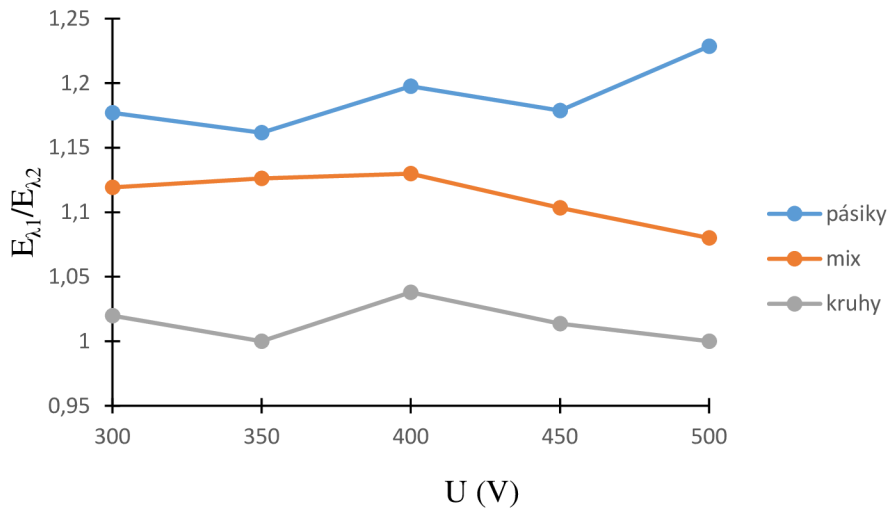
7.5 Závislosť na frekvencii a napätí

Vplyv geometrie na pomer jednotlivých píkov v spektre je evidentný, je preto pri príprave bielo emitujúceho panelu výhodnejšie využiť vzorovaných aktívnych vrstiev. Každý pík však reaguje na frekvenciu inak, s tým, že zmenou frekvencie sa mení farba emisie. Naopak zvyšujúce sa napätie by nemalo ovplyvňovať výslednú farbu, iba intenzitu žiarenia. Bolo prevedené meranie pri rôznych frekvenciách a u každej frekvencie bolo na zariadenie púšťané rôzne veľké napätie (250 V-500 V). Frekvencia je dôležitá z hľadiska farby a farba závisí na pomere píkov a na pozícii maxima, pričom táto pozícia je veľmi ovplyvnená frekvenciou. Poloha maxima (spektrálna iradiancia) bola preto vynesená v závislosti na napätí, **Obr. 22**. Pokiaľ sa hodnoty pre mix, pásiky a kruhy nelíšia, je to parameter, ktorý výslednú farbu neovplyvňuje.

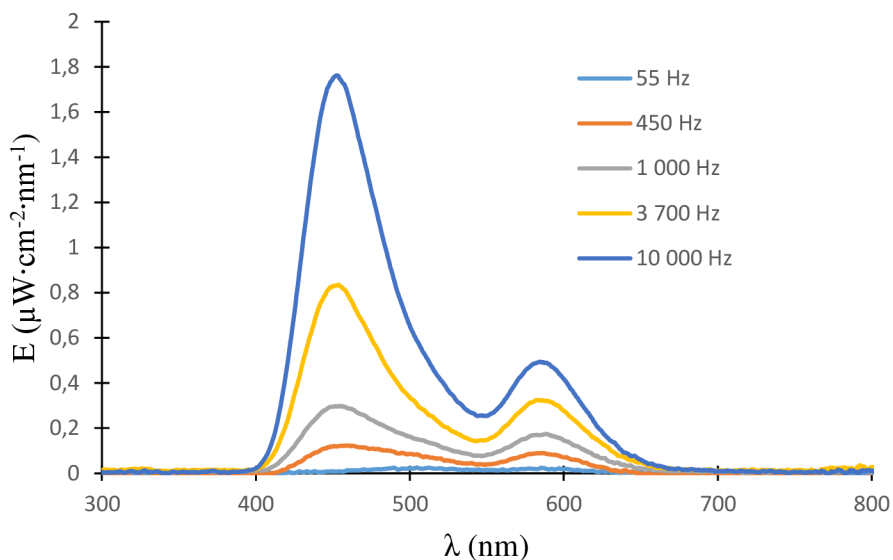


Obr. 22: Závislosť spektrálnej iradiancie na napätí pre maximum modré píku (vľavo) a maximum oranžového píku (vpravo) pri frekvencii 145 Hz

