

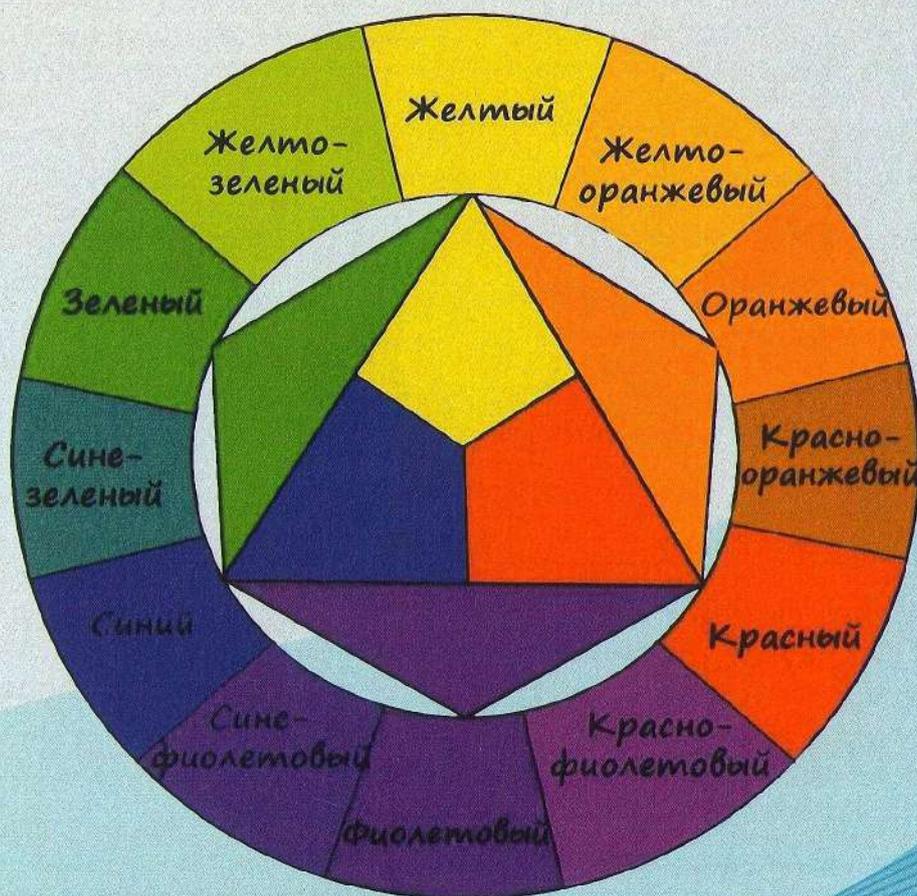


А. Н. Мурашкевич

ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ

В 2-х частях

Часть 2



Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. Н. Мурашкевич

ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ

В 2-х частях

Часть 2

*Допущено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов учреждений
высшего образования по специальности «Химическая технология
неорганических веществ, материалов и изделий»*

Минск 2021

УДК 661.143:621.38(075.8)

ББК 35.20я73

М91

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра неорганической химии Белорусского государственного университета (кандидат химических наук, доцент,

заведующий кафедрой *Е. И. Василевская*;

доктор химических наук, профессор,

профессор кафедры *Т. Н. Воробьева*);

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры

проектирования информационно-компьютерных систем

УО «Белорусский государственный университет

информатики и радиоэлектроники» *И. В. Боднарь*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Мурашкевич, А. Н.

М91 Технология неорганических люминофоров : учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» : в 2 ч. / А. Н. Мурашкевич. – Минск : БГТУ, 2021. – Ч. 2. – 131 с.

ISBN 978-985-530-895-0.

Учебное пособие состоит из двух частей. Во второй части пособия рассмотрены свойства, технология получения люминофоров для устройств освещения (люминесцентных ламп и светодиодов) и устройств отображения информации (плазменных панелей, низковольтных катодолуминесцентных индикаторов, люминофоров с длительным послесвечением и др.).

Предназначено для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», может использоваться магистрантами специальности «Электронные системы и технологии (Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники)», а также аспирантами и специалистами, которые занимаются разработкой устройств электронной техники, применяющих люминофоры.

