

ОРГАНСКИ И НЕОРГАНСКИ ЛУМИНОФОРИ

Синиша Травица, *Институт безбедности, Београд*

Обрад Алексић, *ИТН САНУ, Београд*

Милеса Срећковић, *Електротехнички факултет, Београд*

Садржај – Луминофори су претварачи електричне енергије у светлосну. Биолуминесценција је појава емитовања светлости од стране неког живог организма. У овом раду је превасходно анализирана грађа савремених планарних неорганских луминофора, њихове електричне и оптичке карактеристике. На основу тога вршена је оптимизација у избору електролуминесцентног материјала, емитоване таласне дужине светлости, радног напона и фреквенције побуде. Међусобно су упоређивани ZnS луминофори добијени техником наношења танких и дебелих слојева. Утврђене су предности и недостаци и анализирана стабилност главних карактеристика при промени амбијенталних услова.

1. УВОД

Биолуминесценција је појава емитовања светлости од стране неког живог организма. Може се манифестовати као једнолично сијање бактерија и неких врста печурака, као светлуцајућа фосфоресценција микроскопских организама протозоа у топлим морима, неких врста риба и алги, или као трепћуће светло код инсеката свитаца (Lampyridae).

Биолуминесценција настаје као резултат хемијске реакције у којој у претварању хемијске енергије у светлосну енергију нема готово никаквих губитака, односно производи се изузетно мала количина топлотне енергије. Из тог разлога се оваква светлост назива и хладном светлошћу или луминесценцијом. До емитовања светлости долази када у телу организма флавин пигмент луциферин оксидише у присуству ензима луциферазе, којег такође производи сам организам [1].

Израчена светлост покрива цео спектар видљиве светлости: црвену, наранџасту, жуту, зелену, плаву и љубичасту боју.

Већина организама не светли континуално, већ емитује светлост у интервалима трајања од 0,1s-10s.

Биолуминесценцију животиње користе да привуку плен или партнера, да се камуфлирају и да одбију евентуалног нападача.

Неоргански луминофори су електролуминесцентни претварачи, који емитују хладну светлост и углавном служе за осветљавање LCD показивача (дисплеји на бази течног кристала) са задње стране.

Емисија видљиве светлости (електролуминесценција) настаје у танком слоју ZnS полупроводника, када се на њега примени јако електрично поље (једносмерни или наизменични напон). Потребно је да примењени напон пређе одређени праг, да би дошло до ексцитације полупроводника, односно његових носилаца у електролуминесцентним центрима израчивања светлости [2,3]. Побуђивање танког слоја ZnS врши се преко површински нанетих електрода, од којих је горња

провидна (оптички) и проводна (електрично), а доња непровидна и проводна.

Не користи се као извор светлости за осветљавање простора, јер код дебелослојних конструкција достиже интензитет израчене светлости од 100 cd/m², а код танкослојних и до 1000 cd/m². Међутим, ефикасност претварања улазне електричне снаге у светлосну је мања, него код сијалица са врућим влакнима. Сем тога, масовнија примена дебелослојних луминофора је ограничена ценом у односу на класичне изворе светлости. Танкослојни луминофори су ограничени технологијом израде и углавном се користе у војној индустрији.

Емисија светлости (електролуминесценција) касни за порастом напона побуде. Када напон пређе праг побуде и максимум, почне да опада, долази до релаксације у полупроводнику [4-6]. Таласна дужина емитованог светлосног зрачења зависи од врсте допаната и његове концентрације у ZnS полупроводнику. Интензитет израчене светлости зависи од примењеног напона и његове фреквенције. Појава електролуминесценције је изотропна, тј. постоји у оба смера, па се најчешће користи наизменична побуда или једносмерна пулсирајућа побуда.

Техника наношења електролуминесцентних слојева и електрода је танкослојна или дебелослојна, а подлоге могу бити круте или савитљиве, али обавезно оптички провидне, а електрично непроводне.