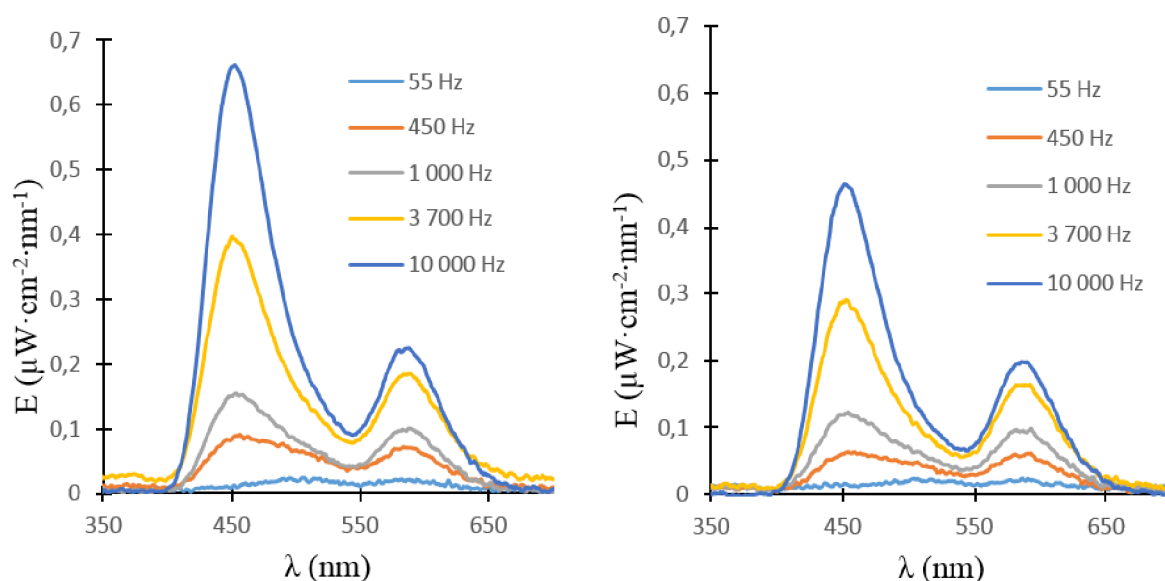
Ďalej boli hodnoty iradiancie v maximách píkov navzájom podelené a bola vynesená závislosť na napätí. Ako vidieť na **Obr. 23**, hodnoty sa pohybujú okolo určitej strednej hodnoty, je to teda jedna zo zásadných informácií a to, že z hľadiska farby je naozaj kľúčová frekvencia a napätie možno použiť ako akýsi zosilňovač, ako parameter, ktorým bude možné kompenzovať celkovú intenzitu pri nízkych frekvenciách.



Obr. 23: Pomer maxim modrého ku oranžovému píku



Obr. 24: Závislosť spektrálnej iradiacie na vlnovej dĺžke pri zvyšujúcej sa frekvencii (zmes 2:1)

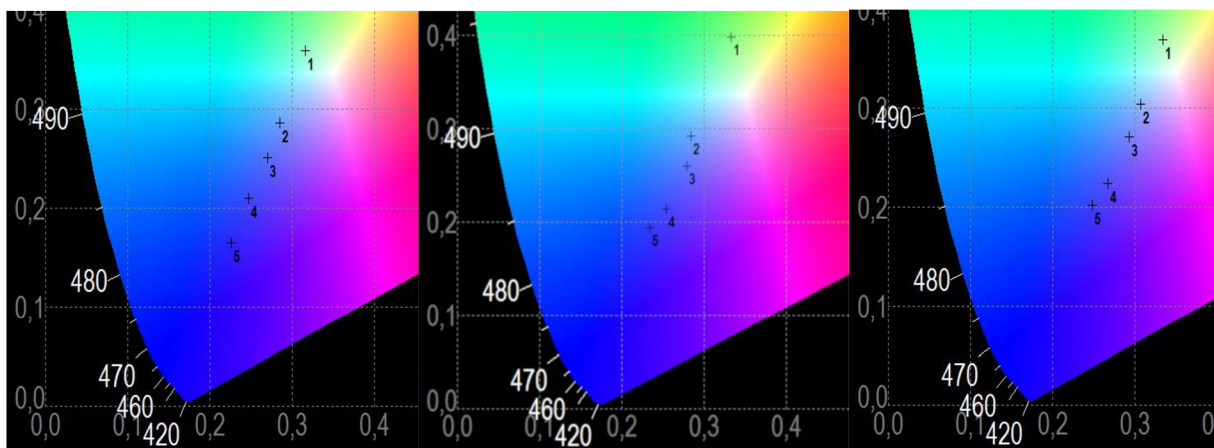


Obr. 25: Porovnanie závislosti spektrálnej iradiacie na zvyšujúcom sa napätí pre pásiky (vľavo) a kruhy (vpravo)