УДК 661.143:621.38(075.8)

ББК 35.20я73

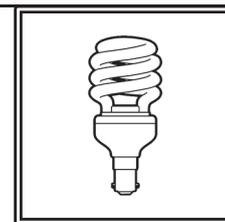
ISBN 978-985-530-895-0 (Ч. 2) © УО «Белорусский государственный

ISBN 978-985-530-893-6 технологический университет», 2021

© Мурашкевич А. Н., 2021

Раздел 6

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ В УСТРОЙСТВАХ ОСВЕЩЕНИЯ



6.1. Люминофоры для люминесцентных ламп

Наиболее энергоемкими сферами потребления электроэнергии на цели освещения являются промышленные и жилые помещения. Эффективно задача энергосбережения в освещении может решаться в первую очередь в жилом и промышленном секторах путем широкого применения новых высокоэффективных источников света. В жилых помещениях – это замена неэффективных ламп накаливания (ЛОН) на люминесцентные лампы (ЛЛ), которые в 5 и более раз эффективнее ЛОН, в промышленных, общественно-административных, сельскохозяйственных помещениях – использование новых, более энергоэкономичных люминесцентных ламп.

Работы по созданию и усовершенствованию люминесцентных ламп первоначально проводились во Всесоюзном научно-исследовательском светотехническом институте (Москва). Начиная с 1958 г. вопросами фундаментальных и прикладных исследований, разработкой и внедрением прогрессивных конструкций и технологий источников света занимается Научно-исследовательский институт источников света имени А. Н. Лодыгина (ООО «НИИИС имени А. Н. Лодыгина», Саранск).

Признаны следующие цветовые типы люминесцентных ламп низкого давления:

– лампы дневного света (ЛД), спектр излучения которых близок к спектру стандартного источника белого света С (цветовая температура $T_{ц} = 6500$ К), и люминесцентные лампы (типа ЛДЦ) с улучшенной цветопередачей;

– лампы холодно-белого света (ЛХБ), имеющие распределение энергии по спектру, соответствующее источнику В ($T_{ц} = 4800$ К);

– лампы белого света (ЛБ), имеющие распределение энергии по спектру, соответствующее $T_{ц} = 3500$ К;

– лампы тепло-белого света (ЛТБ) ($T_{ц} = 2700 \text{ К}$), имеющие распределение энергии, близкое к распределению энергии источника А ($T_{ц} = 2854 \text{ К}$).

Лампы указанных типов выпускаются и в варианте с улучшенной цветопередачей.

Координаты цветности рассмотренных люминесцентных ламп представлены на цветовом треугольнике (рис. 6.1). Пунктирная линия на нем характеризует цвет излучения абсолютно черного тела при различных температурах.

