

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2017

Klára Foldynová



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

MODIFIKACE INKOSTŮ PRO TISK LUMINISCENČNÍCH PRVKŮ

MODIFICATION OF INKS FOR LUMINESCENT PANELS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Klára Foldynová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1169/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Klára Foldynová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Modifikace inkoustů pro tisk luminiscenčních prvků

Zadání bakalářské práce:

Práce bude zaměřena na studium vlivu luminiscenčních aditiv na vlastnosti elektroluminiscenčních prvků. Záměrem je rozšířit barevné spektrum těchto prvků při zachování jejich funkčnosti. Bude studován vliv na intenzitu a spektrální vlastnosti emitovaného záření. Na základě výsledků budou navrženy inkoustové formulace pro přípravu elektroluminiscenčních panelů materiálovým tiskem. Práce bude také zahrnovat literární rešerši na toto téma.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

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

Klára Foldynová
student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař,
CSc. vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlivu luminiscenčních aditiv na vlastnosti tištěných elektroluminiscenčních prvků. Cílem práce je nalézt strategii na rozšíření barevného spektra těchto prvků při zachování jejich funkčnosti. Důležitým krokem bylo přidání aditiva do základní luminiscenční vrstvy ZnS a její ovlivnění při emisi záření. Byla prokázána změna vyzařovaného barevného spektra pomocí fluoroforu U111, konkrétně byla sledována změna vlnové délky a intenzita záření na vkládaném napětí a frekvenci. Získané výsledky mohou být použity při dalších studiích rozšiřujících poznatky o elektroluminiscenci.

ABSTACT

This bachelor thesis deals with the study of the influence of luminescent additives on the features of printed electroluminescent elements. The goal of the thesis is to find a strategy for expanding the color spectrum of these elements while maintaining their functionality. An important step was the addition of additive to the basic luminescent layer of ZnS and its influence on emission of radiation. A change of color spectrum was proved by usage the U111 fluorophore and in particular the wavelength change and the intensity of the radiation on the input voltage and frequency were observed. The obtained results can be used in further studies to extend the knowledge of electroluminescence.

KLÍČOVÁ SLOVA

AC-EL, ZnS, elektroluminiscence, fosfor, fluorofor, sítotisk

KEYWORDS

AC-EL, ZnS, electroluminescence, phosphors, fluorophore, screen printing

FOLDYNOVÁ, K. *Modifikace inkoustů pro tisk luminiscenčních prvků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 37 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování

Ráda bych tímto poděkovala vedoucímu práce, doc. Mgr. Martinu Valovi, Ph.D. za čas, cenné rady, trpělivost a odborné vedení při zpracování bakalářské práce. Zároveň děkuji Ing. Michalu Hrabalovi za pomoc při přípravě vzorků.

Obsah

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Úvod | 6 |
| 2 | Teoretická část..... | 7 |
| 2.1 | Elektroluminiscence | 7 |
| 2.2 | Historie | 8 |
| 2.3 | Struktura luminiscenčního panelu | 8 |
| 2.4 | Materiály..... | 9 |
| 2.4.1 | Luminofory | 9 |
| 2.4.2 | Dielektrikum | 10 |
| 2.4.3 | Elektrody..... | 10 |
| 2.5 | Tištěná elektronika | 11 |
| 2.6 | Elektromagnetické záření | 12 |
| 2.7 | Fluorescence | 12 |
| 2.8 | Barevné prostory | 13 |
| 2.8.1 | Barevný prostor RGB | 13 |
| 2.8.2 | Barvený prostor XYZ | 14 |
| 2.8.3 | Barevný trojúhelník XYZ | 14 |
| 2.9 | Diketopyrrolopyrrol a jeho deriváty | 15 |
| 3 | Experimentální část..... | 17 |
| 3.1 | Použité materiály | 17 |
| 3.2 | Přístroje a zařízení | 17 |
| 4 | Výsledky a diskuze..... | 18 |
| 4.1 | Příprava a tisk luminiscenčního panelu..... | 18 |
| 4.2 | Optimalizace tisku..... | 20 |
| 4.3 | Tisk všech barev | 22 |
| 4.4 | Přidání fluoroforu k aktivní vrstvě ZnS..... | 23 |
| 5 | Závěr..... | 32 |
| 6 | Použitá literatura | 33 |
| 7 | Seznam zkratk a symbolů..... | 35 |
| 8 | Příloha | 36 |

1 ÚVOD

Osvětlení je pro současnou civilizaci nezbytnou součástí každodenního života. Zásadní část elektrické energie vyráběné po celém světě je spotřebována právě na osvětlení. Starší technologie spoléhaly na neefektivní žárovky, které přeměňují pouze 5 % elektrické energie na světelnou. Zbýlých 95 % je rozptýlené jako teplo a další ztráty. Pro lepší účinnost přeměny elektrické energie na světelnou se používá zejména nová technologie SSL (Solid-State Lighting), která je šetrná k životnímu prostředí a v současné době je nejefektivnější.

Technologie SSL využívá polovodičové diody, ve kterých se záření vytváří pomocí elektroluminiscence.

Elektroluminiscence je jev, při kterém dochází k přeměně elektrické energie na světelnou při vložení stejnosměrného nebo střídavého napětí na vhodný materiál – luminofor. V bakalářské práci se bude jednat o techniku AC–EL tedy o elektroluminiscenci buzenou střídavým proudem. Hlavní luminofor je sulfid zinečnatý, jehož luminiscenční vlastnosti byly objeveny již v roce 1936. [1]

V dnešní době jsou takovéto elektroluminiscenční panely používány v různých aplikacích, ve kterých je využito hlavně jejich flexibility a odolnosti. Použít se dají pro palubní desky v autech, ale také pro LCD displeje a jelikož výzkum rychle postupuje vpřed, lze očekávat mnohem širšího uplatnění, například jako osvětlení velkých ploch, kde klíčovou rolí hraje flexibilita EL prvků v interiérovém dekoračním osvětlení (sprchové kouty, dělící stěny, apod.).

V práci byly tištěny luminiscenční panely ve třech různých barvách s použitím komerčně dostupných tiskových past. Dále byly zaznamenány vyzářovací charakteristiky připravených panelů a byl studován vliv změny emisních spekter v závislosti na přiloženém napětí a frekvenci (kapitoly 4.1–4.3). Následně byla studována možnost rozšíření barevného spektra na základě navržené inkoustové formulace přidáním fluoroforu do tisknutelné komerční pasty pro změnu emitovaného záření, v kapitole 4.4.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Elektroluminiscence

Při studování vodivosti některých kovových slitin byla pozorována emise záření (elektroluminiscence), která by mohla být využita pro konstrukci světelných zdrojů. V současné době je nejvíce využívaným typem tenkovrstvá elektroluminiscence buzená střídavým proudem (AC–EL).

Dříve byly popsány i jiné techniky jako například DC prášková luminiscence, což je luminiscence buzena stejnosměrným elektrickým proudem. Dále technika AC–EL s naprašovanou ZnS vrstvou (TFACEL – Thin Film ACEL) nebo DC–EL s tenkou vrstvou. Nejúspěšnější komerční technikou byla TFACEL pro alfanumerické displeje. Pro účely kvalitního osvětlení s důrazem na vysokou účinnost a uspokojivé barevné provedení, nebyla žádná z technik prozatím vhodná, avšak nejvíce uspokojivá byla metoda DC–elektroluminiscence [1].

Další významná technika je OLED (Organic Light Emitting Diode) – technologie využívající organických elektroluminiscenčních diod. Tyto organické polovodiče jsou také studovány z důvodu jejich využití v dalších optoelektronických aplikacích, jako jsou tranzistory, solární články, čidla, biosenzory a fotodetektory. Tato technika má také atraktivní vlastnosti jako jsou nízké náklady, flexibilita a nízká hmotnost [2]. Tato technologie však vyžaduje depozice tenkých vrstev (řádově desítky až stovky nanometrů) a jedná se o mnohvrstvé systémy. Musí se připravit v inertní atmosféře, což prodražuje výrobu.

Oproti tomu, AC–elektroluminiscenční folie pro svou trvanlivost, robustnost přípravy a světelný výkon, ve kterém bylo dosaženo obrovského pokroku, narůstají na důležitosti. Většina aktivního materiálu je doposud především založena na sulfidu zinečnatém, avšak vzhledem k omezeným možnostem změny vyzařované barvy je zkoumáno mnoho jiných látek jako např. CaS nebo SrS. Tenké AC–EL folie jsou v současnosti nejběžněji používány jako zadní osvětlení u LCD displejů nebo telefonních klávesnic. Dále jsou používány v automobilovém průmyslu jako vnitřní osvětlení nebo jako bezpečnostní osvětlení.

Mezi hlavní výhody AC–elektroluminiscenčních panelů patří jejich jednoduchost, nízké náklady pro výrobu, flexibilita, jsou to emitující světelné zdroje, které jdou snadno vyrobit pomocí základního vybavení. Jako potenciální aplikace těchto zařízení plynoucí ze zmíněných předností se nabízí využití pro reklamní účely ve velkém měřítku, či jiných forem označení, jako podsvícení, přístrojové desky a různé vojenské aplikace jako jsou přístávací světla. Další z výhod je, že se dají tisknout na každý povrch. Jaké vrstvy budou nanášeny, to závisí na účelu použití [3].

Strategie zaměřující se na vylepšení této technologie patří:

- menší částice luminoforů, pro lepší tisk,
- vyšší světelný výkon a celková účinnost,
- nové průhledné elektrody jako náhrada za drahé ITO (směsný oxid indium a cín),
- plně transparentní systémy,
- nové luminoforní částice pro více barevné systémy,

- jednodušší konstrukce a vysokoteplotní odolnost [1].

2.2 Historie

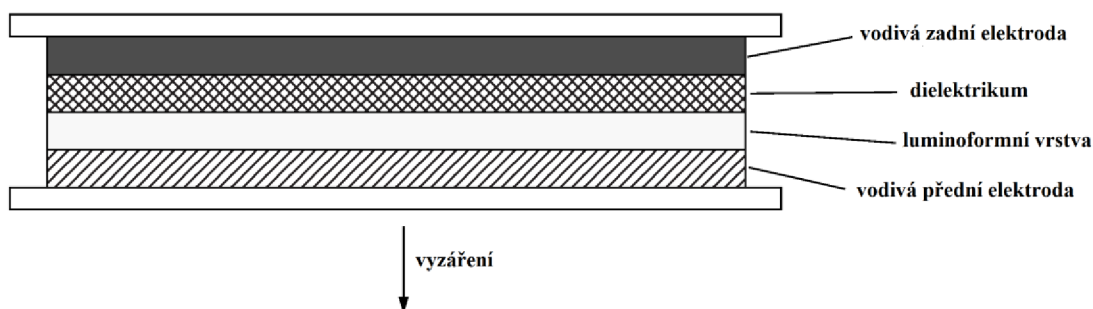
Rozlišujeme dvě skupiny elektroluminiscence, kde první se označuje jako Destriauův jev a druhá je injekční elektroluminiscence. Destriauův jev je též vysvětlován jako elektroluminiscence v elektrických polích o vysoké intenzitě, kde dochází k excitaci luminiscenčních center (krystaly dopovaného ZnS) volnými nosiči náboje urychlenými v silném elektrickém poli. Obvykle se pro její buzení vkládá střídavé napětí [4].

AC-EL byla objevena v roce 1936 na suspenzi ZnS, a za tento objev se zasloužil George Destriau. Při práci na některých kovových slitinách poznal jejich potenciál jako vhodný světelný zdroj a tyto materiály později našli uplatnění v AC-EL zařízeních. Nízký světelný výkon a omezená životnost však zabránila rozšíření tohoto konceptu a začaly se objevovat nové elektroluminiscenční varianty (TFACEL, DC-EL). Trvanlivost a světelný výkon elektroluminiscenčních folií AC-EL učinili obrovský pokrok zejména, díky zlepšení luminiscenčního materiálu [4].

Od 40. let 20. století byly nalezeny další nové materiály, které vykazují EL, ale jejich výkon se nevyrovná vlastnostem dopovaného ZnS. Tento materiál je dodnes používán pro komerční zařízení. Ačkoliv je známý už dlouhou dobu, stále se rozvíjí a zlepšují se jeho vlastnosti, jako je životnost a emisní vlastnosti [3].

2.3 Struktura luminiscenčního panelu

Luminiscenční folie má velmi jednoduchou strukturu, kterou je možno připravit materiálovým tiskem. Přední transparentní elektroda je obvykle vyrobena z polymerního materiálu (PEDOT), nebo z oxidu india a cínu (ITO). Elektrody jsou naneseny na substrát, kterým může být sklo nebo různé polymerní folie (PET, PES). Elektroda ITO je netisknutelná, avšak elektroda PEDOT může být natištěna tiskovými metodami. Dalšími částmi je aktivní vrstva luminoformními mikročásticemi ZnS, na kterou je nanesena vrstva dielektrika. Zadní elektroda je tvořena vodivým materiálem (nejčastěji uhlík nebo stříbro), u kterého již není kladen důraz na transparentnost [1]. Po přivedení střídavého napětí na elektrody se mezi elektrodami vygeneruje proměnlivé elektrické pole, a to způsobí, že mikročástice ZnS začnou emitovat světlo. Na Obr. 1 můžeme vidět jednoduchou strukturu, takového luminiscenčního panelu.



Obr. 1 Struktura luminiscenčního panelu [1]

2.4 Materiály

2.4.1 Luminofory

AC-EL zařízení se skládá z vrstvy luminoforu, typicky to bývá ZnS dopovaný Cu, vložený mezi dvě elektrody [2]. Zmiňovaný ZnS byl jako první objevený materiál jako prášková vrstva při práci na vodivosti některých kovových slitin [1]. Nejběžnější luminofory jsou pevné anorganické látky s krystalickou strukturou. Vlastnosti luminiscence krystalických luminoforů závisí na přítomnosti strukturních defektů a nečistot v krystalické mřížce. Přítomnost defektů jako vakance a intersticiály jsou důsledkem tepelné indukce působené na stechiometrii v roztoku. Zejména konstrukční vady ZnS mají silný vliv na optické vlastnosti tohoto luminoforu. Organické luminofory jsou většinou neúčinné a nestabilní [3], [5], [6].

ZnS

Nejběžnější luminofor je sulfid zinečnatý, který má dobré fyzikální vlastnosti pro použití v elektroluminiscenčním zařízení. Je schopný emitovat barvy v rozsahu od modré po červenou, ale záleží na typu dopantu. Například ZnS dopovaný Cu, Al emituje při 450 nm, nebo ZnS dopovaný Cu při 690 nm [1]. Zelené luminiscence v ZnS bylo dosaženo při dopování ionty Cu^+ a Al^+ . Dále ZnS:Mn emituje žlutou barvu a je považován za účinný luminofor, a je využíván pro různé světelné aplikace jako například zářivka nebo elektroluminiscenční displej. Nový luminofor, ZnS dopované Mn a Ba vykazuje posun spektrální emise z jantarově žluté (570 nm) na červenou (620 nm) barvu.