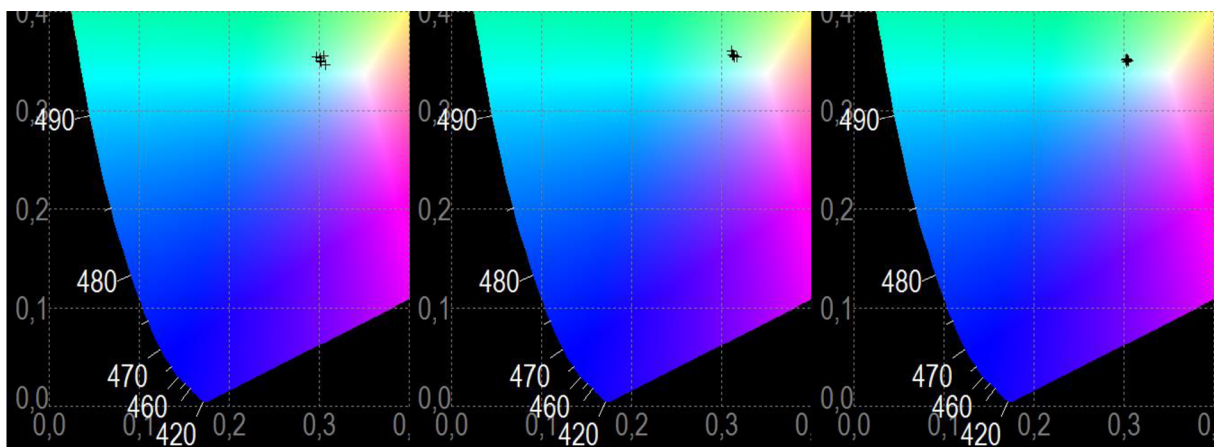
Na **Obr. 24** je vidieť spektrum zmesi 2:1 pre závislosť spektrálnej iradiacie na vlnovej dĺžke pri rôznych frekvenciách a konštantnom napätí (250 V). Čím viac bola zvyšovaná frekvencia, tým viac rastie rozdiel v intenzite pík. So zvyšovaním frekvencie sa teda postupne mení intenzita a farba žiarenia. Každá zložka zmesi (modrý a oranžový fosfor) reaguje na frekvenciu inak. Oproti tomu u pásikov a kruhov získavame vyváženejší pomer medzi emisiou oboch fosforov (**Obr. 25**).

To ako vplýva frekvencia a napätie na výslednú farbu emitovaného žiarenia možno posúdiť aj pomocou farebného diagramu CIE xyY . Behom všetkých meraní boli zaznamenávané hodnoty farebných súradníc x , y , ktoré boli následne vynesené do diagramu. Ako je vidieť na **Obr. 26**, pri nízkych frekvenciách sa farba žiarenia pohybuje skôr v zelenej oblasti. Čím je vyššia frekvencia, tým sa emisia viac posúva do modrej oblasti, pričom posun je najvyšší pre zmes.

Pokiaľ sa jedná o závislosť na napätí, bolo zistené, že so zvyšujúcim sa napätím sa nemení farba emisie, mení sa iba intenzita žiarenia. To je z hľadiska tejto práce dôležitým parametrom. Nami pripravené panely sa najviac blížili k emisii bieleho svetla, keď sa hodnoty frekvencií pohybovali okolo 100 Hz (viď kapitola 7.6). Keďže ale panel pri týchto frekvenciách (a konštantnom napätí 250 V) neemituje až tak intenzívne, napätie môže slúžiť práve na zosilnenie intenzity iradiancie. Na **Obr. 27** je vidieť, že hodnoty pre x , y sa behom merania od 250 V až po 500 V pri frekvencii 145 Hz zmenili len minimálne, ľudské oko tak malú odchýlku nie je schopné pozorovať.



Obr. 26: Farba emisie (zľava doprava-zmes, pásiky, kruhy) vyjadrená pomocou CIE xyY pri napätí 250 V a zvyšujúcej sa frekvencii (50 Hz – 10 000 Hz)



Obr. 27: Farba emisie (zľava doprava-zmes, pásiky, kruhy) vyjadrená pomocou CIE xyY pri frekvencii 145 Hz a zvyšujúcom sa napätí (250 V – 500 V s krokom 50 V)

Anomálie

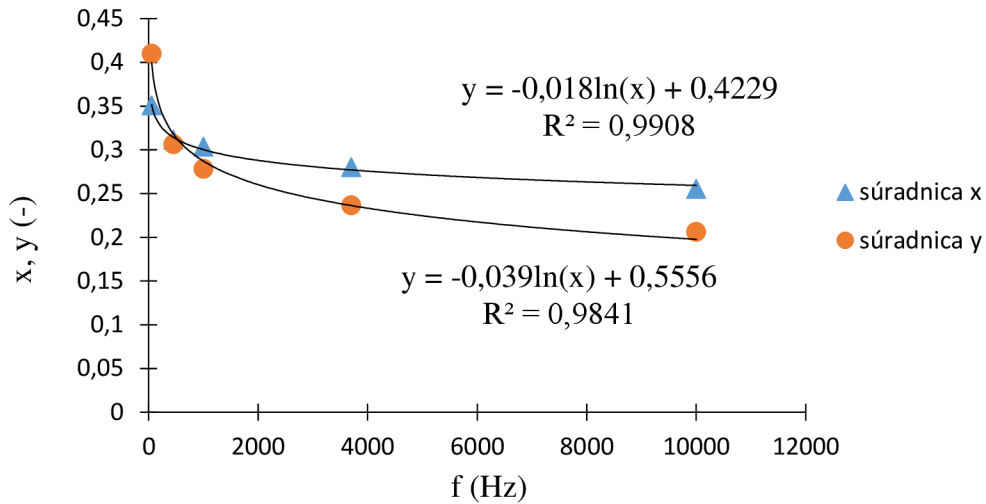
Táto práca bola inšpirovaná článkom, kde na základe štruktúrovaných ACEL panelov bolo pozorované zníženie reabsorpcie v aktívnej vrstve a teda zvýšenie celkovej intenzity žiarenia [2]. Zmenšenie rozhrania medzi jednotlivými fosformi malo viesť k zníženiu reabsorpcie, pokiaľ k nej dochádza. Nami prevedené experimenty však nepreukázali rovnaké chovanie.