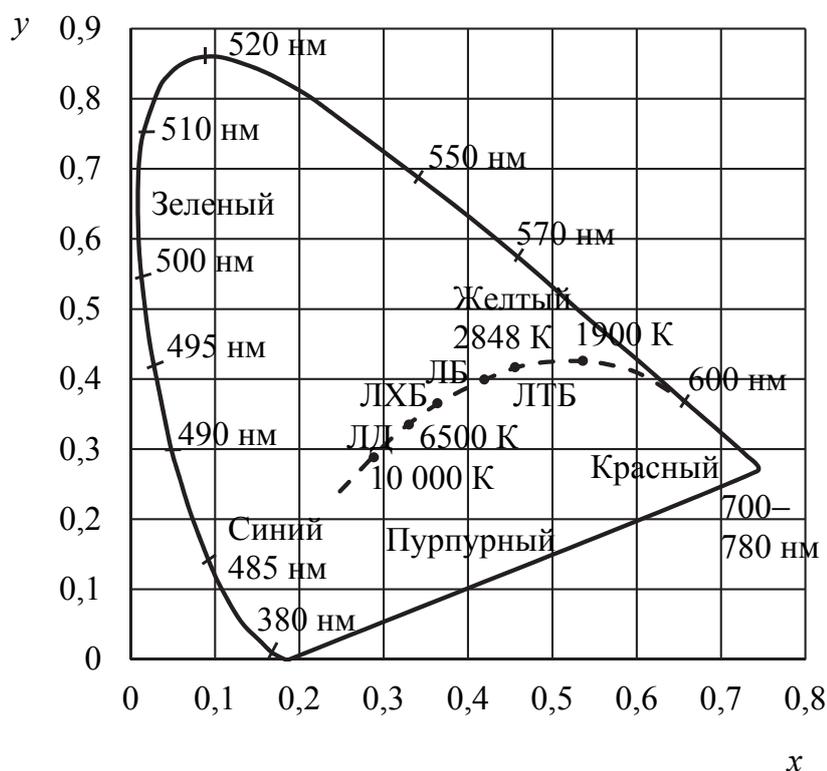


Рис. 6.1. Цветовой треугольник в координатах xy

В процессе исследований выработаны требования к люминофорам, применяемым в газоразрядных лампах.

Требования к люминофорам для люминесцентных ламп. Люминофор должен иметь следующие свойства:

- 1) способность эффективно, с высоким квантовым выходом, возбуждаться излучением с длиной волны 254 и 185 нм;
- 2) спектр излучения в требуемой области длин волн;
- 3) высокую стабильность при изготовлении и эксплуатации ламп;
- 4) пригодность для нанесения на колбу. Люминофор не должен содержать частиц размером менее 3–4 мкм, присутствие

которых приводит к большому рассеянию ультрафиолетового излучения. Максимальный размер частиц не должен превышать 20 мкм.

До начала 50-х гг. XX в. в люминесцентных лампах низкого давления использовали в основном силикаты бериллия, цинка, активированные Mn, с излучением в желтой области спектра и вольфрамат магния, излучающий в синей области спектра. Смеси этих люминофоров в разных пропорциях позволяли получать различные спектры излучения – в зависимости от требований потребителей. Дальнейшие поиски люминофоров для люминесцентных ламп привели к созданию люминофоров на основе галофосфатов (ГФ), которые полностью заменили ранее применявшиеся смеси.

Во всех типах стандартных люминесцентных ламп низкого давления в качестве люминофора использовался галофосфат кальция (ГФК), активированный Sb и Mn. Люминофоры этого класса синтезированы еще в 1942 г. Общая формула галофосфатных люминофоров (ГФЛ) соответствует $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F_x, Cl_{1-x})_2 : Sb, Mn$.

Преимущества ГФЛ состоят в следующем:

- возможность в широких пределах изменять цвет излучения фосфора;
- применение однокомпонентного люминофора при производстве ламп ЛТБ, ЛБ, ЛХБ и ЛД света;
- высокая эффективность и стабильность при горении ламп;
- кроме люминесцентных ламп, использование ГФ в большом классе приборов, так как наряду с ультрафиолетовым излучением они возбуждаются рентгеновскими и катодными лучами.

Структура ГФ аналогична минералу апатиту с общей формулой $M_{10}(XO_4)_6Y_2$, где M – положительный двухвалентный ион (например, Ca, Sr, Ba, Mg); XO_4 – группа PO_4 , VO_4 ; Y – ион галогена (F, Cl) или OH. Активаторами в галофосфатах могут быть: сурьма, марганец, висмут, олово, свинец, церий, мышьяк, медь.

Атомы кальция в элементарной ячейке занимают два положения: Ca_I и Ca_{II} . Ионы Ca^{2+} в положении Ca_I окружены ионами кислорода, а Ca_{II} связан как с ионами кислорода, так и с ионами галогенов. Галоиды расположены в узлах элементарных ячеек. Другое положение в решетке занимают атомы фосфора. Каждый атом фосфора окружен четырьмя атомами кислорода, которые расположены по углам четырехугольника, включающего фосфор. Атомы кальция примыкают к атомам кислорода и образуют связь между соседними тетраэдрами PO_4 . Решетка кристалла в целом состоит из последовательности таких элементарных ячеек (рис. 6.2).