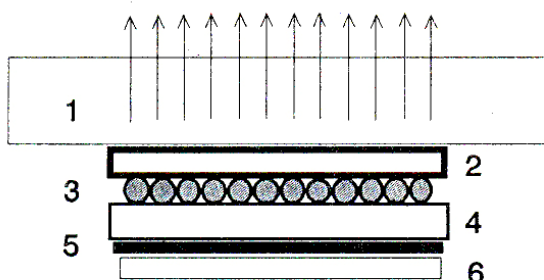
Главне електричне и оптичке карактеристике планарних луминофора управо пропорционално зависе од избора активног слоја (полупроводника) и степена уређености микроструктуре тих слојева.

2. ГРАЂА ПЛАНАРНИХ ЛУМИНОФОРА

Савремени луминофори имају слојевиту, тзв. сендвич грађу: танак активни слој (најчешће ZnS) се налази између две равне електроде од којих је горња провидна и проводна, а доња непровидна и проводна. Подлога која носи слојеве је стакло или полиестерска фолија. На подлогу се најпре наноси провидни/проводни слој, затим полупроводни (ZnS), па диелектрични слој и на њега непровидно/проводни слој као друга електрода. Преко целе конструкције се наноси заштитни слој ради заштите од влаге и као електрична изолација. Грађа планарног луминофора приказана је шематски на сл. 1.

Избор подлоге зависи од примене луминофора, а делом и од технике наношења слојева. Танки слојеви се могу наносити и на круте и на савитљиве подлоге, али ако је потребно одгревање слојева ради уређења структуре, онда се наносе само на круте подлоге (стакло, кварц). Дебели слојеви са стакластим везивом се наносе на стаклену подлогу, а са полимерним везивом на термо стабилне фолије дебљине 0,1-0,2 mm (полиестер, милар). Луминофори на фолијама поседују добру савитљивост,

али имају мању уређеност микроструктуре, па одатле и ниже вредности ефикасности конверзије електричне у светлосну енергију. Дебели слојеви се на подлогу наносе ситоштампом, што је посебна погодност за масовнију примену.



Сл.1. Попречни пресек планарног луминофора: 1. подлога, 2. прва електрода провидно/проводна, 3. активни слој (ZnS), 4. диелектрични слој, 5. друга електрода непровидно/проводна, 6. изолациони слој.

Разлика у структури слоја потиче одатле што се танки слојеви добијају распршивањем ZnS на подлози (sputtering), а дебели слојеви се добијају сито штампањем, које садржи фини прах ZnS и стакласто или полимерно везиво. При томе, код танких слојева долази до кристализације и накнадног одгревања, а код дебелих полимерних слојева до повезивања честица везивом, контакта међу њима и раста површине контакта. Топљење границе честица постоји у пастама са стакластим везивом, јер се оне синтерују на 850°C, па настаје дендритна структура, док код оних са полимерним везивом настаје прашкаста структура (најмањи степен уређености).

Данашња технологија сито штампе омогућава добијање слојева мале дебљине (1-2 μm), што је довољно танко за реализацију планарних луминофора.

Први слој, који се наноси на подлогу има две улоге: пропуштање светлости и електричне струје. Тај слој се добија nanoшењем на подлогу In_2O_3 и SnO_2 у односу 90:10 (ITO) [7]. Индијум-калај-оксид показује специфичну отпорност од $4 \Omega/\text{cm}^2$ за дебљине слоја од 0,5 - $1\mu\text{m}$ и проводност (трансмитивност у видном подручју) 90 %. Подаци се односе на слој добијен распршивањем ITO и одгревањем на температури 550°C/1час. Омска отпорност је пре одгревања била педесет пута већа.

Код дебелослојних луминофора на подлогу се такође наноси као први слој ITO у облику пасте или органометални (провидно/проводни) слој. Отпорност таквих слојева је нивоа $\text{k}\Omega$, што задовољава у примени, јер цео механизам провођења луминофора је диелектрично и полупроводничко провођење.