V elektroluminiscenčných spektrách vidíme opačný charakter ako je tomu v spomínanom článku. To môže byť spôsobené viacerými faktormi. V spomínanom článku autori použili pri ich štúdiu veľmi malé frekvencie. Ako sme zistili, pri nízkych frekvenciách je spektrum vyžarovaného žiarenia veľmi odlišné ako pre frekvencie typicky používané pre prevádzku ACEL zariadení. Zistené výsledky spomínaného článku tak nie sú prakticky využiteľné. Pri vyšších frekvenciách sú pravdepodobne dominantné iné faktory.

Nami pozorované opačné chovanie je pravdepodobne dané rozdielnou odozvou častíc na konkrétne napätie a frekvenciu. Významný vplyv bude mať aj nedokonalosť sýtisku pri príprave štruktúrovaných panelov. Prítomnosť neemitujúcich plôch a plôch, ktoré sa prekrývajú spôsobovali výrazné kolísanie v meraných odozvách, pričom tento vplyv bude výraznejší pre kruhový vzor ako pre pásiky.

7.6 Optimalizácia emisie bieleho svetla

V chromatickom diagrame CIE xyY má biely bod hodnoty súradníc $x=0,33$ a $y=0,33$. Aby sme pripravili bielo emitujúci fosfor, je potrebné aby mali nami pripravené zariadenia hodnoty súradníc x a y čo najbližšie k hodnotám bieleho bodu. Preto sme sa snažili nájsť vhodné parametre pre dosiahnutie týchto hodnôt. Pre každý panel boli zaznamenané hodnoty súradníc x a y . Následne bola vynesená závislosť súradníc x , y na frekvencii. Závislosti boli preložené rovnicami regresie, pokiaľ možno s čo najväčším R^2 , ako je vidieť na **Obr. 28**. Boli prevedené viaceré merania, u ktorých sa objavoval rovnaký trend. Bolo zistené, že u vzoriek zmesí je pre x -ovú súradnicu možno použiť závislosť mocninnú alebo logaritmickú a pre y -ovú súradnicu vždy iba mocninnú. Pri vzore pásikov má závislosť súradnice x vždy logaritmický tvar a súradnice y vždy mocninný. Rovnako bolo po viacerých meraniach u vzoru kruhov ukázané, že závislosti pre x aj y majú logaritmický charakter. Bol preto navrhnutý určitý model, podľa ktorého je možné vypočítať frekvenciu, ktorú je potrebné nastaviť tak aby hodnoty súradníc x a y boli $1/3$, tak ako je tomu u bieleho bodu. Závislosti popisujú rovnice (7.1) a (7.2).