Životnost fosforu je z aplikačního hlediska velmi důležitý parametr, a proto se připravené aktivní vrstvy zapouzdřují, aby nedošlo k poklesu intenzity a změny barvy emitovaného světla [7], [8], [9]. Avšak sulfid zinečnatý na bázi nanoluminoforu vykazuje vhodné vlastnosti pro zařízení AC-EL. ZnS nanoluminofor vyzařuje v modré oblasti. V poslední době bylo zjištěno, že ZnS dopovaný kobaltem a CO_3^+ vyzařují viditelné světlo [10]. V Tabulka 1 lze vidět přehled ZnS dopovaných různých prvků a jejich maximální vlnová délka a charakteristická barva vyzáření.

Tabulka 1 Přehled materiálu a jejich typická barva vyzáření a maximální vlnová délka [11]

| Materiál | Barva | λ_{max} [nm] |
|----------|--------------|-----------------------------|
| ZnS:Mn | žlutá | 585 |
| ZnS:Tb | zelená | 545 |
| ZnS:Ho | bílá | 550 |
| ZnS:Sm | červená | 651 |
| CaS:Ce | zelená | 505 |
| SrS:Ce | modro-zelená | 480 |
| CaS:Eu | červená | 660 |
| SrS:Eu | oranžová | 610 |

Čistý ZnS se připraví v prvním kroku srážením, je třeba dbát na to, aby byl materiál pořádně očištěn od prvků přechodných kovů. V druhém kroku se přidávají do roztoku příměsi

(např. Cu). Surová směs se nechá opatrně usušit při nízkých teplotách, čímž se získá suchý prášek, který je následně vypalován v křemenných kelímcích. Vypalování je kritický krok výroby materiálu. Při použití příliš vysokých teplot hrozí rozklad směsi, popřípadě oxidace atomů síry za vzniku oxidů na místo sulfidů, které již nebudou vykazovat elektroluminiscenci. Následuje ochlazení na pokojovou teplotu a jemným mletím je upravena velikost zrn pro nadcházející zpracování (nanášení vrstev) [1].

CaS a SrS

Sulfidy alkalických kovů mohou nahradit nejběžnější sulfid zinečnatý. ZnS se prokázal jako nejlepší pro tenkovrstvou AC-EL. Podobně jako u ZnS, tak i v CaS je nutná přítomnost dopantů především pak měďných (měďnatých) iontů. Nicméně na rozdíl od ZnS dochází k emisím z iontů lanthanoidů, pravděpodobně kvůli vysoké rozpustnosti těchto iontů v sulfidech alkalických kovů.

Vrstvy

Luminoformní částice potřebují určenou mikrostrukturu, která je založena na vypalování a chlazení. Proto při jakékoliv zpracování nesmí být překročena teplota nad 500 °C, neboť při této teplotě začnou být komponenty ZnS mobilní. Důsledkem je ztráta síry na povrchu a rekrytalizační procesy, které mohou být škodlivé pro mikrostrukturu vytvořenou v předchozím zpracování.

2.4.2 Dielektrikum

Zdaleka nejpoužívanějším izolantem je BaTiO₃. Tento materiál je k dispozici s různými vlastnostmi, typická velikost částic je v řádu 200–1000 nm. Dielektrické vlastnosti jsou konstantní, neboť dochází ke změně v krystalické mřížce při 270 K a 180 K. Dielektrické chování titaničitanu barnatého je velmi citlivé na jeho přípravu, průběh i závěrečné zpracování. Pro použití v tenkovrstvé AC-EL, je podmínkou, že prášek musí být zpracován do tisknutelné pasty, která je hustá a viskózní, a lze vytvrdit při nízkých teplotách (100–150 °C). Použití dielektrické vrstvy je nutné jako ochrana proti zkratu a jiskření.

2.4.3 Elektrody

Nejběžnější elektrody jsou stříbrné nebo uhlíkové, jako alternativa se může použít hliníková pasta, která se však obtížně zpracovává při nízkých teplot. Stříbrná elektroda vykazuje velmi vysokou vodivost, ale je drahá, zatímco uhlíková elektroda je levná, ale má menší vodivost. Na malých plochách (řádově cm²) jsou zadní uhlíkové elektrody dostačující. Pro transparentní zařízení mohou být kovové elektrody vytištěny ve formě tenkých proužků nebo mřížky (např. při použití v automobilovém průmyslu u střešního okna).

Zadní elektroda může být ale i nemusí být transparentní, zatímco přední elektroda musí být průhledná. Jako přední elektroda se používá ITO, která je drahá a používá se ve velkých obrazovkách a ve fotovoltaiice. Možná náhrada za ITO je vodivý polymer PEDOT:PSS. Tento polymer je snadno použitelný, je barevně neutrální a přitom vykazuje vysokou vodivost [1].

2.5 Tištěná elektronika

Aplikace elektroniky na substrát za použití tiskových procesů je poměrně nová technologie a dochází ke stálému rozvoji těchto technik v různých oblastech, jako jsou tranzistory, flexibilní displeje, solární články a flexibilní baterie. Používanými tiskovými technikami jsou například sítotisk, inkoustový tisk, hlubotisk nebo ofsetový tisk, apod. Namísto tisku grafických předloh je zde nanášen funkční inkoust. Pro tuto oblast použití tiskových technik pro výrobu funkčních (elektronických) prvků se vžil označení materiálový tisk [12].

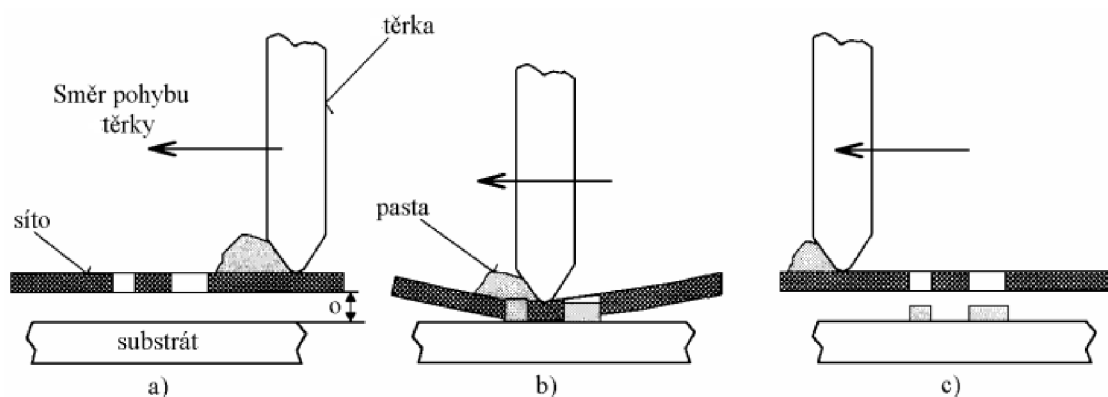
Materiál potřebný k tisku vrstev dielektrika, vodivých elektrod a luminiscenční část panelu jsou dodávány ve formě pasty, která se nanáší na podkladní materiál, kterým může být sklo, nebo nejrůznější fólie jako jsou PES (polyester), PET (polyethylentereftalát), apod.

Mezi velice často využívané techniky patří sítotisk, který se řadí mezi průtiskové tiskové techniky, která byla vyvinuta již před 1000 lety. Jedná se o protlačení pasty těrkou skrz průchodná místa v síti. Tisková šablona je určitým způsobem upevněna na sítotiskovou tkaninu, kde neprůchodná místa nepropustí tisknutelnou pastu na substrát. Protlačení pasty přes sítotiskovou formu se provádí pomocí těrky, která má definovaný sklon. Těrka projíždí přes tiskovou formu a před sebou tlačí pastu, která se v místě otvoru na síti (oka) protlačí na substrát. Substrátem může být sklo, polyester, papír nebo různé textilie [12], [13].

Na Obr. 2 můžeme vidět proces tisku přes síto. Na prvním schématu (a) můžeme vidět nastavení těrky a před ní nanesení tisknutelné pasty. Na druhé části (b) se tisková šablona vlivem tlaku těrky prohne a v místě otvoru (ok) na síti protiskne pastu na substrát a následně dojde k odtržení od substrátu a jeho opětovnému natažení (c), což lze vidět na posledním znázornění obrázku [13], [14].

Aby došlo k dosažení kvalitního tisku, musí být optimalizovány následující parametry:

- viskozita tištěné pasty,
- působení síly na těrku – přitlak,
- rychlost těrky,
- odrtí síti od substrátu – vzdálenost mezi substrátem a sítí a
- úhel těrky.



Obr. 2 Princip sítotisku [14]

2.6 Elektromagnetické záření

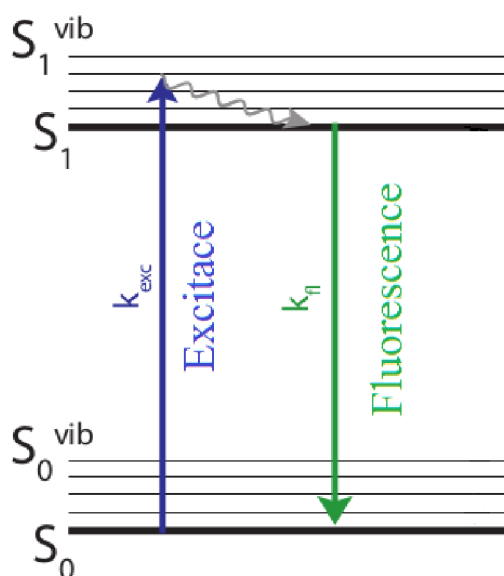
Elektromagnetické záření má dvojitý povahu, buď jako vlnění nebo jako proud částic – fotonů s nenulovou klidovou hmotností.

Elektromagnetická energie vyvábí zářivé spektrum, které obsahuje všechny formy zářivé energie. Ve směru od delších vlnových délek začíná radiofrekvenční až po rentgenové vlny. Optické elektromagnetické záření leží na spektru mezi těmito oblastmi a vykazuje jedinečnou směs paprsků, vln a kvantové vlastnosti. Viditelná část zabírá ve spektru oblast vlnových délek (700–420 nm) a lze je rozdělit na tři hlavní spektrální pásma, které obsahují vždy jednu ze základních barev. Každá z nich zaujímá třetinu viditelného barevného spektra. Rozsah 400–490 nm se střední hodnotou je vymezen pro barvu modrou o vlnové délce 435 nm, 495–565 nm se střední hodnotou 546 nm pro barvu zelenou a 640–750 nm se střední hodnotou 700 nm pro barvu červenou [15], [16].

2.7 Fluorescence

Fluorescence patří mezi luminiscenční spektroskopii, která využívá fotoluminiscence (sekundárního záření). Molekuly látek po absorpci primárního (budícího, excitačního) elektromagnetického záření z UV–Vis oblasti, vyzařují (emitují) charakteristické záření určité vlnové délky.

K fluorescenci dochází, kdy molekula excituje absorbované záření energii elektronů ze základní energetické hladiny S_0 do excitačních hladin energií S_1 , S_2 v signetových stavech. V důsledku vysoké rychlosti vnitřní konverze a vibrační relaxace, čímž se molekula dostává na nulovou vibrační hladinu excitovaného stavu. Těmito nezářivými přechody se molekuly zbavují části své energie. Z nulové vibrační hladiny excitovaného stavu dochází k deexcitaci do různých vibračních hladin základního stavu. Při zpětném přechodu elektronu v excitované molekule do základní energetické hladiny se část energie vyzáří a část energie se ztratí nezářivými přechody. Typy přechodů lze vidět na Obr. 3.



Obr. 3 Jablonski diagram [17]

Při absorpci záření dochází k přechodu z nejnižší vibrační hladiny základního energetického stavu do různých vibračních hladin stavu excitovaného. K emisi dochází z nejnižší vibrační hladiny excitovaného stavu do různých hladin základního stavu. Absorpční (excitační) a emisní spektrum se překrývají a energie, která molekula emituje je menší nebo rovno energii záření, které je schopna molekula absorbovat. Emisní spektrum je pak posunuto k vyšším vlnovým délkám [18], [19].

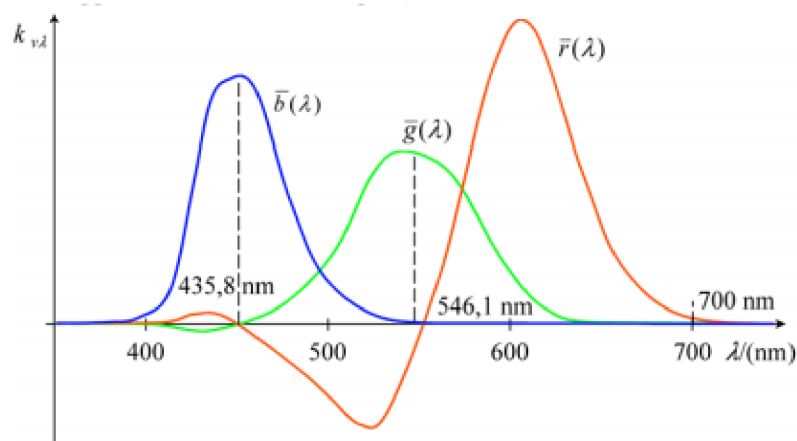
2.8 Barevné prostory

Při tvorbě barevných obrazů je potřeba vycházet z fyzikální a chemické podstaty. K popisu a charakterizaci barvy přispěly instituce CIE (Commision International de l'Eclairege nebo též International Commission on Illumination) a ICC (International Color Consortium). CIE definovala standardní barevné prostory, chromatografické diagramy (CIE Y_{xy} , CIE $Y_u'v'$) a standardní barevné prostory (CIELab, CIEXYZ). Také definovala standardní zdroje světla a standardního kolorimetrického pozorovatele. ICC definovalo systém barev, který umožňuje převádět obrazy vytvořené na zařízení (RGB) do barevných prostorů.

Kolorimetrie je vědní obor, který je založen na experimentálních zákonech mísení barev, dále se zabývá numerickým popisem barev a fyzikálním definováním vizuálního stimulu. K úplnému popisu barev byl prováděn pokus pomocí standardního pozorovatele, který porovnává, kdy nastane stejný vjem (metamerie) u obrazu testovaného a u obrazu složeného ze třech základních barev (červená, zelená, modrá), kde oba obrazy jsou promítnuty na plátno. Pozorovatel následně měnil intenzitu primárních barev tak, aby byla stejná a druhé polovině plátna. Srovnání lze provést se základními barvami RGB, jejichž intenzity jsou: $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$, $\bar{b}(\lambda)$, nebo s matematickým popisem tří barevných složek XYZ: červené $\bar{x}(\lambda)$, zelené $\bar{y}(\lambda)$, modré $\bar{z}(\lambda)$ [20], [21].