Електролуминесцентни слој (активни слој) је најчешће ZnS дебљине 1 – 2 μm , који се наноси преко ITO слоја. У полупроводнички слој ZnS се претходно додаје 0,5% Mn, Ag или Cu ради промене таласне дужине емитоване светлости.

Уместо ZnS могу се користити и други полупроводнички материјали који имају електролуминесцентни ефекат, Табела 1.

Табела 1. Електролуминесцентни материјали

материјал	боја светлости	λ (nm)
ZnS: Mn	жуто-наранџаста	580±50
ZnS: Ag	плава	480±50
CdS: Eu	црвена	650±100
Zn-силикат: Mn	зелена	500±50
SrS: S	плаво-зелена	450±50

Интензитет израчене светлости расте са дебљином ZnS слоја до дебљине од око $1\mu\text{m}$ (већа дебљина даје већи број побуђених центара), али са новим повећањем дебљине расте побудни напон и пада оптичка пропусљивост. Повећање примеса изнад 0,5% не доприноси повећању интензитета израчене светлости [8].

Диелектрични слој се наноси преко електролуминесцентног слоја да ограничи струју кроз луминофор. Побуђивање се врши само електричним пољем између електрода (струја диелектричног помераја). Електроде су на малом растојању реда микрона, а доведени побудни напон реда 100-150V, па се у диелектрику и полупроводнику ствара поље реда 0,1 $\text{kV}/\mu\text{m}$. Као диелектрик користи се PbTiO_3 , јер има релативну диелектричну константу реда 200 и диелектричну чврстину $50\text{V}/\mu\text{m}$, отпоран је на влагу, подноси велики запремински набој у диелектрику, а нема лавинских ефеката при побуђивању.

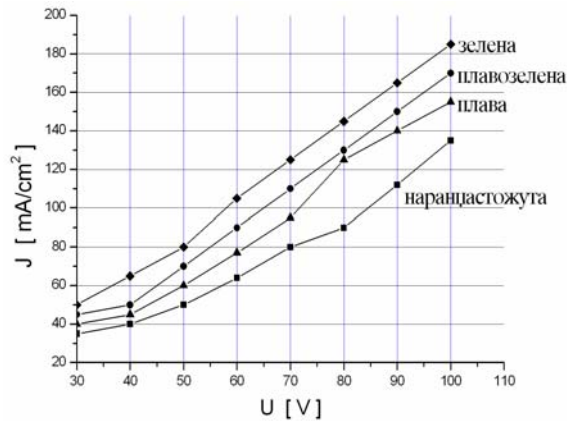
Задња електрода је непровидна и проводна. Она је са високим коефицијентом рефлексије, уколико је од сребра (Ag) или са високим коефицијентом апсорпције, уколико је од графита (C).

Заштитни слој је изолатор (полимери или оксиди) и штити задњу електроду и цео луминофор од кратког споја са околином, као и од влаге.