Obr. 28: Závislosť pre súradnice x a y pre kruhy

Mocninná závislosť

$$x(y) = A \cdot f^k \quad (7.1)$$

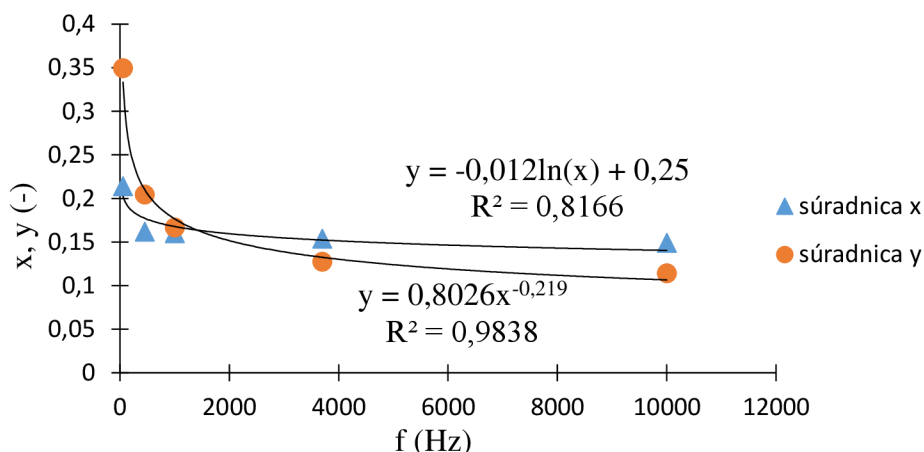
Logaritmickej závislosť

$$x(y) = B \cdot \ln(f) + q \quad (7.2)$$

Podľa vyššie uvedených rovníc boli vypočítané hodnoty frekvencií pre mix, pásiky a kruhy, ktoré by sa museli nastaviť tak, aby sa dosiahlo bieleho emitujúceho panelu, výsledky sú uvedené v **Tab. 4**. Zjavné však je, že nie je možné nastaviť rôznu frekvenciu pre súradnicu x a inú pre súradnicu y. Tento model nám však aspoň poskytne informáciu o tom, v akej frekvenčnej oblasti je potrebné sa držať, pokiaľ chceme emisiu čo najviac priblížiť bielemu svetlu. Ďalšie meranie bolo preto prevedené len pri určitých frekvenciách, vyplývajúcich z výpočtov.

Tab. 4: Hodnoty frekvencie (Hz) pre dosiahnutie bieleho bodu (priemerné hodnoty zo všetkých meraní)

Mix	x	y	Pásiky	x	y	Kruhy	x	y
	37,9	186,5		54,5	174,2		106,8	215,2



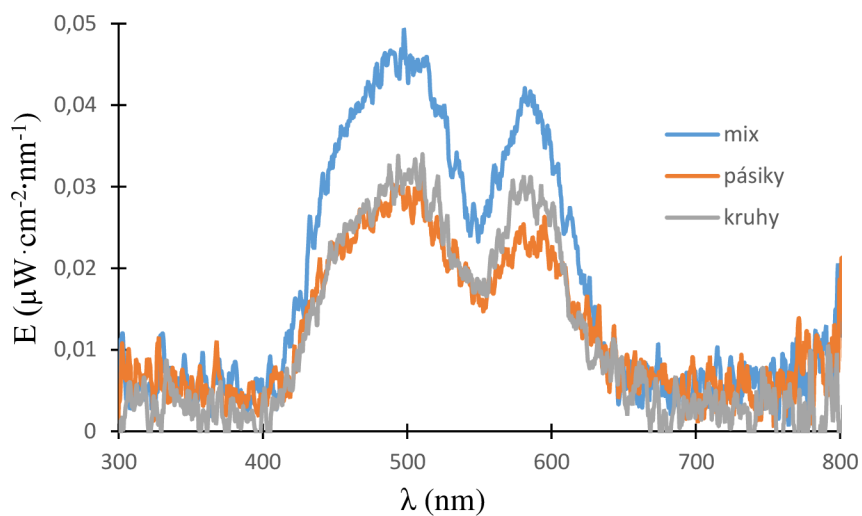
Obr. 29: Závislosti pre súradnice x a y pre čisto modrý fosfor

Z tohto modelu vyplýva, že existuje určitý mechanizmus tvorby výslednej farby bieleho svetla, ktorý je odlišný pre mix a pre vzory pásikov a kruhov. Pre čisto modrý fosfor vychádza závislosť podobne ako pre pásiky, pre x je závislosť logaritmická a pre y mocinná (**Obr. 29**). Možno teda povedať, že je to nepriamy dôkaz toho, že u štruktúrovaných aktívnych vrstiev sa odozva emisie na frekvencii podobá tomu, akoby to boli izolované častice, nedochádza teda k interakcii.

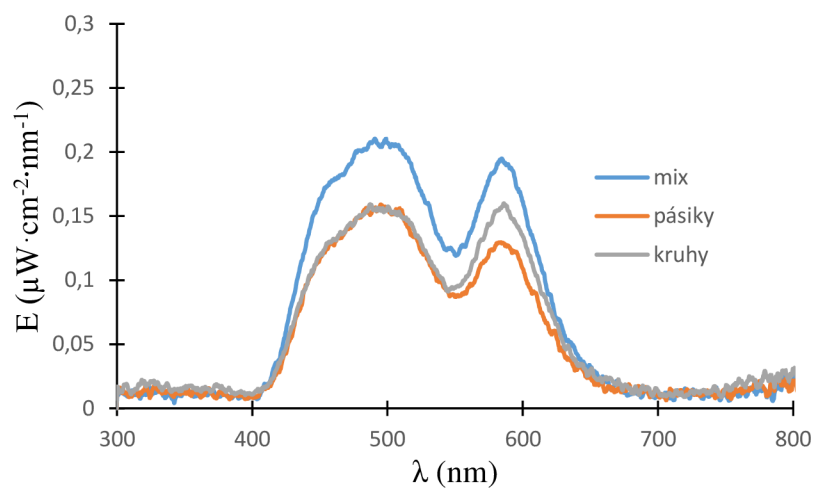
Tri vybrané panely mix, pásiky a kruhy boli premerané pri troch určitých frekvenciách určených vyššie uvedeným postupom, tak aby emitované svetlo bolo čo najbližšie bielemu. Pretože sa jednalo o pomerne nízke frekvencie (100, 120 a 145 Hz), pri ktorých ACEL panely neemitujú až tak intenzívne, bolo použité vyššie budiace napätia ako 250 V. Ako bolo uvedené vyššie, zvyšovaním napätia sa totiž nemení farba emitovaného svetla, mení sa iba jeho intenzita. Rozdiel v spektrálnej iradiancii pre rôzne napätie vidieť na **Obr. 30** a **Obr. 31**. Skutočnú emisiu panelov je vidieť na **Obr. 32** a hodnoty farebných súradníc x , y sú uvedené v **Tab. 5**.