2.8.1 Barevný prostor RGB

Podle CIE dochází ke srovnání analyzovaných monochromatických barev s barevnou složkou složenou ze tří chromatických složek – primární barvy (červená $\lambda = 700$ nm, zelená $\lambda = 546,1$ nm a modrá $\lambda = 435,8$ nm), kde intenzity nejsou všech barev stejné, ale liší se od sebe. Ze závislosti intenzity barev na vlnové délce se sestojí funkce trichromatických členitelů.



Obr. 4 Funkce trichromatických členitelů RGB složek [20]

Z Obr. 4 lze vidět, že červené spektrum zasahuje do záporných hodnot, které odpovídají situaci, kdy testovaná barva nejde složit ze základních primárních barev. Řešením tohoto problému je přidat jednu z primárních barev k testovací a tím bude barva odečtena ze směsi monochromatických barev a přičtena k testovací. Barvu následně lze vyjádřit jako součet tří příslušných barevných složek.

$$R = \sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda)R(\lambda)\bar{r}(\lambda) \quad (1)$$

$$G = \sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda)R(\lambda)\bar{g}(\lambda) \quad (2)$$

$$B = \sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda)R(\lambda)\bar{b}(\lambda) \quad (3)$$

Kde $S(\lambda)$ je spektrální rozdělení intenzity světelného zdroje, $R(\lambda)$ je spektrální odrazivost objektu, $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$, $\bar{b}(\lambda)$ jsou funkce trichromatických členitelů (color matching functions), R, G, B jsou příslušné barevné složky [20], [21].

2.8.2 Barvený prostor XYZ

Protože CIE RGB prostor měl řadu nevýhod, především nabývaly některé vlnové délky záporné hodnoty a bílá barva ležela příliš blízko okrajové části barevného pole. Proto komise navrhla vhodnější systém CIE XYZ s trichromatickými členiteli spektrálních barev $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$. Každou barvu lze charakterizovat pomocí trichromatických složek X, Y, Z. Počítají se podle vztahů:

$$X = \sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda)R(\lambda)\bar{x}(\lambda) \quad (4)$$

$$Y = \sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda)R(\lambda)\bar{y}(\lambda) \quad (5)$$

$$Z = \sum_{\lambda=380}^{780} S(\lambda)R(\lambda)\bar{z}(\lambda) \quad (6)$$

2.8.3 Barevný trojúhelník XYZ

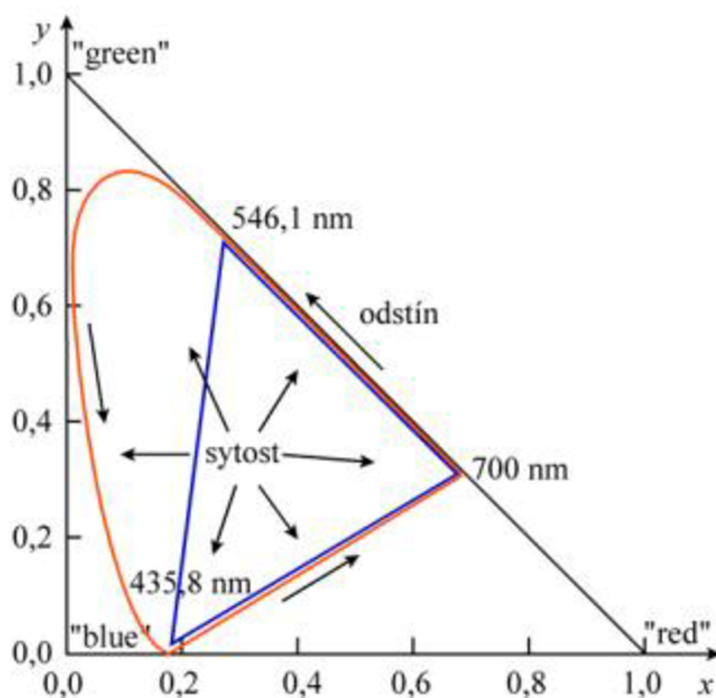
Barvy se znázorňují v kolorimetrickém trojúhelníku, neboli v diagramu chromatičnosti. Chromatičnost se vyjadřuje dvěma trichromatickými souřadnicemi x a y . Na podkovovitém okraji trojúhelníku leží všechny spektrální barvy, uvnitř se nacházejí barvy složené a barva bílá, která vzniká mísením všech tří primárních barev. Trichromatické souřadnice lze vypočítat z příslušných trichromatických složek X, Y, Z podle vztahů:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad (7)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad (8)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}. \quad (9)$$

Tímto je zaručeno $0 \leq x, y, z \leq 1$ a navíc platí $x + y + z = 1$. Díky tomu leží všechny barvy v trojúhelníku s vrcholy $X = (1,0)$, $Y = (0,1)$, $Z = (0,0)$. Nevýhodou tohoto systému je že jeho primární barvy X, Y, Z neexistují, protože se jedná o barvy imaginární, které nelze dostat smícháním žádné kombinace spektrálních barev. Diagram chromatičnosti RGB, který je znázorněn na Obr. 5 je podmnožinou prostoru Y_{xy} . Tato podmnožina je vymezena modrým trojúhelníkem, na jehož vrcholech se nacházejí primární barvy R (700 nm), G (546,1 nm), B (435,8 nm).

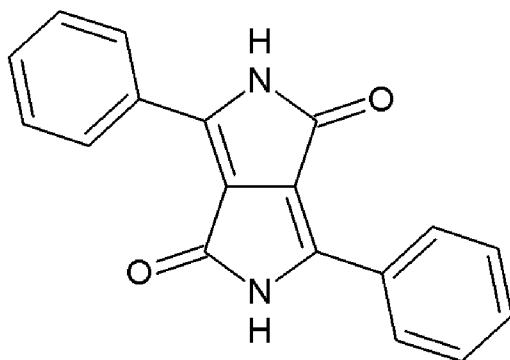


Obr. 5 Diagram chromatičnosti [20]

Na obvodu diagramu se nachází syté barvy a jejich sytost se snižuje směrem k jeho středu. Barvy se stejným odstínem barvy leží na jedné přímce trojúhelníku, která spojuje body na obvodu trojúhelníku [20], [21].

2.9 Diketopyrrolopyrrol a jeho deriváty

Jedná se o molekuly s vysokým molárním absorpčním koeficientem a často velkými kvantovými výtěžky fluorescence, kde u molekuly tzv. fluoroforu excitované elektrony pohlcenou energií vrátí zpět ve formě světla. Sloučenina, ke které došlo omylem k její syntéze s chemickým názvem 1,4-diketo-3,6-difenyl-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol (DPP), představuje relativně nový alternativní průmyslový organický pigment. Základní derivát DPP (základní molekula viz Obr. 6) je stabilní díky vodíkové vazbě a π -elektronovým překryvům v pevném stavu. Absorpční maxima se v roztoku v pevném stavu liší, avšak jeho typická absorpce je v rozmezí 500–540 nm. Jedná se o látky silně absorbující, které vykazují silnou fluorescenci i elektroluminiscenční vlastnosti.



Obr. 6 Základní molekula diketopyrrolopyrrol

DPP pigment a jeho deriváty jsou uplatnitelné v přípravě fotoluminiscenčních barviv a jejich vlastnosti lze využít v elektronice. Díky silné fluorescenci jsou DPP pigmenty studovány pro použití v barvivových laserech, nebo v barvivy zvyšující citlivost solárních článků. Deriváty nezaujmají funkci polovodiče, ale barviva absorbující fotony a dodávající elektrony do vodivostního pásu TiO_2 . Jejich velký potenciál lze dále uplatnit v organických světlo emitujících diodách (OLED) [22], [23].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

Pro měření byl použit luminofor ZnS ve čtyřech různých barevných variantách, (modrý – C2061027P15, zelený – C2070209P5, oranžový – C2070126P4). Dále byly natištěny tenké vrstvy dielektrika BaTiO₃ (D2070209P6) a elektrodového systému, kde jako transparentní elektroda byla použita ITO (F2071018D1) a stříbrná jako zadní elektroda (C21310114D3). Všechny tyto materiály pro přípravu elektroluminiscenčního panelu byly dodány firmou Gwent Group Advance material systems. Všechny pasty jsou rozpustné v ethylglykolmonoethylether.

3.2 Přístroje a zařízení

Tisk vrstev

Vrstvy byly připravené pomocí sítotisku RokuPrint SD05. Tisk vrstev byl proveden přes síto s hustotou 61 vláken/cm².

Charakterizace vrstev

Morfologie vrstev byla měřena pomocí mechanického profilometru Bruker DektakXT s průměrem hrotu 12,5 μm a přtlakem 5 mg. Natisknutý vzorek byl ofouknut stlačeným vzduchem, aby při měření nedocházelo k nepřesnostem způsobeným přítomností prachových částic. Takto připravený vzorek byl umístěn na stolek pod hrot profilometru. Pomocí ovládacího programu Vision 64 byl vzorek změřen několikrát na různých místech.

Optoelektrická charakterizace

Aparatura pro měření záření emitovaného připravenými elektroluminiscenčními panely byla sestavena z generátoru střídavého napětí (Tetronic AFG 3021 B), osciloskopu (Tektronix TBS 2000) a spektrometru (Maya 2000 Pro). Vzorek byl upevněn do stojánku a sonda s optickým vláknem o průměru 400 μm byla umístěna tak, aby směřovala na vzorek. Před měřením byla provedena kalibrace zdroje světla (LS-1-Cal). Pomocí programu OceanView byly zaznamenány vlnové délky, intenzity záření a trichromatické členitelé x , y , z .

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Příprava a tisk luminiscenčního panelu

Protože se jednalo o novou problematiku na Fakultě chemické, bylo nejprve nutné vyřešit vlastní přípravu panelů. Cílem bylo nalézt vhodný postup, který bude poskytovat reprodukovatelné výsledky a může být dále modifikován pro účely studia změny vyzářené barvy.

Luminiscenční panely byly připravovány pomocí sítotiskového poloautomatu značky RokuPrint. Pro tisk byla používána polyesterová síta. Každé síto mělo připravené vzory, s různými tvary a rozměry tištěných prvků. Při tisku luminiscenčních panelů bylo zapotřebí, aby se jednotlivé vrstvy správně překrývaly, aby se přední a zadní elektroda nedotýkaly a nedošlo ke zkratu.

Pro tisk byly jako podložky použity skleněná sklíčka nebo PET folie, které byly potaženy transparentní elektrodou ITO. Takto připravený substrát byl před každým tiskem důkladně očištěn. Substrát byl vložen do vodného roztoku s tenzidem a následně vložen do ultrazvukové lázně na 5 minut. Následně byl substrát omyt destilovanou vodou a ponořen do kádinky s izopropylalkoholem (IPA), která byla opět vložena do ultrazvuku.

Před samostatným tiskem byly nejdříve nastaveny tiskové parametry doporučené výrobcem tiskových past. Pomocí ovládacího panelu byla nastavena tisková pozice šablony, výška odtrhu šablony, pozice těrky na začátku a konci tisku, síla přitlaku těrky na šablonu a rychlost tisku, viz Tabulka 2.

Tabulka 2 Parametry při tisku všech vrstev

| Materiál | Odtrh [mm] | Rychlost [%] | Přítlak [mm] |
|--------------|------------|--------------|--------------|
| ZnS | 2 | 10 | 1,5 |
| dielektrikum | 2 | 10 | 0,5 |
| Ag elektroda | 2 | 10 | 1,0 |

Na připravené a vysušené podložní sklíčko byly postupně natištěny tři vrstvy. První vrstva byla tvořena aktivní vrstvou ZnS. U této vrstvy je zejména důležitá její homogenita, která vede k rovnoměrné emisi záření. Po každém tisku bylo potřeba dát natištěný materiál na vyhřívací desku kvůli odpaření rozpouštědla a vytržení natištěné vrstvy. Tloušťka zasušené vrstvy je výrobcem doporučena na 35 μm .

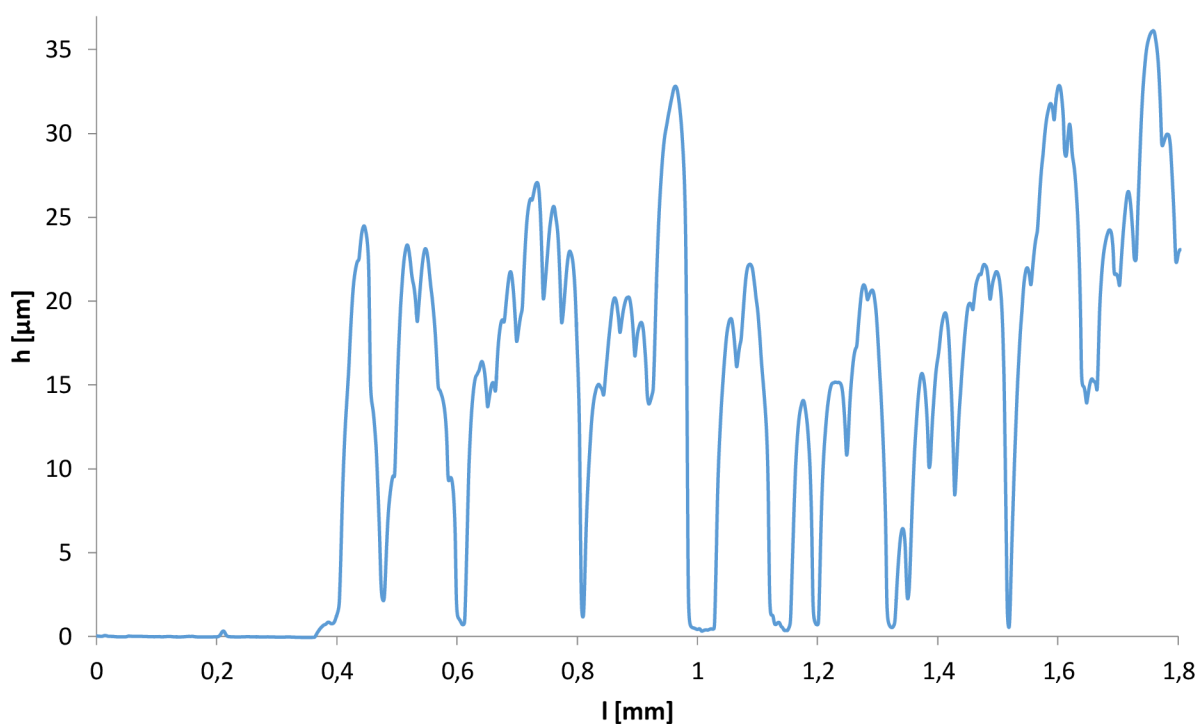
Další vrstvou bylo dielektrikum (izolant), které bylo natištěno ve dvou vrstvách. Jedna vrstva dielektrika má mít tloušťku 13 μm . Po vysušení jedné vrstvy byla hned natištěna druhá vrstva, s celkovou tloušťkou obou vrstev 20 μm .