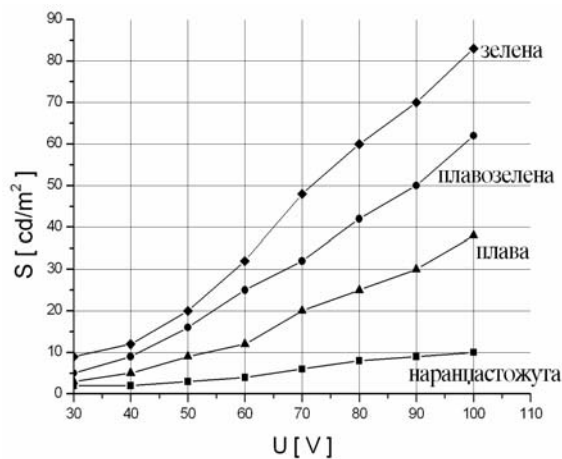
3. МЕРЕЊЕ ОСНОВНИХ СВОЈСТВА ZnS ДЕБЕЛОСЛОЈНИХ ЛУМИНОФОРА

За правоугаону геометрију узорака дебелосојних ZnS луминофора најпре су мерене U-I карактеристике и то за узорке, који зраче у зеленом, плавозеленом, плавом и наранџастом опсегу, а затим и интензитет израчене светлости за фиксну фреквенцију од 400 Hz. Након тога за ZnS луминофор који зрачи плаву светлост мерене су U-I карактеристике и интензитет израчене светлости (електролуминесценција) на различитим фреквенцијама побуде, а унутар опсега од 100 Hz до 3 kHz.

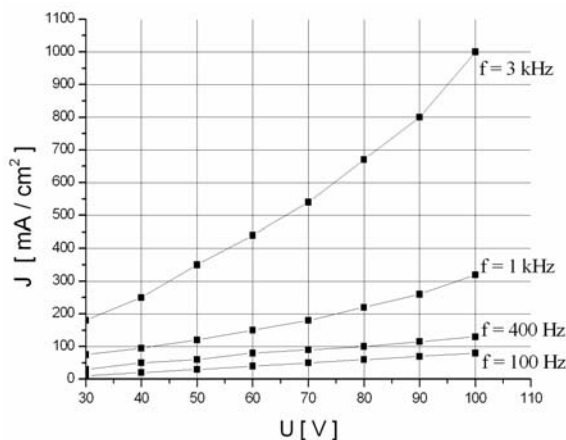
На сл.2 је дата U-I карактеристика промена струје (потрошња) у функцији пораста побудног напона, а на сл.3. промена интензитета светлости у функцији напона. Обе криве су мерене при фреквенцији од 400Hz за различите полупроводнике (боје светлости). Узорци потичу од различитих произвођача и настали су дебелослојном техником [9,10].



Сл.2. U-I карактеристика дебелослојних луминофора при фреквенцији $f=400$ Hz за различите таласне дужине емитоване светлости



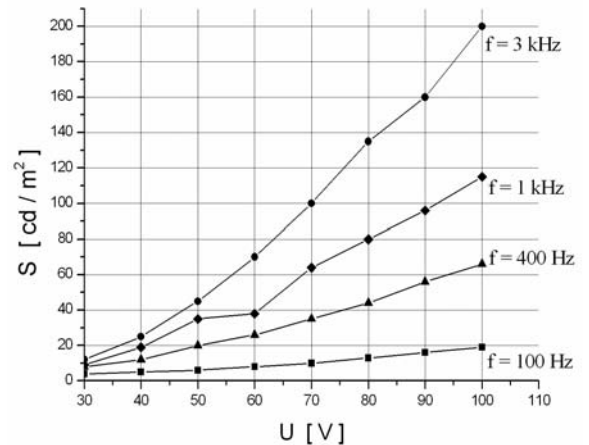
Сл.3. Интензитет светлости S као функција побудног напона при фреквенцији $f=400$ Hz за различите таласне дужине емитоване светлости



Сл.4. U-I карактеристика луминофора који зрачи плаво зелени опсег при различитим фреквенцијама побуде

Потрошња струје и интензитет емитоване светлости зависе од примењене фреквенције побудног напона. На сл.4. дата је U-I карактеристика луминофора који зрачи

плаво-зелени опсег при фреквенцијама побуде од 100 Hz до 3kHz, а на сл.5 интензитет емитоване светлости S при истим условима.



Сл.5. Интензитет светлости S луминофора који зрачи плаво зелени опсег при различитим фреквенцијама побуде

4. ДИСКУСИЈА ДОБИЈЕНИХ РЕЗУЛТАТА

Најважније карактеристике луминофора су интензитет и таласна дужина израчене светлости. Интензитет светлости, која се израчи је пропорционалан величини побудног напона и његовој фреквенцији (AC напон). Таласна дужина светлости зависи од врсте полупроводника и примеса. Потрошња струје по cm^2 зависи од примењеног напона, његове фреквенције и врсте полупроводника. Интензитет светлости је пропорционалан побудној енергији и зависи од напона, струје, фреквенције и врсте полупроводника.