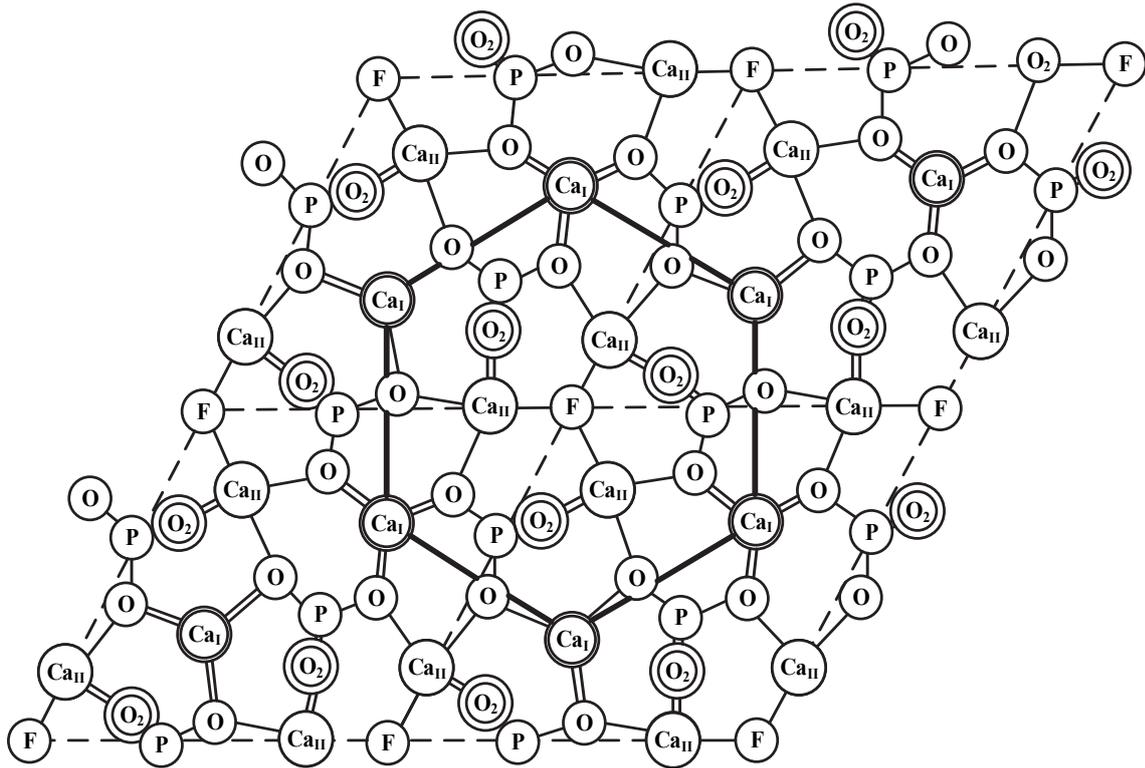


Рис. 6.2. Структура фторапатита кальция:

одинарные кружки изображают атомы, лежащие в плоскости рисунка; двойные кружки – два атома, лежащих ниже и выше плоскости рисунка

Фторапатит кальция кристаллизуется в гексагональной решетке. Структура хлорапатита несколько отличается от структуры фторапатита, однако существует непрерывный ряд твердых растворов между фтор- и хлорапатитами. Такими твердыми растворами являются промышленные ГФЛ, в которых при изменении соотношения между CaF_2 и CaCl_2 существенно изменяются и люминесцентные свойства. Для рыхлой структуры апатита характерна возможность значительных отклонений от стехиометрии с образованием дефектных структур.

Активаторы вводятся в решетку с замещением части ионов кальция. Ион марганца Mn^{2+} так же, как и замещаемый им кальций, двухвалентен. ГФК, активированный сурьмой и марганцем, является сенсibilизированным люминофором. Поглощение в основном веществе лежит в коротковолновой ультрафиолетовой области (менее 150 нм) и неактивно в смысле возбуждения люминесценции. Излучение ртутного разряда 185 и 254 нм лежит вне области поглощения основного вещества. Излучение с длиной волны 254 нм поглощается только сурьмой, сенсibilизирующей свечение марганца. Излучение с максимумом при 185 нм

поглощается обоими активаторами, но преимущественно сурьмой. При активации сурьмой получается люминофор с широкой полосой свечения и максимумом при 480 нм.

Синтез кристаллофосфоров для люминесцентных ламп

Очистка исходных материалов. Кристаллофосфор – порошкообразное поликристаллическое вещество, представляющее собой твердый раствор активатора в матрице люминофора. Большое значение в люминесценции кристаллофосфоров имеет наличие посторонних примесей. Чужеродные примеси, при введении которых в основное вещество возникает свечение, называются активаторами. Активирующие примеси добавляются в строго контролируемых количествах. Присутствие примесей тяжелых металлов, таких как Fe, Co, Ni, Pb, Cu, вызывает тушение люминесценции. При этом концентрация суммы примесей должна быть на 3–4 порядка меньше оптимальной концентрации активирующей добавки. Поэтому непременным этапом получения люминофоров стала специальная очистка исходных материалов.