Poslední vrstva je stříbrná zadní elektroda. U této vrstvy je důležité přesné zaměření při soutisku, aby nedošlo následně ke zkratu mezi transparentní a zadní elektrodou a zařízení by nefungovalo. Tloušťka vrstvy se dle výrobce má pohybovat kolem 10 μm .

Tabulka 3 Tloušťka vrstev pro elektroluminiscenční panel stanovená výrobcem

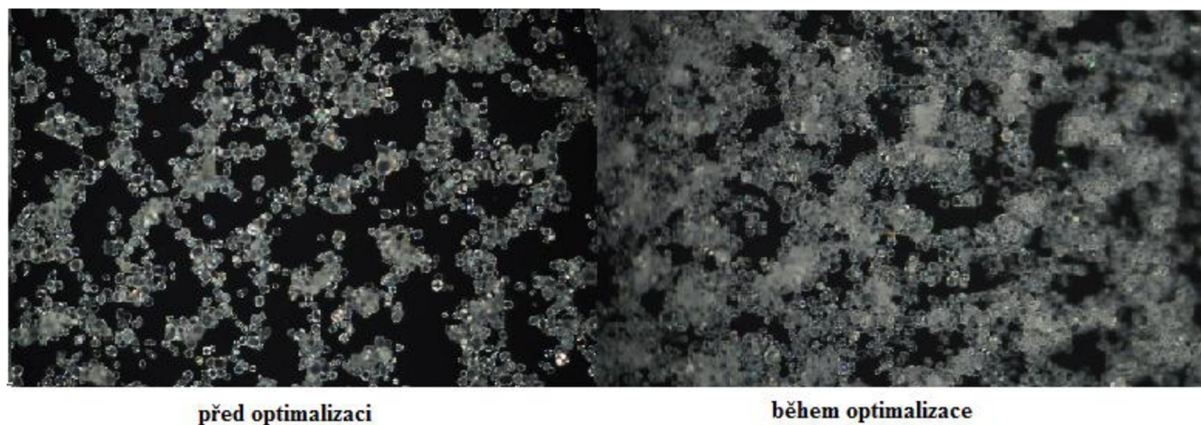
| Materiál | Tloušťka vrstvy [μm] |
|--------------------------|-----------------------------------|
| ZnS | 35 |
| stříbrná elektroda | 10 |
| jedna vrstva dielektrika | 13 |
| dvě vrstvy dielektrika | 20 |

Pro zjištění charakteru připravených vrstev byly pomocí mechanického profilometru změřeny tloušťky jednotlivých vrstev a porovnány, s údaji doporučenými výrobcem (viz Tabulka 3). Průměrná tloušťka ZnS byla stanovena na $(23,2 \pm 2,9) \mu\text{m}$, jedna vrstva dielektrika $(13 \pm 1) \mu\text{m}$, dvě vrstvy dielektrika na $(21 \pm 1) \mu\text{m}$ a vrstva stříbrné elektrody byla stanovena na $(10,2 \pm 1,4) \mu\text{m}$. Je vidět, že vrstva ZnS má tloušťku menší než je doporučeno výrobcem. Na Obr. 7 je záznam profilometru, ze kterého je patrné, že vrstva je ostrůvkovitá s výškou čar odpovídajících velikosti primárních zrn ($\sim 20 \mu\text{m}$), či jejich shluků.



Obr. 7 Profil vrstvy ZnS

Nehomogenní charakter vrstvy ZnS připravený před optimalizací v porovnání se vzorkem, který byl připraven během optimalizace, byl patrný z mikroskopických snímků, které byly pořízeny pomocí optického mikroskopu, na kterém byl zabudovaná fotoaparát (Nikon Eclipse E200) viz Obr. 8.

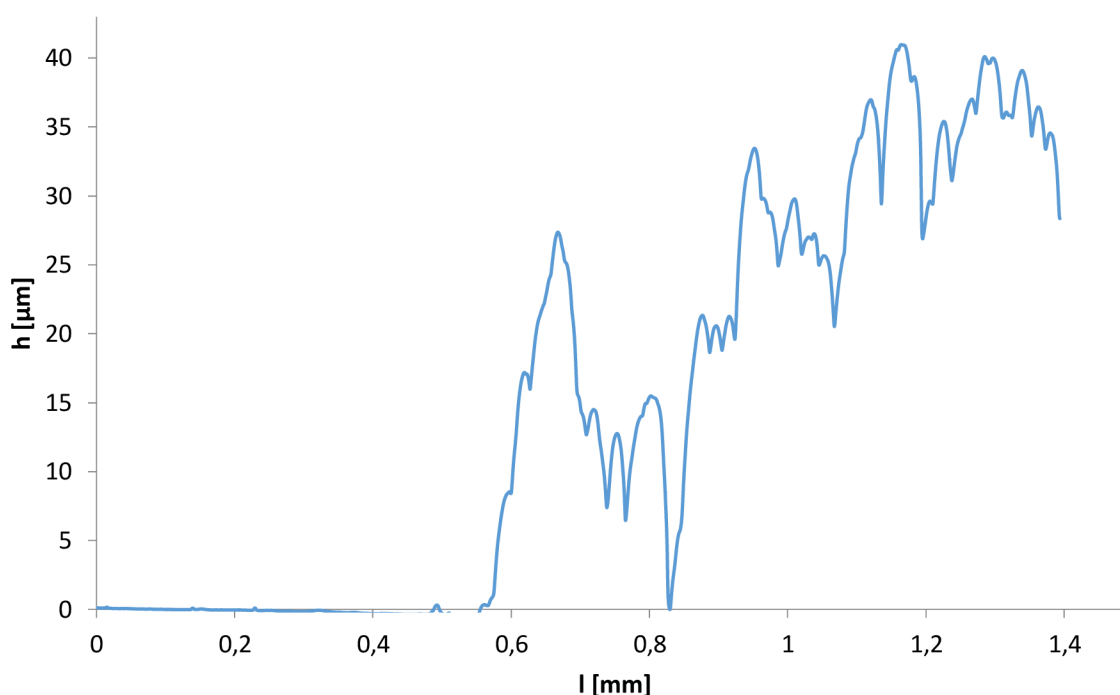


Obr. 8 Porovnání homogenity natištěného materiálu ZnS

Homogenita natisknuté vrstvy sulfidu zinečnatého jako luminoforu, je důležitá pro jeho světelné vlastnosti. Nehomogenní luminiscenční panel nebude svítit rovnoměrnou požadovanou barvou, ale budou viditelné vady, které jsou způsobeny nekvalitním tiskem této vrstvy. Pro další práci bylo tedy nutné nalézt vhodné podmínky tisku tak, aby vrstva rovnoměrně pokrývala substrát s ITO elektrodou.

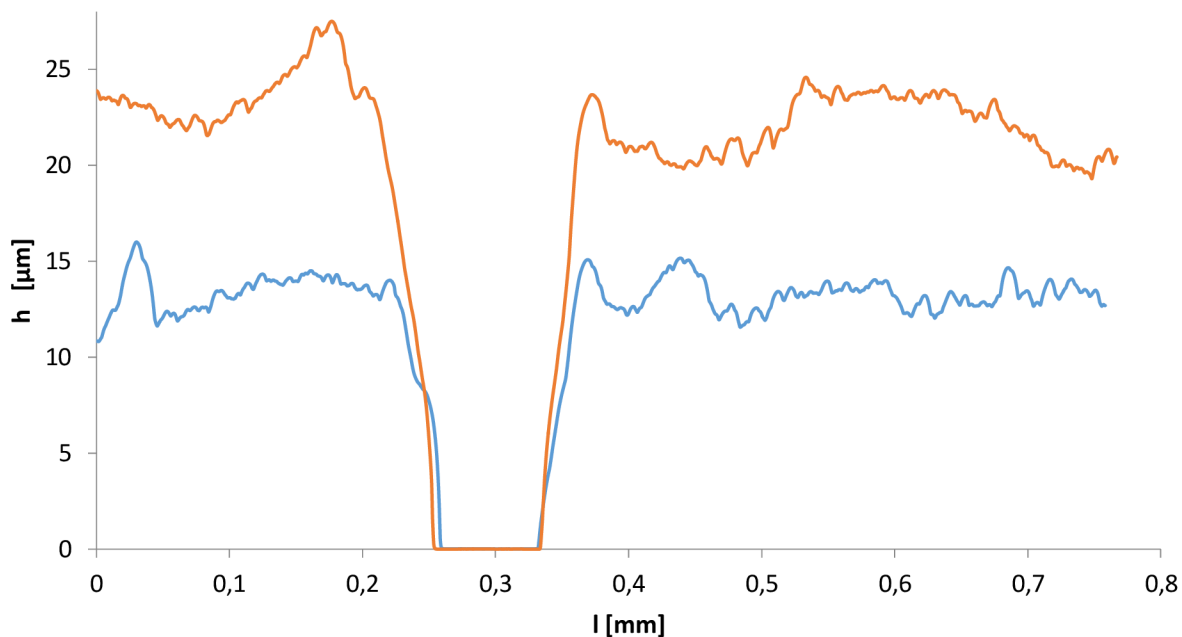
4.2 Optimalizace tisku

Na základě předcházejících výsledků, byla navržena optimalizace tisku a jeho parametrů. Postupně byly optimalizovány parametry, jako odtrh síta od substrátu a přítlak těrky. Bylo zjištěno, že nejdůležitější je nejdříve materiál rozetřít na celé síto (včetně vzoru) a pomocí těrky pastu následně protlačit. Takto materiál lépe pronikl přes síto a tisk byl kvalitnější. Výška odtrhu byla nastavena stejně na 2 mm a rychlost těrky na minimální rychlost.



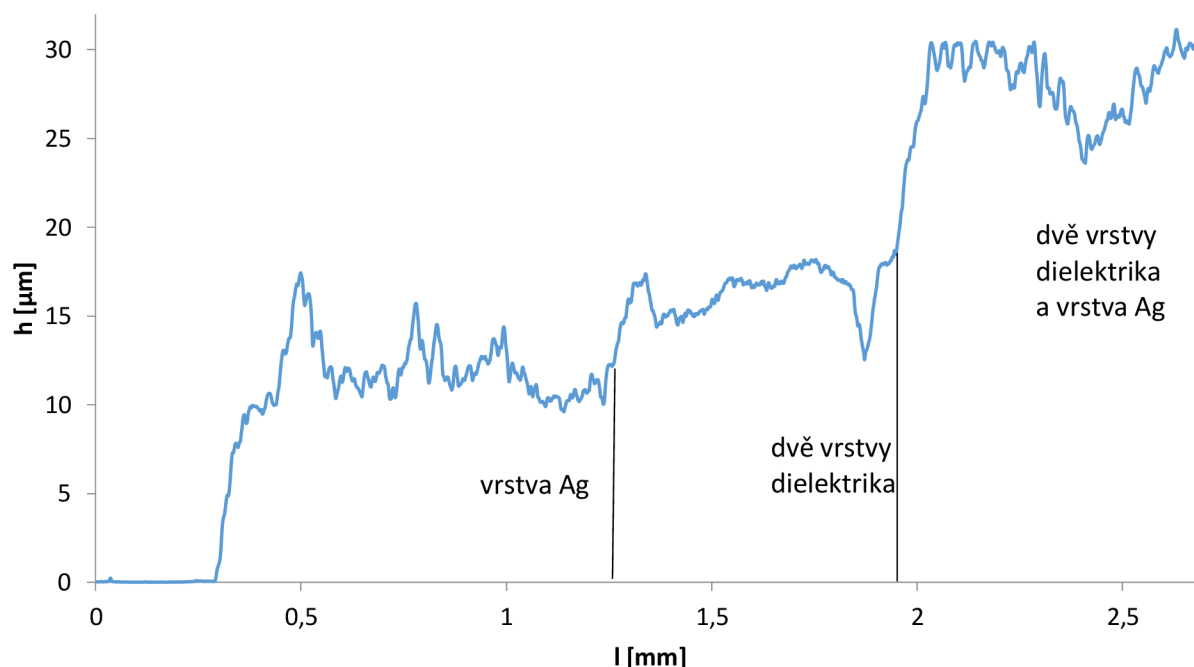
Obr. 9 Profil vrstvy ZnS na kraji vzorku

Pomocí profilometru byla změřena vrstva ZnS na kraji vzorku (viz Obr. 9) po optimalizaci tisku, ze kterého je patrné zlepšení pokrytí v rozsahu měření do 0,8 mm až 1,4 mm.



Obr. 10 Jedna vrstva (modrá) a dvě vrstvy dielektrika (červená)

S tiskem vrstev dielektrik nebyl problém. Charakter vrstvy dielektrika je patrný ze záznamu z profilometru, který je znázornění na Obr. 10. Pro určení tloušťky vrstvy bylo potřeba udělat žiletkou rýhu až na sklo, tato rýha je znázorněna na obrázku v rozsahu 0,25–0,33 mm.



Obr. 11 Vrstva dvou vrstev dielektrik a vrstva stříbrné elektrody

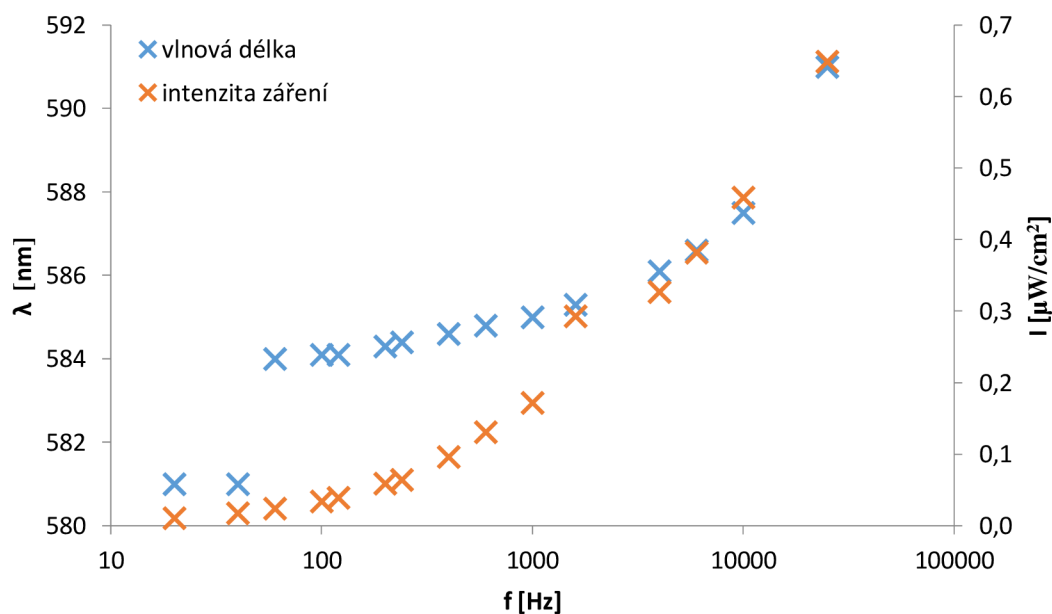
Po zaschnutí dielektrické vrstvy byla natisknutá poslední část luminiscenčního panelu. Z Obr. 11 můžeme vidět tloušťky vrstvy natištěné na sobě, kde vrstva elektrody má tloušťku

12 μm , dvě vrstvy dielektrika 14 μm . Homogenita jak u vrstev dielektrik, tak i u stříbrné elektrody nepotřebovala výraznou optimalizaci.