На сл.1 се јасно види да већу струју J тражи зелени и плавозелени луминофор у односу на наранџасти при истој побуди. Интензитет емитованог светла је такође у складу са потрошеном енергијом побуде и ефикасношћу претварања, што зависи од допаната и електро-луминесцентног прага.

Види се на сл.2 да зелени луминофор зрачи неколико пута интензивније. Узимајући да грешка мерења струје, напона, интензитета светлости и фреквенције не прелази 1%, а да је разлика интензитета при истој побуди од 100V бар 70 cd/m^2 , произилази да је интензитет осам пута већи у односу на наранџасти луминофор.

На сл.3. се види утицај фреквенције на U-I карактеристику: већа струја J се троши при вишим фреквенцијама побуде и вишем напону. Исто важи и за интензитет светлости S на сл.4. чији интензитет расте са побудом и фреквенцијом.

При највећем побудном напону и највећим фреквенцијама (120V и 3000Hz) могу се постизати интензитети светлости до 200 cd/m^2 .

Поред наизменичног користи се и једносмерни пулсирајући напон за побуду планарних луминофора, који овде није примењиван јер су импулси ехо мерења врло сложени за мерење и анализу. Могућа је зависност мерних карактеристика и од облика импулса, а треба мерити и деградацију ZnS слоја, која наступа при већим интензитетима импулса и већим густинама импулса.

Поред наведених карактеристика електричне и оптичке природе, важно својство је и стабилност наведених карактеристика при промени температуре и влажности амбијента после дужег времена (старење у реалним условима).

Старење дебелослојних планарних луминофора је релативно мало, ако нису под напоном, тј. ако не раде. За цео температурни опсег од -55°C до $+55^{\circ}\text{C}$, при влажности од 90% у трајању од 5000 сати, промена је реда 5% од почетног интензитета светлости. При раду, међутим, на температури од $+40^{\circ}\text{C}$ и при влажности од 90% после 1000-2000 сати рада интензитет светлости луминофора пада на половину почетног интензитета светлости луминофора. Узроке овој појави треба тражити у порозности дебелих слојева и оксидацији примесних метала којих има врло мало (0,5%), па смањење активних примеса на половину даје смањење интензитета за више од половине почетног интензитета. Процес старења луминофора је десет пута већи када он ради него када не зрачи.

Доминантна су два правца за усавршавање планарних луминофора: усавршавање планарних конструкција и усавршавање материјала за активни слој. Тиме би се постигла већа ефикасност претварања електричне енергије у светлосну. Тако, праг за побуду активног слоја зависи од дебљине слоја и може се снизити смањењем дебљине, бољим уређивањем микроструктуре танких и дебелих слојева, итд.

Праг за побуду је знатно оштрији код танкослојних у односу на дебелослојне луминофоре, управо због боље уређене микроструктуре и примене одређивања. За танкослојне луминофоре он износи на пример $120 \pm 5\text{V}$, а код дебелослојних од 30 до 120Vac .

ZnS има енергетски процеп реда 3,5eV, па се у њега морају додати примесе као Mn, Cu, Ag, које у полупроводнику имају другачији енергетски ниво. Већ се користе сулфиди Cd и Sr као активни полупроводнички материјали за активни слој луминофора, а постоји бар још десетак оптичких полупроводника који би се могли користити за исту намену [11].

Изучавање основног механизма настајања електролуминесценције у ZnS полупроводнику је још у току [11]. Доминантна су два механизма рекомбинације мањинских и већинских носилаца у кристалу (као код ЛЕД диода) и побуђивање луминесцентних центара помоћу носилаца убрзаних услед примене јаког електричног поља.