Tab. 5: Hodnoty farebných súradníc x , y pre optimalizované frekvencie (500 V)

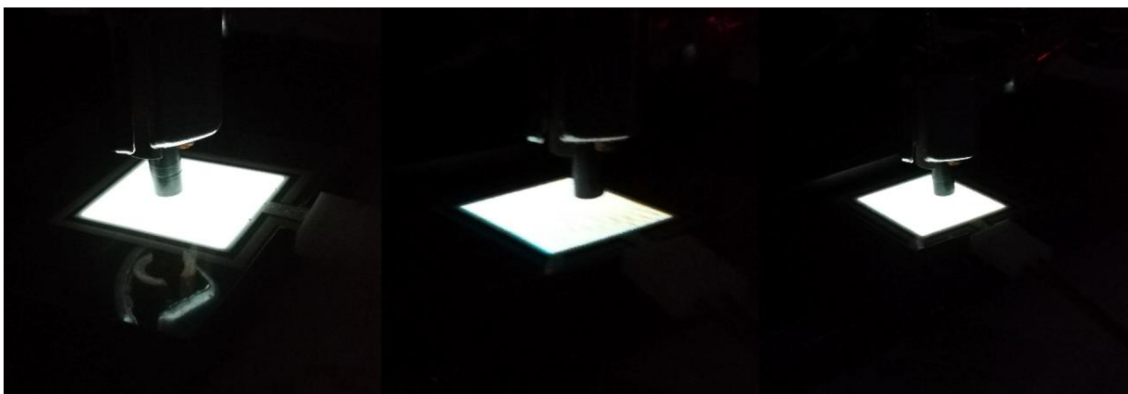
	100 Hz		120 Hz		145 Hz	
	x	y	x	y	x	y
Zmes	0,3113	0,3692	0,3052	0,3629	0,3033	0,3516
Pásiky	0,3048	0,3679	0,3019	0,3597	0,2967	0,3495
Kruhy	0,3202	0,3738	0,3184	0,3628	0,3139	0,3308



Obr. 30: Závislosť spektrálnej iradiancie na vlnovej dĺžke pri 145 Hz a 250 V



Obr. 31: Závislosť spektrálnej iradiancie na vlnovej dĺžke pri 145 Hz a 500 V



Obr. 32: Emisia panelov pri optimalizovanej frekvencii, zľava doprava: mix, pásiky, kruhy

8 ZÁVER

Táto diplomová práca bola venovaná príprave bielo emitujúceho elektroluminiscenčného panelu. Boli študované možnosti prípravy aktívnej vrstvy tak, aby sa dosiahlo minimalizácie reabsorpcie, ku ktorej v takýchto zariadeniach dochádza. Ako prvé boli sledované vlastnosti aktívnych vrstiev, ktoré boli pripravené zmiešaním modrého a oranžového fosforu. Pomocou fluorescenčných spektier bolo zistené v akej oblasti dané luminofory vyžarujú a absorbujú. Z výsledkov vyplynulo, že miešanie farieb by mohlo byť závislé na geometrii použitých vzorov rôznych luminoforov. Z toho dôvodu boli navrhnuté tlačové sitá so vzorom pásov a kruhov. V porovnaní so zmesou luminoforov majú dané vzory omnoho menšie rozhranie medzi luminoformi. Na základe článku, ktorým bola táto práca inšpirovaná sa očakávalo, že najväčšia intenzita žiarenia sa získa pri použití vzoru kruhov, a to vďaka najmenšiemu rozhraniu medzi jednotlivými časticami. Naše výsledky však nekorešponovali s výsledkami uvedenými v danom článku. Ako potvrdili fotoluminiscenčné závislosti, k reabsorpcii naozaj dochádza, avšak efekt nie je tak intenzívny. Malý vplyv reabsorpcia určite má, nie je to však jediný parameter, ktorý sa prejavil vo výsledkoch. Potvrdilo sa to, že geometria na výslednú emisiu vplyv má v tom zmysle, že pri vzorovaných paneloch dochádza k vyrovnávaniu pomeru medzi emisnými pikmi jednotlivých luminoforov, čím sa výsledné žiarenie blíži do oblasti bieleho svetla a tým sa potvrdila teória, že štruktúrované vrstvy sú pre prípravu bielo emitujúceho panelu vhodnejšie ako zmesi fosforov. Preto bola ďalej zameraná závislosť na frekvencii a napätí, a bolo zistené, že frekvencia je dôležitá z hľadiska farby emisie a s jej meniacou sa veľkosťou sa mení farba svetla. Naopak napätie neovplyvňuje panel z hľadiska farby, môže ale slúžiť na zosilnenie intenzity žiarenia. Na základe týchto meraní bol ďalej navrhnutý model pre výpočet potrebnej frekvencie tak, aby sa emisia posunula čo najviac do oblasti bieleho svetla. Na základe tohto modelu bolo dosiahnuté bielej emisie panelu.