Существуют две группы методов очистки – классические и хроматографические, разработанные в основном специально для получения люминофоров.

Из классических методов наибольшее распространение приобрели методы фракционного осаждения, основанные на групповом выделении катионов примесей, дающих с добавляемыми реагентами менее растворимые осадки, чем катионы очищаемых солей. Сочетание химической реакции с адсорбцией весьма характерно для различных методов очистки, применяемых в химии и технологии люминофоров.

Один из таких методов – адсорбционно-комплексобразовательный хроматографический метод очистки. Это разделение веществ путем их распределения между движущейся фазой (например, раствором) и неподвижной фазой (например, адсорбентом) в хроматографической колонне.

Получение основного вещества люминофора осаждением из водных растворов. Проблема получения основания люминофора – прежде всего проблема регулирования его химического состава и кристаллической структуры. Это в большой мере зависит от умения управлять процессом образования и роста кристаллов, начиная со стадий осаждения основного вещества из водных растворов.

Для зарождения кристаллов в растворах необходимо довольно значительное общее или местное пересыщение концентрации вещества для обеспечения образования твердой фазы в равновесных условиях. Управление процессом кристаллизации состоит, прежде всего, в выборе условий, при которых обеспечивается требуемое соотношение между скоростью образования зародышей и скоростью роста кристаллов.

Большую роль при осаждении играют такие факторы, как температура и перемешивание раствора. Подогрев раствора ускоряет диффузию вещества к поверхности растущих кристаллов, а равномерное и энергичное перемешивание устраняет возможность сильного локального пересыщения. В результате количество возникающих зародышей резко уменьшается, и процесс идет главным образом в направлении роста уже образовавшихся кристаллов.

Основным сырьем для получения ГФК является гидрофосфат кальция CaHPO_4 , осаждаемый из водного раствора. Физические свойства порошка CaHPO_4 , в частности размер и форма частиц, в значительной степени определяют качество синтезируемого из него люминофора.

Синтез люминофоров Л-34, ЛГ-1, ЛГ-1 К. Люминофор ГФК, активированный сурьмой и марганцем, марки Л-34 синтезирован Государственным институтом прикладной химии (ГИПХ) еще в 1964 г. и применялся в люминесцентных лампах низкого давления до 1970 г.

Получают ГФК путем прокаливании шихты, состоящей из CaHPO_4 , CaCO_3 , CaF_2 , NH_4Cl , Sb_2O_3 , MnCO_3 , при температуре 1150°C . При этом к чистоте исходных продуктов предъявляются следующие требования: содержание Fe, Co, Ni, Pb, Cu не должно превышать $2 \cdot 10^{-4}\%$, а Mg – 0,3%. Технологии осаждения основы люминофора CaHPO_4 уделяли большое внимание [10]. При осаждении из водных растворов, кроме CaHPO_4 и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в зависимости от условий (рН, температуры, концентрации реагентов) могут выпадать также и другие нерастворимые фосфаты кальция: $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и его гидрат, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и др.

Схема получения ГФЛ с использованием кристаллического CaHPO_4 с заданным гранулометрическим составом приведена на рис. 6.3. Близость размеров и сходство формы частиц исходного CaHPO_4 и полученного из него ГФ показывают, что, вероятно, частицы CaHPO_4 (или $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) являются той основой, в которую диффузией из газовой фазы попадают остальные, входящие в ГФ, вещества.