5. ЗАКЉУЧАК

Биолуминесценција је појава емитовања светлости од стране неког живог организма. Настаје као резултат хемијске реакције у којој долази до претварања хемијске у светлосну енергију. Реч је о једној од најсавршенијих промена енергије у природи, прелазак из хемијске у светлосну енергију је готово стопроцентан, практично скоро да нема губитака енергије у топлоту.

Примена луминесцентних феномена је врло велика у сврхе дијагнозе биолошких појава. Једна група метода се развија у лабораторијским условима, а друга група метода користи лабораторијска искуства за даљинске детекције разних биолошких појава, микроорганизама, хелија. На бази луминесценције разликују се врсте

млека, врши се рана дијагноза болести. Даљински се контролише састав вода (реке, океани, језера), порекло нафтних мрља, стање биљног покривача.

Планарни луминофори на бази танких и дебелих слојева (ZnS и других) полупроводних електролуминесцентних материјала су реда 10-100 пута слабијег интензитета емитоване светлости у односу на друге изворе зрачења у функцији осветљавања простора и амбијента у затвореном простору. Због тога се могу примењивати само за светлосне показиваче типа дисплеја.

У ближој будућности треба очекивати поправку ефикасности претварања електричне у светлосну енергију поправком електричних и оптичких карактеристика дебелослојних луминофора и већу примену танкослојних, чак и комбинацију танкослојних и дебелослојних техника за израду планарних луминофора.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. Lee, *Bioluminescence, The Science of Photobiology*. Ed. C. Kendric, Smith. 2nd ed. New York: Plenum Press, pp.391-417, 1989.
- [2] J. E. Bernard, "Mechanism of Thin Film Elektroluminescence", *IEEE Transactions on ED.*, vol. 30, pp 448-52, 1983.
- [3] E. W. Haward, "Simple Model for the Hysteresis Behaviour of ZnS:Mn Thin Film Elektroluminescent Devices", *Appl. Phys.* vol. 53, pp 639-647, 1982.
- [4] R. Menn, "Thin Film Elektroluminescent Devices: Influence of Mn Dopping Method by Degradation Phenomenon", *IEEE Transactions on ED*, vol. 30, pp 460-2, 1983.
- [5] P. M. Alt, "Experimental Results on the Stability of AC Thin Film Elektroluminescent Devices", *Appl. Phys.*, vol. 53, pp 5168-5199, 1982.
- [6] P. V. Natorojen, "Development/Study on Thin Films for Elektroluminescent Flat Panel Display", *Hybrid Circuits*, vol. 27, pp 28-32, 1992.
- [7] R. Tueta, M. Braguier, "Fabrication and Characterization of ITO Thin Films for Elektroluminescent Applications", *Thin Solid Films*, vol. 80, pp 2388-99, 1981.
- [8] R. Tornquist, "How the ZnS:Mn Layer Thickness Contributes to the Performance of AC Thin Film Device", *Proc. Internat. Display Research Conf.*, pp. 34-37, 1982.
- [9] Seiko Precision Inc., "General Description of Ultra Thin Type", EL, pp 1-16, 1996 (9).
- [10] Nipon El. Inc., "Elektroluminescent Lamps", pp. 1-4, 1996.
- [11] M. P. Nikolić, I. D. Raković, *Elektrotehnički materijali*, Naučna knjiga, Beograd, pp 264-9, 1987.

Abstract – Bio luminescence is light produced by a chemical reaction within an organism. In this work a construction of planar luminofors, their electrical and optical characteristics were analyzed. Based on that analysis an optimization in choosing the elektroluminescent material vs. emitted light wavelength, applied voltage and frequency were done. ZnS luminofors obtained by screen printing and sputtering technique were mutually compared. Advantages, disadvantages and the device stability vs. ambient conditions variations were analyzed.

ORGANIC AND INORGANIC LUMINOFORS

Siniša Travica, Obrad Aleksić, Mileša Srećković