Cieľom práce bolo zistiť, či na základe štruktúrovaných aktívnych vrstiev je možné ovplyvniť zmenu emitovanej farby a či je možné pripraviť bielo emitujúci panel, čoho sme dosiahli. Otvorila sa však celá rada otázok, pre ktorých vysvetlenie by bolo potrebné previesť ďalšie štúdie.

9 POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] DESTRIAU, G. *AC electroluminescence in ZnS*, J.Chim.Phys. 34 (1937), 117 – 124.
- [2] WON PARK, Boo, Nam SIK CHOI, Kwang WON PARK, So MO SON, Jong Su KIM a Pong KYUN SHON. *White-electroluminescent device with horizontally patterned blue/yellow phosphor-layer structure*. Journal of Luminescence. Elsevier B.V, 2007, 127(2), 531-533. DOI: 10.1016/j.jlumin.2007.03.004. ISSN 0022-2313.
- [3] VIJ, D R, ed. *Handbook of Electroluminescent Materials*. London: IOP Publishing, 2004. ISBN 0 7503 0923 7
- [4] BREDOL, Michael a Hubert DIECKHOFF. *Materials for Powder-Based AC-Electroluminescence*. Materials. Basel: MDPI, 2010, 3(2), 1353-1374. DOI: 10.3390/ma3021353. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/3/2/1353>
- [5] YOSHIMASA, A. Ono. *Electroluminescent Displays*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte., 1995. ISBN 981-02-1921-0.
- [6] KING, Christopher N. *Electroluminescent displays*. Journal of Vacuum Science & Technology. American Vacuum Society, 1996, 14(3), 1729-1735. DOI: 10.1116/1.580328
- [7] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. *Luminiscenční spektroskopie. II., Nanostruktury, elektroluminiscence, stimulovaná emise*. Praha: Academia, 2010, 345 s. : il. ; 24 cm. ISBN 978-80-200-1846-5
- [8] Tanaka, S., V. Shanker, M. Shiiki, H. Deguchi and H. Kobayashi, SID Digest, 1985: p. 218
- [9] Kobayashi, H. and S. Tanaka, *The present and future prospects of electroluminescent phosphors*, J. SID, 1996. 4(3): p. 157-163.
- [10] WILLIAM, M. Yen, Shigeo SHIONOYA a Hajime YAMAMOTO, ed. *Phosphor handbook*. 2nd edition. CRC Press, 2006. ISBN 0-8493-3564-7.
- [11] DZIK, Petr. *Koloristika a kolorimetrie: Chemické příčiny barevnosti*.

- [12] KEIR, J.P. a J.F. WAGER. *Electrical characterization of thin-film electroluminescent devices*. *Ann.Rev.Mater.Sci.* 1997, (27), 223-248.
- [13] DUR, M., S.M. GOODNICK, S.S. PENNATHUR, J.F. WAGER, M. REIGROTZKI a R. REDMER. *High-field transport and electroluminescence in ZnS phosphor layers*. *J.Appl. Phys.* 1998, 83, 3176–3185.
- [14] GILLSON, JR., J. L. a F. J. DARNELL. *Electroluminescence in Zinc Sulfide*. *Physical Review*. 1962, 125(1), 149-165. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.125.149>.
- [15] GRZESKOWIAK, N.E. a J.F. WINKEL. *Structure and location of electroluminescent light emission within ZnS/Cu ACEL powder phosphor particles*. *Electrochem. Soc.* 2007, 154, J289–J294.
- [16] IBANEZ, J., E. GARCIA, L. GIL, M. MOLLAR a B. MARI. *Frequency dependent light emission and extinction of electroluminescent ZnS:Cu phosphor*. *Displays*. 28(2007), 112-117.
- [17] EN-ON, C., A. SRIPRACHUABWONG, W. TUANTRANONT, C. WONGKOKUA a WONGCHOOSUK. *Flexible alternating current electroluminescent display: Study of parameters on light emission*. 2014.
- [18] WITHNALL, Robert, Jack SILVER, Paul G. HARRIS, Terry G. IRELAND a Paul J. MARSH. *AC powder electroluminescent displays*. *Journal of the SID*. 2011, 19(11), 798-810. DOI: 10.1889/JSID19.11.798.
- [19] BAUKOL, Beau. *Alternating-Current Thin-Film Electroluminescent Device Fabrication and Characterization*. Oregon, USA, 2001. Dissertation. Oregon State University.
- [20] SMET, Philippe, Iwan MOREELS, Zeger HENS a Dirk POELMAN. *Luminescence in sulfides: a rich history and a bright future*. *MATERIALS*. 2010, 3, 2834-2883. DOI: 10.3390/ma3042834. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://biblio.ugent.be/publication/1243707>
- [21] RIEHL, N. and R. SIZMANN, *Transformation of copper centers and center chemistry in zinc sulfide phosphors*, *Luminescence of Organic and Inorganic Materials*, eds. H. P. Kallmann and G.M. Spruch (Wiley, New York, 1962), pp. 344–354.