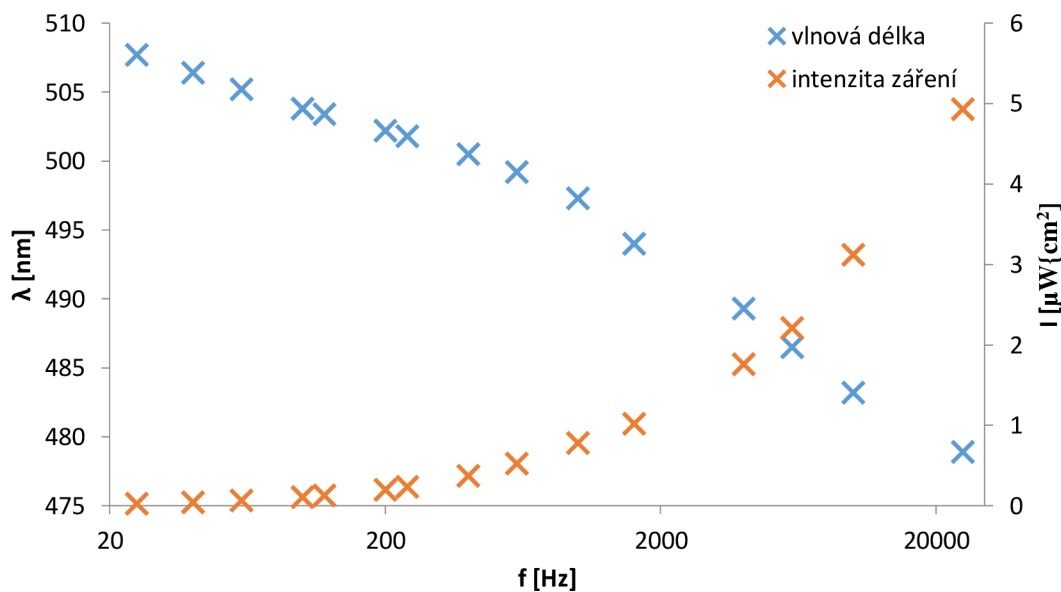
4.3 Tisk všech barev

Aby bylo možné sledovat vliv luminiscenčního aditiva – flouoroforu, bylo nejprve důležité připravit všechny příslušné barevné možnosti luminiscenčního panelu z komerčních inkoustů a zjistit jejich optoelektrické vlastnosti.

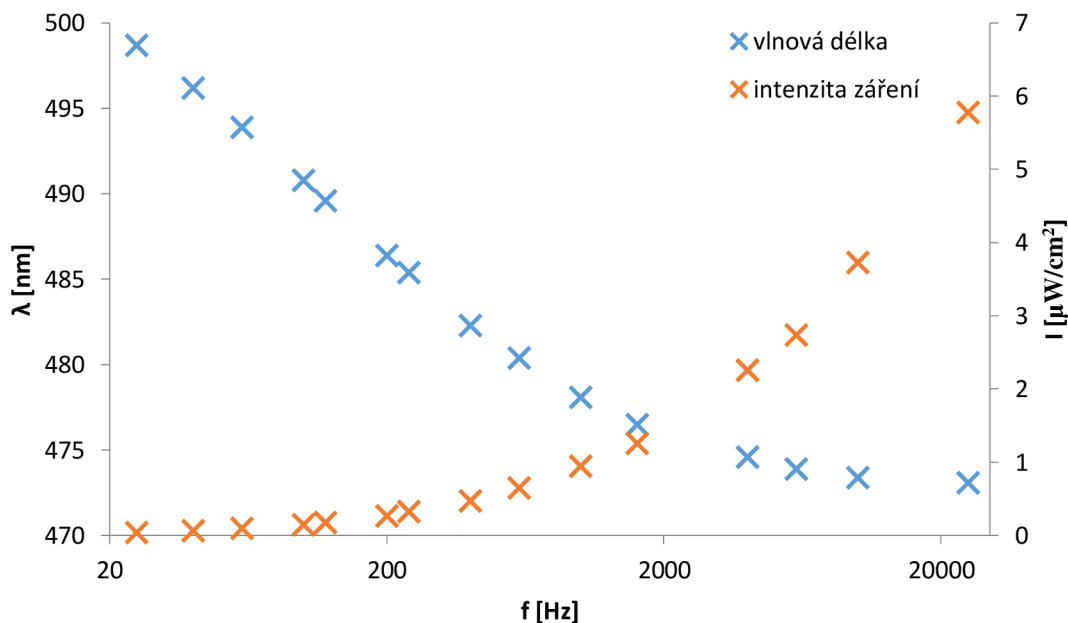
Komerčně byly dostupné inkousty pro modrou, oranžovou a zelenou emisi. Byly tedy natištěny panely z těchto inkoustů a změřeny závislosti vlnových délek a intenzity záření (světelného výkonu) na měnící se frekvenci při jednom napětí (250 V).



Obr. 12 Optoelektrické vlastnosti oranžové vyzářené barvy



Obr. 13 Optoelektrické vlastnosti zelené vyzářené barvy



Obr. 14 Optoelektrické vlastnosti modré vyzářené barvy

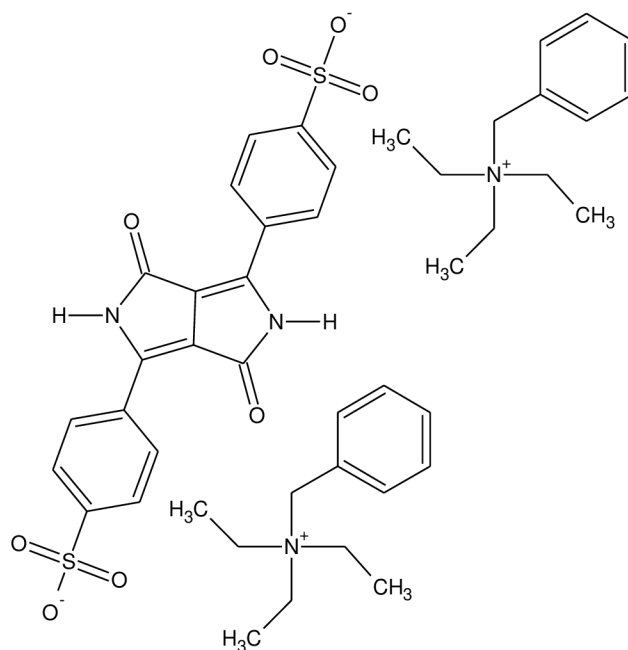
Tyto závislosti vyjadřující Obr. 12, Obr. 13, Obr. 14, ve kterých můžeme vidět, že všechny panely vykazovaly vzrůstající intenzitu emitovaného záření na frekvenci.

Při změně frekvence budícího záření také dochází k posunu maxima vyzařovaného záření. U oranžové barvy si lze všimnout, že se vzrůstající frekvencí se vlnová délka zvětšuje a vykazuje tzv. červený (bathochromní) posun k delším vlnovým délkám. U dalších dvou barev modré a oranžové se vlnová délka s rostoucí frekvencí zmenšuje a můžeme zde pozorovat modrý (hypsochromní) posun ke kratším vlnovým délkám.

Pro modifikaci vyzařovaného spektra luminiscenčním panelem byla vybrána modrá komerční pasta s maximem při 487 nm.

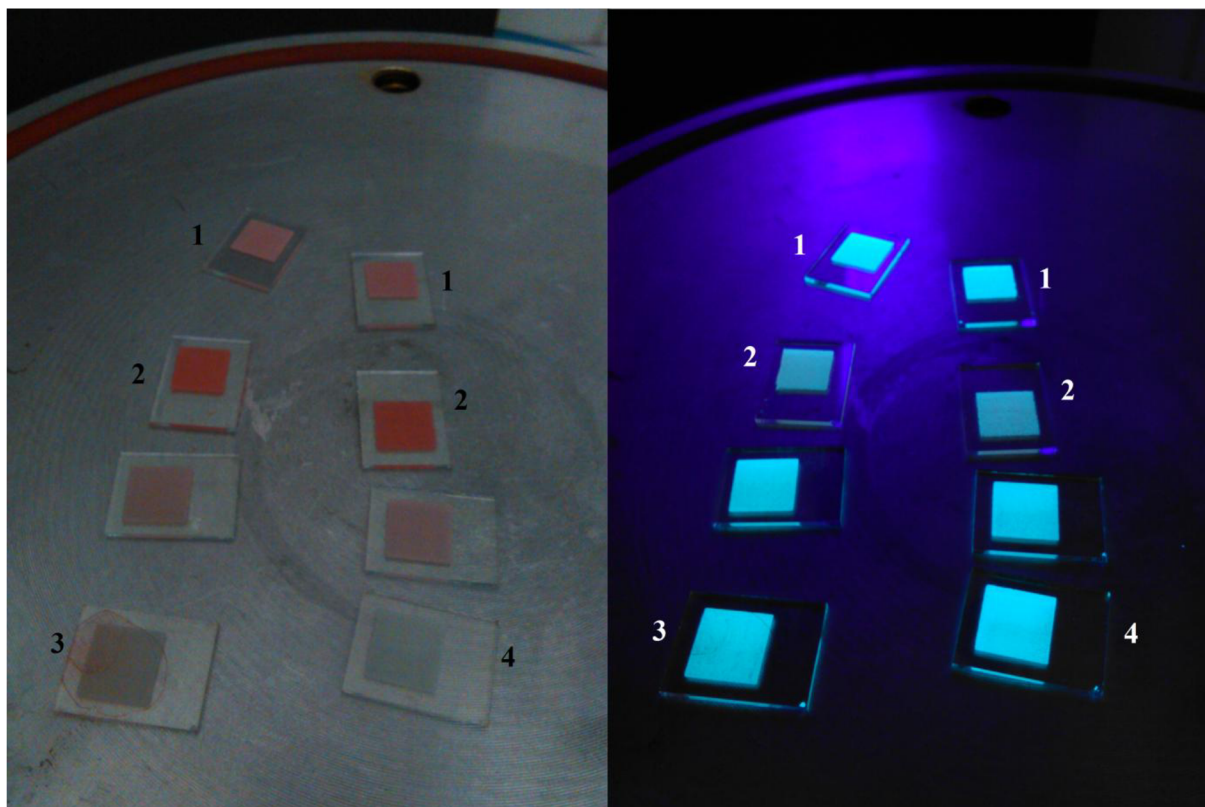
4.4 Přidání fluoroforu k aktivní vrstvě ZnS

Pro rozšíření vyzařovaného barevného spektra elektroluminiscenčního panelu byl vybrán fluorofor U111. Jedná se derivát diketopyrrolpyrolu a jeho strukturu lze vidět na Obr. 15. Vybrané aditivum bylo buď přidáváno ke komerční pastě, nebo byla vytvořena tenká vrstva pomocí spin- nebo dip-coating, viz Tabulka 4.



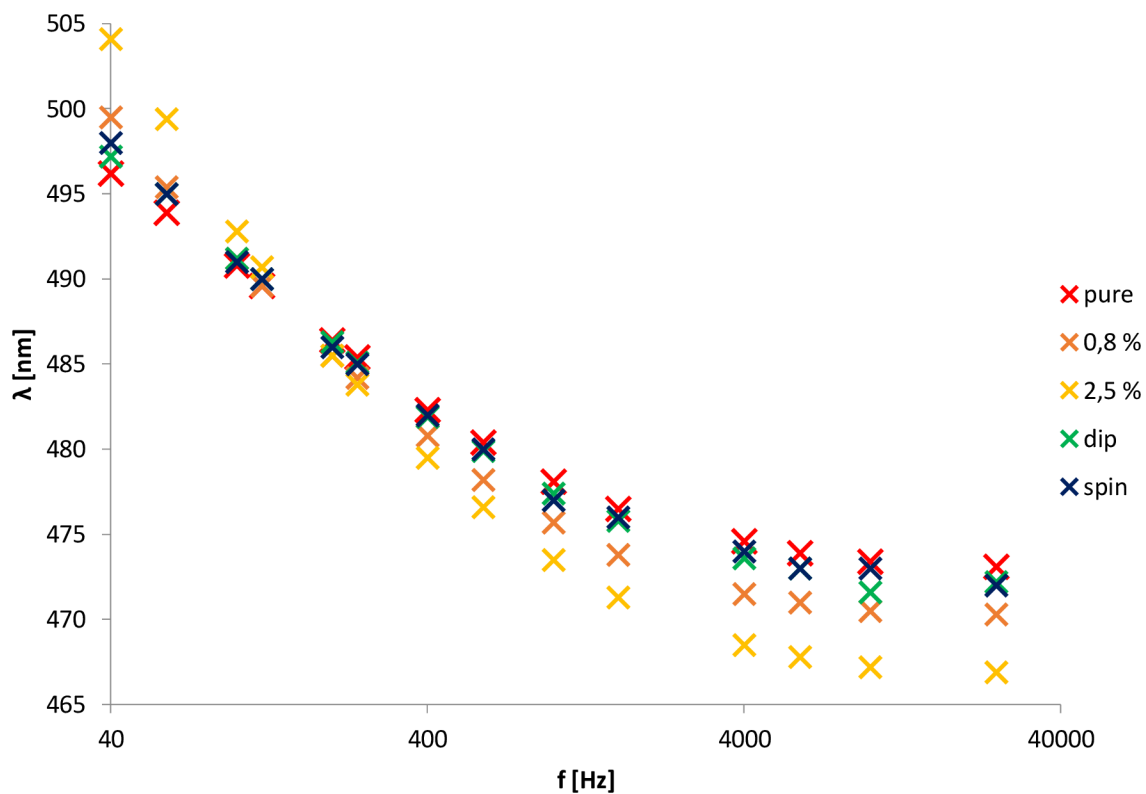
Obr. 15 Struktura fluoroforu U111
Tabulka 4 Popis vzorků

| Vzorek | Značení v grafech | Popis přípravy |
|--------|-------------------|--|
| 1 | 0,8 % | přidáno 0,8 % aditiva DPP |
| 2 | 2,5 % | přidáno 2,5 % aditiva DPP |
| 3 | dip | kápnutí malého množství na substrát a následné vysušení na vyhřívací desce |
| 4 | spin | nanesení malého množství na substrát a následně umístění na rotační desku |
| 5 | pure | čistý ZnS |

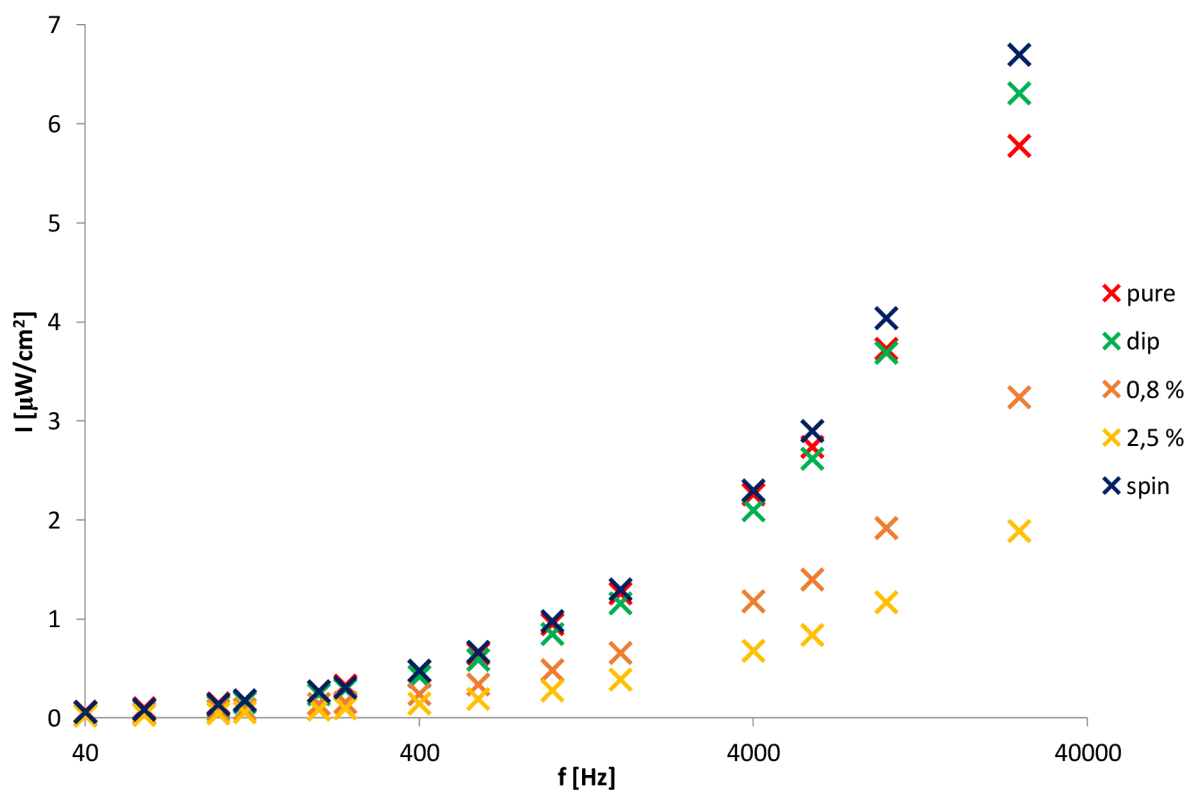


Obr. 16 Natištěné aktivní vrstvy ZnS s přidavkem fluoroforu

Na Obr. 16 můžeme vidět natištěné vrstvy aktivní vrstvy ZnS s přidavkem fluoroforu U111. Obrázek je rozdělen na dvě části. V části vlevo jsou připravené vrstvy za normálního osvětlení a v části vpravo jsou osvětlené UV světlem. Byla sestavena koncentrační řada s různými přidavky fluoroforu. Vzorek označený číslem 1 je vzorek s přidavkem 0,8 % a vzorek označený 2 je 2,5%. Vzorky 3 a 4 byly připraveny technikou dip-coating a spin-coating, kde byl fluorofor rozpuštěný v ethanolu kápnut na podložní sklíčko a nechán uschnout na vyhřívací desce. U vrstvy nanášenou pomocí spin-coatingu byl materiál kápnut na sklíčko, které bylo umístěno na rotační desku, která se otáčela 2500 otáček za minutu. U vzorků umístěné mezi vzorkem 2 a 3, 4 nebyly dále měřeny jejich optoelektrické vlastnosti, jelikož u nich došlo ke zkratu. V Tabulka 4 jsou popsány vzorky, jak byly připraveny a jejich značení v obrázcích.



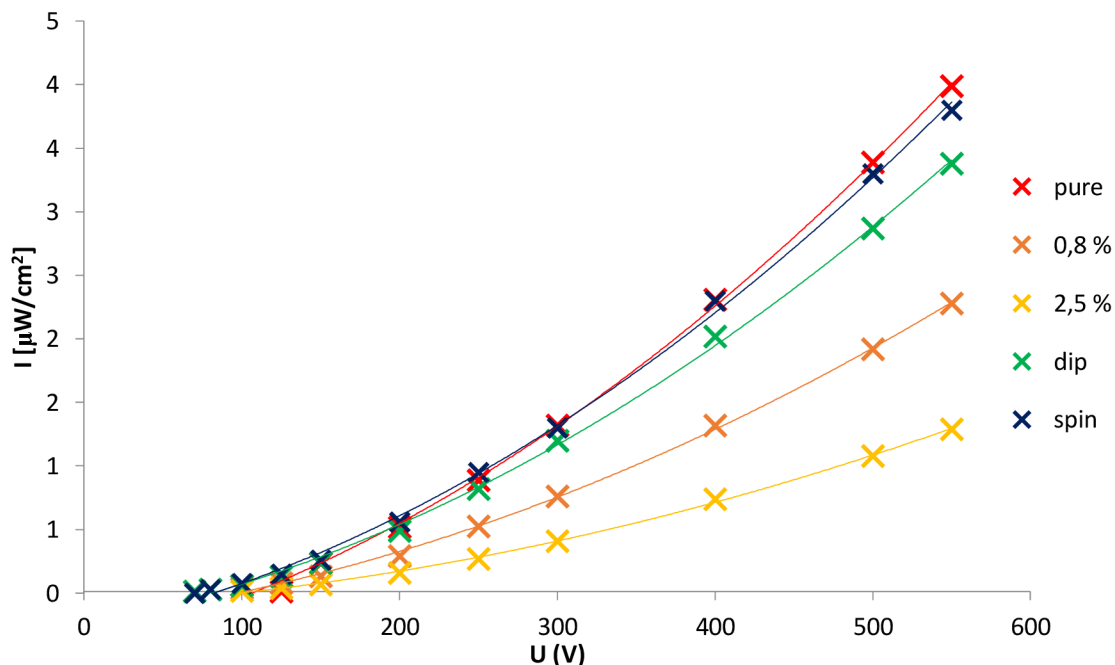
Obr. 17 Závislost vlnové délky na frekvenci



Obr. 18 Závislost zářivého výkonu na frekvenci

U takto připravených vzorků byly opět změřeny závislosti zářivého výkonu na budícím napětí (Obr. 19) a frekvenci při konstantním napětí 250 V (Obr. 18) a dále poloha maxima

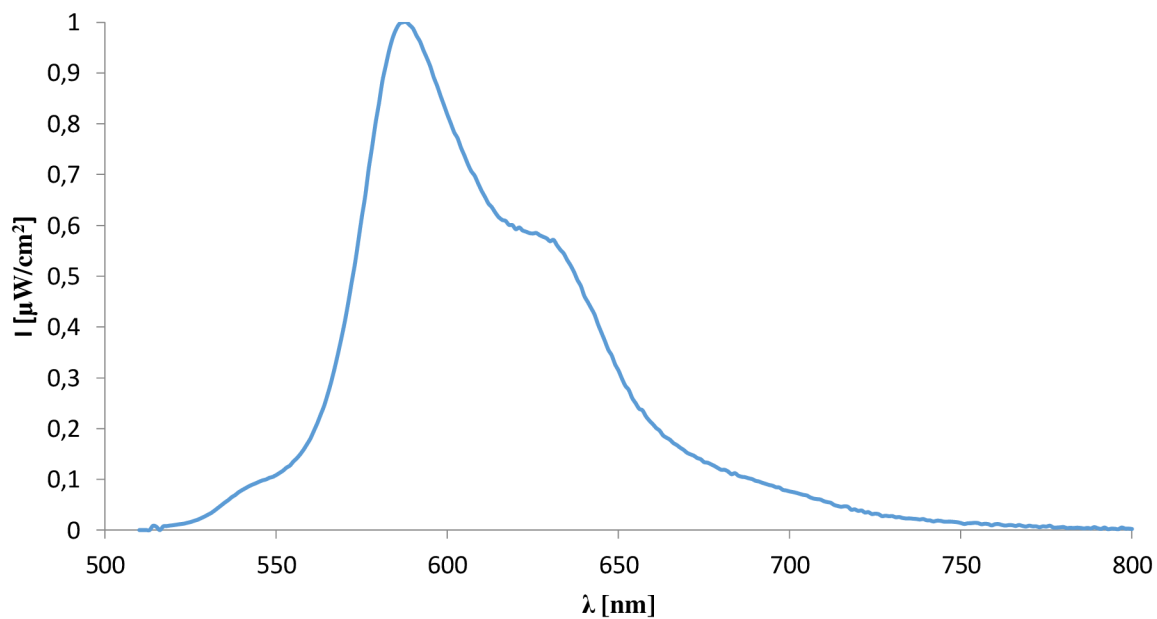
emitovaného záření na frekvenci (Obr. 17). U všech vzorků byl pozorován stejný trend, přičemž vzorky, ve kterých nebyl přímo v aktivní vrstvě ZnS přimíchán fluorofor vykazovaly velmi podobné chování a vzorky s aditivem měly závislosti vždy mírně odlišné. Závislost zářivého výkonu na frekvenci i napětí byly pro vzorky s aditivu méně strmé. Naopak posun vlnové délky na frekvenci byl pro tyto vzorky více výrazný.



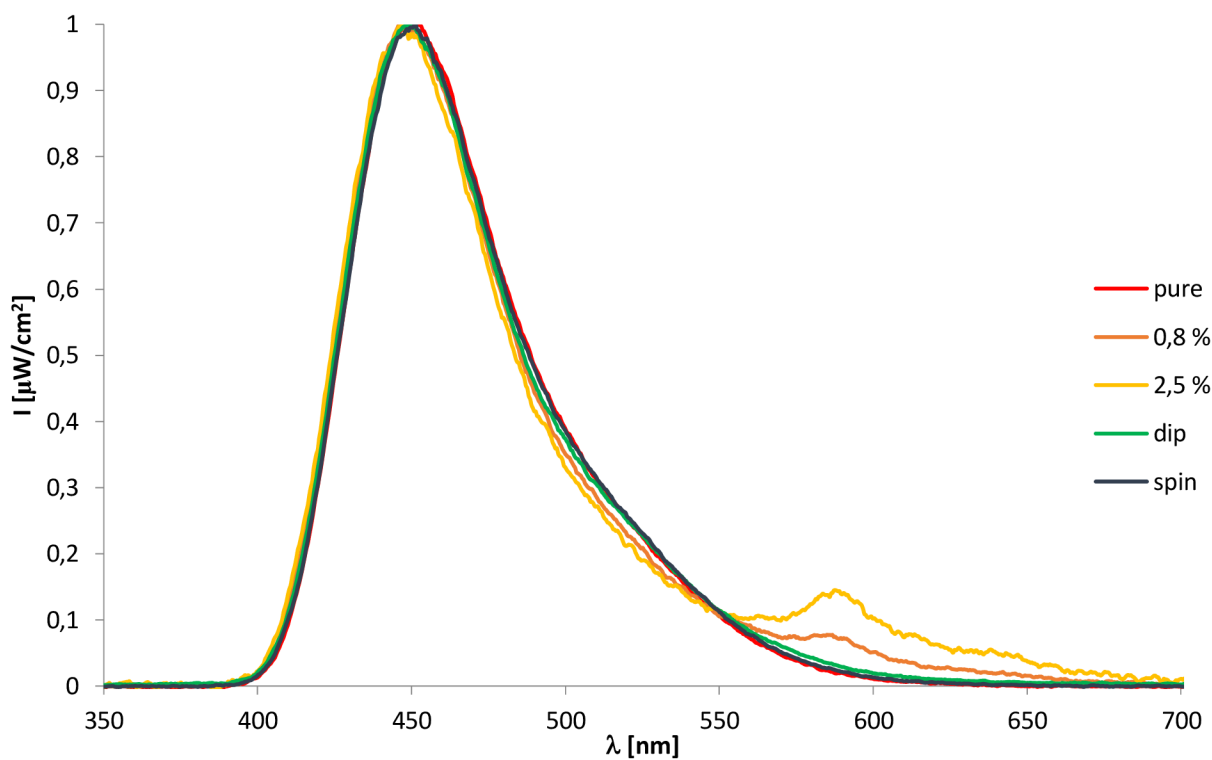
Obr. 19 Závislost zářivého výkonu na napětí
Tabulka 5 Budící napětí pro všechny vzorky

| Vzorek | U_{on} [V] |
|--------------|--------------|
| pure | 107 |
| 0,8 % | 97 |
| 2,5 % | 98 |
| spin-coating | 83 |
| dip-coating | 82 |

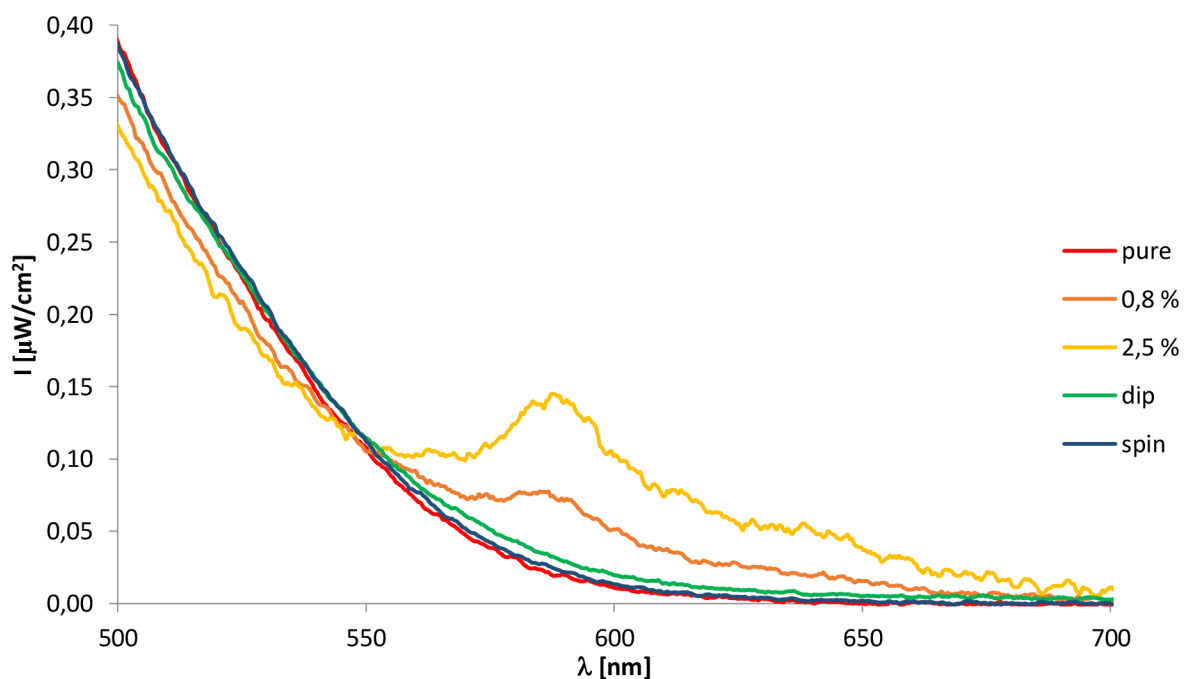
Ze závislosti zářivého výkonu na napětí bylo vypočítáno napětí U_{on} při kterém začne panel luminiskovat jako průsečík s osou x . Napětí U_{on} při konstantní frekvenci 1000 Hz bylo stanoveno pomocí proložení polynomem druhého stupně. Pomocí regresní rovnice bylo vypočteno toto napětí pro všechny vzorky, hodnoty jsou uvedeny v Tabulka 5. Je zde vidět, že nejnižší zjištěné napětí odpovídá vzorkům, s přídatnou vrstvou fluoroforu, nejvyšší napětí naopak vrstvě z čistého fosforu a vrstvy s aditivu jsou mezi nimi. Z těchto zjištění můžeme vyvodit, že aditivum v použitých koncentracích (až jednotky procent) nezvyšuje U_{on} a nezhoršuje elektrické vlastnosti panelu.