- [22] M. YEN, William, Shigeo SHIONOYA a Hajime YAMAMOTO, ed. *Practical Applications of Phosphors*. CRC Press, 2007. ISBN 1-4200-4369-2.
- [23] BELINSKI-WOLFE, J.A. a C.N. CHAU. *White-emitting phosphor blend and electroluminescent lamp containing same*. 2006. U.S. Patent No. 20060066221. Zapsáno 2006.
- [24] PARK, J.H. *White-electroluminescent device with ZnS:Mn, Cu, Cl phosphor*. J. Lumin. 200n. 1., 126, 566–570.
- [25] PAETZOLD, R. *Performance of flexible polymeric light-emitting diodes under bending conditions*. Appl. Phys. Lett. 2003, 82(19), 3342–3344.
- [26] BANKS, Craig E., Christopher W. FOSTER a Rashid O. KADARA. *Screen-Printing Electrochemical Architectures*. 1. Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-25191-2.
- [27] VESELÝ, Michal. *Moderní reprodukční procesy: Správa barev*
- [28] BANKS, C.E., C.W. FOSTER a R.O. KADARA. *Screen-printing Electrochemical Architectures*. 1. Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-25191-2.
- [29] RODRÍGUEZ, B. M. *Inkjet ad screen printing for electronic applications*. Barcelona, 2016. Dissertation.
- [30] ŠIMA, Jozef. *Fotochémiá: princípy a aplikácie*. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2011, 337 s. : il. ISBN 978-80-227-3440-0
- [31] FRASER, Bruce, Chris MURPHY, Fred BUNTING a Milan DANĚK. *Správa barev: průvodce profesionála v grafice a pre-pressu*. Brno: Computer Press, 2003, 521 s. ISBN 80-7226-943-7.
- [32] HUNT, R.W.G. *The Reproduction of Colour*. 6th edition. Chichester, West Sussex, England: John Wiley, 2004. ISBN 0-470-02425-9.
- [33] KAPLANOVÁ, Marie. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN 978-80-254-4230-2. Kolektivní monografie.
- [34] DZIK, Petr. *Koloristika a kolorimetrie: Barvové prostory a odchylky*

[35] RYER, Alexander D. *Light Measurement Handbook*. International Light, 1998. ISBN 0-9658356-9-3.

10 ZOZNAM SKRATIEK

ACEL	alternating current electroluminescence, elektroluminiscencia budená striedavým prúdom
ACTFEL	alternating current thin film electroluminescence, tenkovrstvá elektroluminiscencia budená striedavým prúdom
BaTiO₃	titaničitan bárnatý
CaS	sulfid vápenatý
CIE	International Commission on Illumination, Medzinárodná komisia pre osvetlenie
CIE <i>xyY</i>	farebný priestor <i>xyY</i> (<i>x, y</i> – farebné súradnice, <i>Y</i> – svetlosť)
CMY	subtraktívne základné farby – azurová, purpurová, žltá
DCEL	direct current electroluminescence, elektroluminiscencia budená jednosmerným prúdom
EL	elektroluminiscencia
FTO	fluorine doped tin oxide, oxid cínu dopovaný fluórom
ITO	indium tin oxide, zmesný oxid india a cínu
<i>Lab</i>	farebný priestor <i>Lab</i> (<i>L</i> – merná svetlosť; <i>a, b</i> – osy)
LCD	liquid crystal display, displej založený na tekutých kryštáloch
<i>Lch</i>	farebný priestor <i>Lch</i> (<i>L</i> – merná svetlosť; <i>c</i> – chroma, sýtosť; <i>h</i> – hue, odtieň)
PEDOT	poly(3,4-ethylendioxythiophen)
RGB	základné farby – červená, zelená, modrá
<i>R</i> (λ)	reflektancia objektu
SSL	solid state lighting, osvetlenie využívajúce polovodiče
<i>XYZ</i>	trichromatické členiteľa
<i>X_nY_nZ_n</i>	trichromatické členiteľa svetelného zdroja
<i>x, y, z</i>	trichromatické súradnice
$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	trichromatické zložky
ZnS	sulfid zinočnatý
$\Phi^\circ(\lambda)$	spektrálna distribúcia osvetlenia