Obr. 20 Emisní spektrum fluoroforu U111

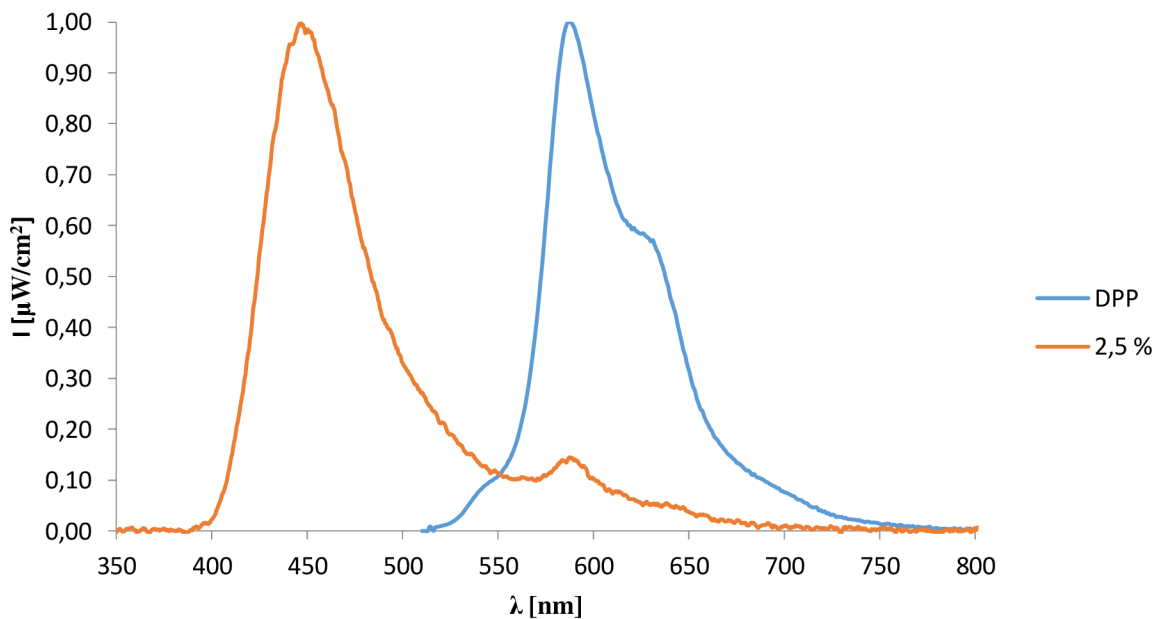


Obr. 21 Emisní spektrum při 4000 Hz



Obr. 22 Emisní spektrum v rozmezí vlnových délek 500–650 nm.

Pro zjištění vlivu aditiva na barvu vyzařovaného záření elektroluminiscenčního panelu byly dále změřeny emisní spektra panelů, viz Obr. 21 a Obr. 22, Z těchto obrázků je patrné, že spektrum ZnS s DPP aditivem obsahuje malý pík ve vlnových délkách okolo 550–650 nm, který není v čistém ZnS přítomný. Srovnáme-li tuto emisi s fluorescenčním spektrem samotné vrstvy DPP (Obr. 20), vidíme, že jsou ve stejné oblasti. Toto srovnání je pak lépe patrné z Obr. 23. Tuto emisi lze tedy přisoudit DPP a vyvodit, že přidání fluoroforu, opravdu vedl ke změně barvy vyzařovaného záření.



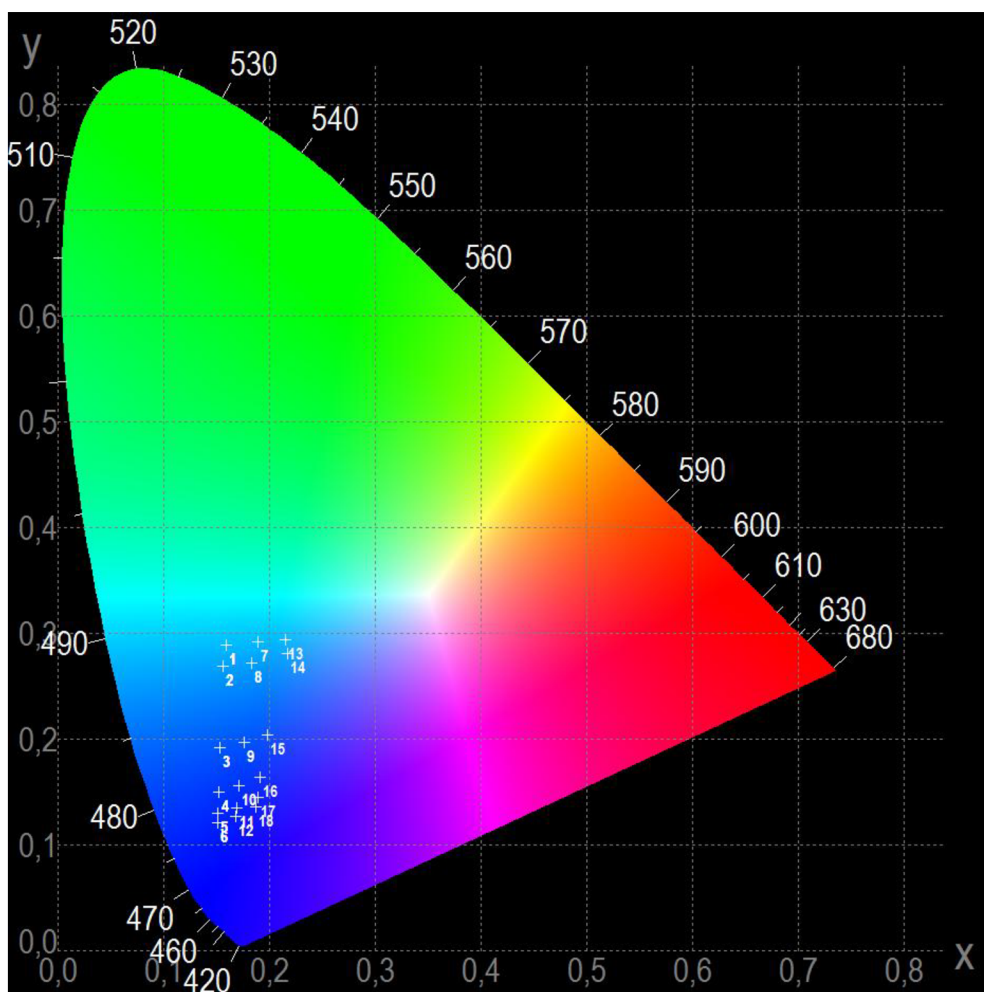
Obr. 23 Emisní spektrum DPP a ZnS s přidavkem 2,5 % DPP

Jako mechanismus pozorované změny vyzařovací charakteristiky předpokládáme re-absorpci elektroluminiscenčního záření aditivem (DPP). Světlo, které je vyzařováno elektroluminiscencí ZnS je absorbováno aditivem a následně vyzářeno jako fluorescence aditiva. Pokud je tento předpoklad správný, musí po přidavku aditiva dojít k poklesu intenzity vyzařovaného záření v oblasti absorpce fluoroforu (cca 450–550 nm). Tento pokles je ve spektrech patrný (Obr. 21 a Obr. 22) a jeho míra odpovídá množství přidaného aditiva.

Můžeme tedy vyvodit, že barva elektroluminiscenčního panelu se dá ovlivnit přidáním fluorescenčních aditiv, které absorbují elektroluminiscenční vyzářené záření, ale tím dojde ke snížení intenzity emise ZnS. Aby došlo k úplné změně barvy vyzařovaného záření, muselo by být aditiva přidáno do aktivní vrstvy ZnS mnohem větší množství.

Vzorky, u kterých byla fluoroforní vrstva nanášena pomocí techniky spin-coating a dip-coating, nevykazovaly žádný vliv na vyzařovací charakteristiku. Vrstva DPP byla v těchto případech velmi tenká (sotva pozorovatelná) a množství DPP nestačilo na změřitelnou změnu elektroluminiscence.

Stejné chování bylo pozorováno i při různých frekvencích budícího napětí. Měřené grafy jsou uvedeny na konci práce v kapitole Příloha.



Obr. 24 CIE diagram (body 1–6 znázorňují komerční pastu, 7–12 přidavek 0,8 % fluoroforu, 13–18 přidavek 2,5 % fluoroforu)

Z měřených vyzařovacích charakteristik byly dále vypočítány (pomocí programu OceanView) souřadnice vyzařované barvy v diagramu chromatičnosti. Na diagramu chromatičnosti (Obr. 24) lze dobře vidět, jak se s přidavkem DPP posouvá změna barvy směrem k červené barvě. Všechny naměřené body na obrázku jsou při stejném budícím napětí 250 V a měnící se frekvencí (160, 200, 600, 1600, 4000 a 10000 Hz). Body 1–6 znázorňují čistý luminofor ZnS, bez přidavku fluoroforu. Další řada bodů 7–12 po přidavku fluoroforu (0,8 %) a 13–18, kde je 2,5 % fluoroforu. Se zvětšující frekvencí dochází k posunu ke kratší vlnové délce. Přidáním fluoroforu dochází k posunu k delší vlnové délce – směrem k červené barvě. Lze taky pozorovat ze zvětšující frekvenci posun sytosti směrem ke krajům, tudíž k jejímu zesílení. Můžeme tedy konstatovat, že i malým přidavkem fluoroforu je možné ovlivnit barvu vyzařovanou AC–EL panelem a významně tak rozšířit barevnou paletu těchto zařízení.

5 ZÁVĚR

V práci byla vypracována rešerše na téma materiály pro luminiscenční prvky. Na základě zjištěných poznatků byly modifikovány tiskové pasty pro přípravu elektroluminiscenčních panelů, tyto panely připraveny sítotiskem a otestovány.

Nejprve bylo nutné vyřešit vlastní přípravu panelů pomocí sítotisku. Bylo zapotřebí připravit takový panel, aby vykazoval uspokojivé optoelektrické charakteristiky. Proto byly nejprve natištěny všechny vrstvy jednotlivě a proměřeny jejich morfologické vlastnosti. Pomocí mechanického profilometru byly změřeny jejich tloušťky a následně byly porovnány s tloušťkami vrstev stanovenými výrobcem tiskových past. Z měření bylo patrné, že nejvíce se od stanovené tloušťky lišila vrstva ZnS. Z mikroskopických snímků byla patrná i výrazná nehomogenita natištěné aktivní vrstvy.

Na základě získaných poznatků byla navržena optimalizace tisku. Byly měněny parametry odtrhu od síta a přítlak těrky. Bylo zjištěno, že nejdůležitější však je před samotným tiskem aktivní vrstvy rozetřít materiál po celé ploše síta, aby lépe pronikl přes síto. Tímto způsobem pak byly úspěšně připraveny panely ze všech dostupných komerčních past s různou barevnou emisí.

Následně byly prováděny experimenty s cílem ovlivnit barvu vyzařovaného záření. Změna barevného spektra byla založena na přidání aditiva v různém hmotnostním poměru do aktivní vrstvy ZnS a také pomocí vytvoření přídavné vrstvy technikami dip-coating a spin-coating. K barevné změně vyzařovaného záření došlo především u vzorků, kde fluorofor byl v aktivní vrstvě obsažen v 0,8 a 2,5 %. U těchto vzorků došlo k posunu vyzařovací charakteristiky směrem k červené barvě.

V práci bylo tedy prokázáno, že přídavek fluoroforu je možné použít ke změně barvy vyzařované AC-EL panelem a významně tak rozšířit barevnou škálu těchto zařízení.

6 POUŽITÁ LITERATURA

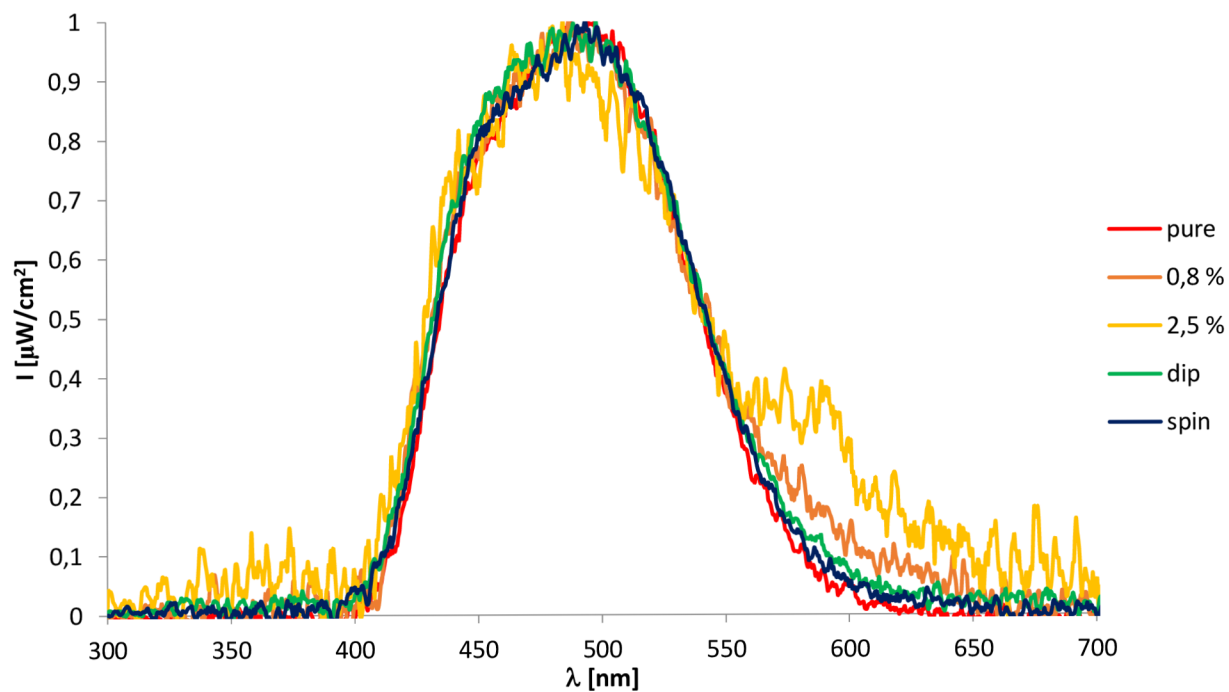
- [1] BREDOL, Michael a Hubert SCHULZE DIECKHOFF. Materials for Powder Based AC-Electroluminescence. *Materials*. 2010, **3**(2), 1353-1374. DOI: 10.3390/ma3021353.
- [2] HEWIDY, D., A.-S. GADALLAH a G. ABDEL FATTAH. Electroluminescence enhancement of glass/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PEDOT:PSS/Al OLED. *Journal of Molecular Structure*. 2017, **1130**(11), 327-332 DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.10.040. ISBN 10.1007/s10854-016-5965-4. ISSN 00222860
- [3] HARRIS, Paul, Daniel DEN ENGELSEN, George FERN a Jack SILVER. AC electroluminescent lamps: shedding some light on their mysteries. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017, **28**(10), 7006-7012. DOI: 10.1007/s10854-016-5965-4. ISSN 0957-4522.
- [4] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. *Luminiscenční spektroskopie*. Praha: Academia, 2010. ISBN 978-80-200-1846-5.
- [5] OGURTSOV, K. A., M. M. SYCHOV, V. V. BAKHMETYEV, V. N. KOROBKO, A. I. PONYAEV, F. I. VYSIKAILO a V. V. BELYAEV. Effect of magnesium on the performance characteristics of ZnS: Cu,Mn phosphors. *Inorganic Materials*. 2016, **52**(11), 1115-1120. DOI: 10.1134/S0020168516110121. ISSN 0020-1685.
- [6] SAMSONOVA, L.G., R.R. VALIEV, K.M. DEGTYARENKO, D.A. SUNCHUGASHEV, I.N. KUKHTA, A.V. KUKHTA a T.N. KOPYLOVA. Experimental and theoretical study of photo- and electroluminescence of divinylidiphenyl and divinylphenanthrenederivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017, **173**(15), 59-64. DOI: 10.1016/j.saa.2016.08.056. ISSN 13861425.
- [7] SINGH, Paramjeet, B. RAJESH, Swati BISHNOI, G. SWATI, V.V. JAISWAL, V. SHANKER a D. HARANATH. Optimization of processing parameters for designing an efficient AC driven powder electroluminescent device. *Ceramics International*. 2016, **42**(15), 17016-17022. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.07.209. ISSN 02728842.
- [8] TOHDA, T., Y. FUJITA, T. MATSUOKA a A. ABE. New efficient phosphor material ZnS: Sm,P for red electroluminescent devices. *Applied Physics Letters*. 1986, **48**(2), 95-96 [cit. 2017-05-17]. DOI: 10.1063/1.96946. ISSN 0003-6951.
- [9] THIYAGARAJAN, Panchatcharam, M. KOTTAISAMY, K. SETHUPATHI a M.S.R. RAO. A new red colour emitting phosphor – ZnS: Mn co-doped with Ba for electroluminescent (EL) displays. *Displays*. 2009, **30**(4-5), 202-204, DOI: 10.1016/j.displa.2009.08.001. ISSN 01419382.
- [10] SARKAR, R., C.S. TIWARY, P. KUMBHAKAR a A.K. MITRA. Enhanced visible light emission from Co²⁺ doped ZnS nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*. 2009, **404**(21), 3855-3858. DOI: 10.1016/j.physb.2009.07.106. ISBN 10.1016/j.physb.2009.07.106.

- [11] SMET, Philippe F., Iwan MOREELS, Zeger HENS a Dirk POELMAN. Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future. *Materials*. 2010, **3**(4), 2834-2883. DOI: 10.3390/ma3042834. ISSN 1996-1944.
- [12] WU, Wei, Shuanglei YANG, Shaofeng ZHANG, Hongbo ZHANG a Changzhong JIANG. Fabrication, characterization and screen printing of conductive ink based on carbon@Ag core-shell nanoparticles *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014, **427**, 15-19. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.10.064. ISBN 10.1016/j.jcis.2013.10.064.
- [13] HEJDUK, Jiří. *Sítotisk*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. Polygrafické sešity. ISBN 80-719-4532-3.
- [14] TOMAŠÁK, Lukáš. *Resinátové pasty* [online]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014 [cit. 2017-05-16]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/32178>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav mikroelektroniky. Vedoucí práce Michal Řezníček.
- [15] MIKŠOVSKÝ, Miroslav. *Kartografická polygrafie a reprografie*. Dot. 1. vyd. Praha: České vysoké učení technické, 1998. ISBN 80-010-1112-7.
- [16] RYER, Alex. *Light measurement handbook*. Newburyport, MA: International Light, 1997. ISBN 09-658-3569-3.
- [17] Fluorescence microscopy. *Scientific Volume Imaging* [online]. [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: <https://svi.nl/FluorescenceMicroscope>
- [18] JANDERA, Pavel. *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů*. Vyd. 3. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2011. ISBN 978-80-7395-392-8.
- [19] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie*. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1742-0.
- [20] ZMEŠKAL O., ČEPPAN M., DZIK P.: Barevné prostory a správa barev. XXIV. *mezinárodní symposium fototechniky*. Rožnov pod Radhoštěm 20.–22. 10. 2002: *Komora fotografů ČR 2002*.
- [21] BAJER, Jiří. *Optika 1*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2015. ISBN 978-80-244-4532-8.
- [22] FLIMEL, Karol. Využití diketopyrolpyrolu a jeho derivátů. In: *Chempoint* [online]. Brno, 2011 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/vyuziti-diketopyrolpyrolu-a-jeho-derivatu>
- [23] MRAVEC, Filip. Zářivé informace. In: *Chempoint* [online]. Brno, 2011 [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/zarive-informace>

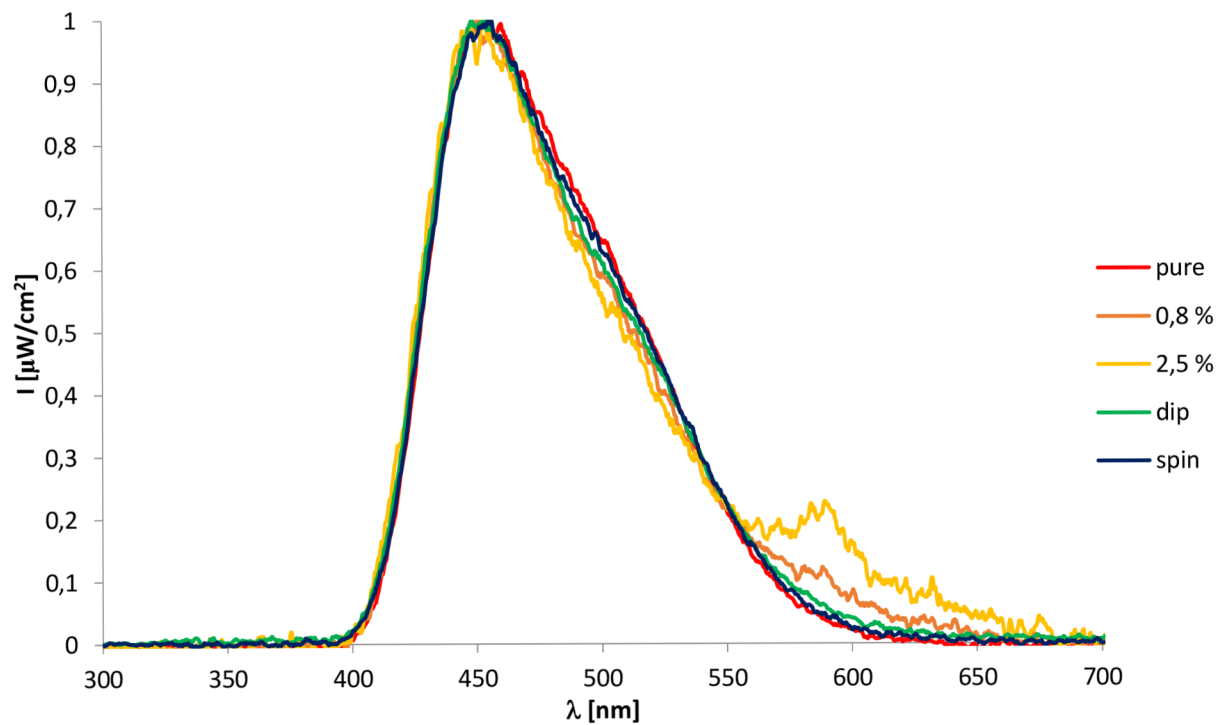
7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

| | |
|--|--|
| AC-EL | elektroluminiscence buzena střídavým proudem (Alternate Current Electroluminescence) |
| BaTiO ₃ | titaničitan barnatý |
| CIE | Mezinárodní komise pro osvětlení (Commission International de l'Eclairage nebo též International Commission on Illumination) |
| DC-EL | elektroluminiscence buzena stejnosměrným proudem (Direct Current Electroluminescence) |
| DPP | diketopyrolpyrolu |
| ITO | směsný oxid india a cínu (indium tin oxide) |
| ICC | Mezinárodní konsorcium pro barvu (International Color Consortium) |
| LCD | displej z tekutých krystalů (Liquid Crystal Display) |
| OLED | technologie využívající organických elektroluminiscenčních diod (Organic light-emitting diode) |
| PEDOT | poly (3,4-ethylendioxythiofen) |
| PEDOT:PSS | poly (3,4-ethylendioxythiofen)polystyren sulfonát |
| PET | polyethylentereftalát |
| PES | polyester |
| R, G, B | základní barvy – červená, zelená, modrá |
| $\bar{r}, \bar{g}, \bar{b}$ | funkce trichromatických členitelů |
| $R(\lambda)$ | spektrální odrazivost objektu |
| SSL | osvětlení využívající diody (Solid-State Lighting) |
| $S(\lambda)$ | spektrální rozdělení intenzity světelného zdroje |
| S ₀ , S ₁ , S ₂ | základní, resp. excitovaný singletový stav |
| TFACEL | tenkovrstvá elektroluminiscence buzena střídavým proudem (Thin Film Alternate Current Electroluminescence) |
| TiO ₂ | oxid titaničitý |
| UV–Vis | ultrafialová a viditelná oblast elektromagnetického spektra |
| X, Y, Z | barevné složky |
| $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ | funkce trichromatických členitelů |
| ZnS | sulfid zinečnatý |

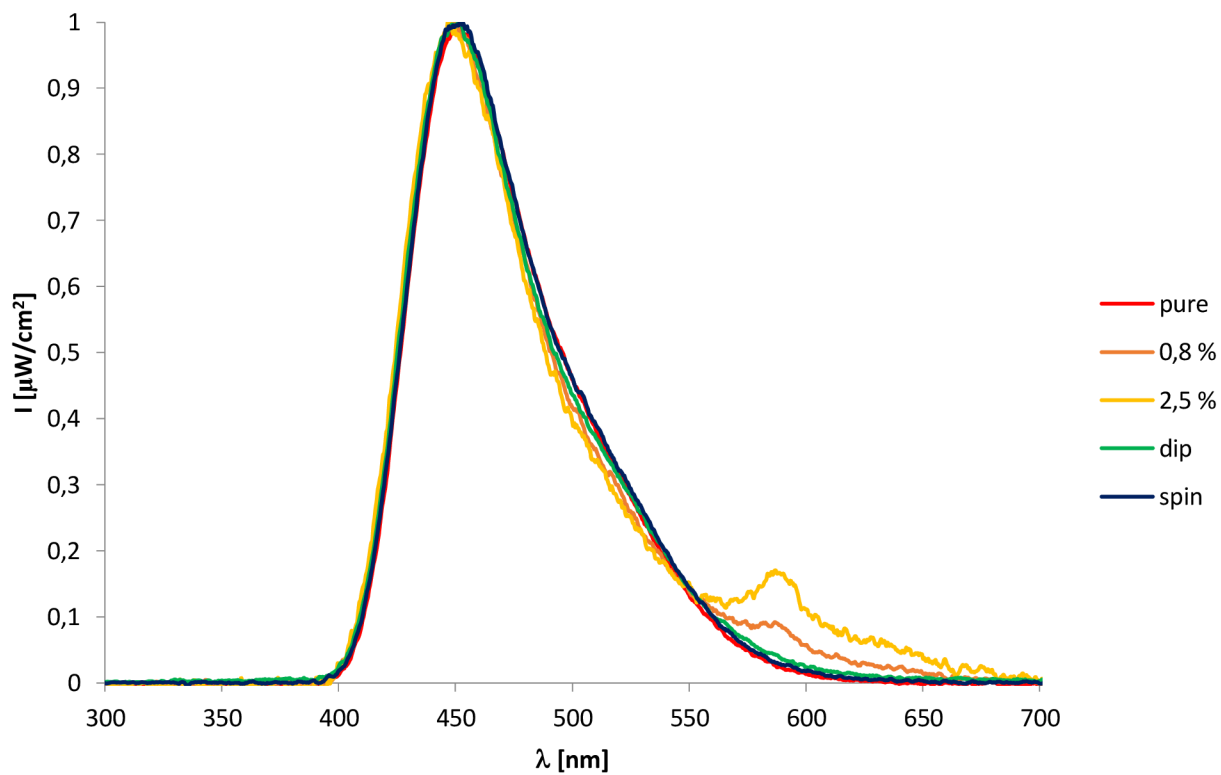
8 PŘÍLOHA



Příloha 1 Emisní spektrum při 160 Hz



Příloha 2 Emisní spektrum při 600 Hz



Příloha 3 Emisní spektrum při 1000 Hz