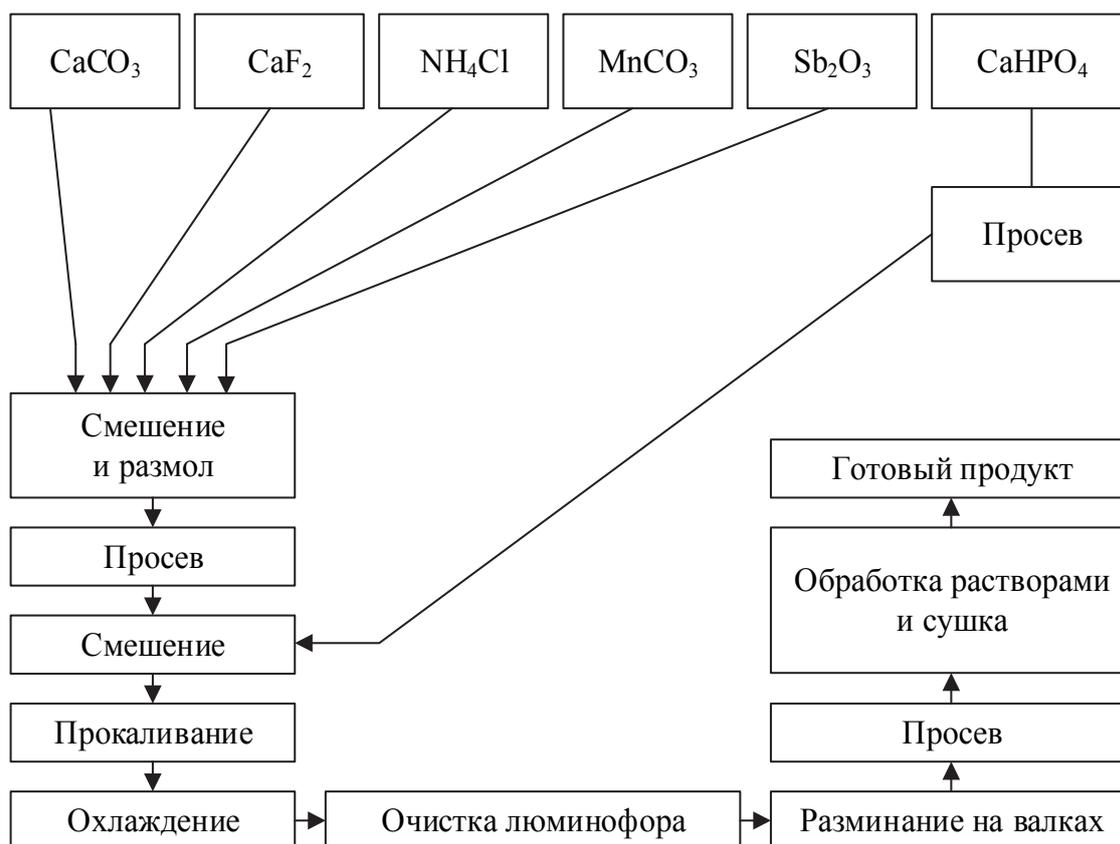


Рис. 6.3. Принципиальная схема получения ГФЛ

Синтез люминофора марки Л-34 осуществляют путем прокачивания шихты следующего состава: CaHPO_4 (фосфорнокислый кальций) – 261,2 г; CaCO_3 (углекислый кальций) – 78,8 г; CaF_2 (фторид кальция) – 21,6 г; Sb_2O_3 (оксид сурьмы) – 14,0 г; SrCl_2 (хлорид стронция) – 13,6 г; MnCO_3 (углекислый марганец) – 10,0 г.

При синтезе фосфатных люминофоров основными компонентами шихты служат соответствующие фосфаты и карбонаты. Для их получения используют очищенные растворы аммонийных солей.

Получение гидрофосфата кальция проводят согласно технологической схеме, представленной на рис. 6.4.

Основная стадия включает смешение растворов хлористого кальция CaCl_2 с рН 7–8 и диаммонийфосфата $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. При этом выпадает осадок, в основном $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Пульпу нагревают до температуры 65–68°C с добавлением фосфорной кислоты при перемешивании. Затем пульпа отстаивается 1,0–1,5 ч. При нагревании до 69–73°C происходит обезвоживание $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и образование безводных кристаллов CaHPO_4 . Если осаждение проведено правильно, то полученный продукт состоит из довольно

однородных, пластинчатых кристаллов размером от 6 до 14 мкм. При этом почти полностью отсутствует мелкая фракция частиц с размером зерен от 0 до 4 мкм. Ее содержание не превышает 1%. После отстаивания отмытый (деионизированной водой) и отжатый CaHPO_4 сушат при температуре 200–250°C. После сушки продукт просеивают через сито.

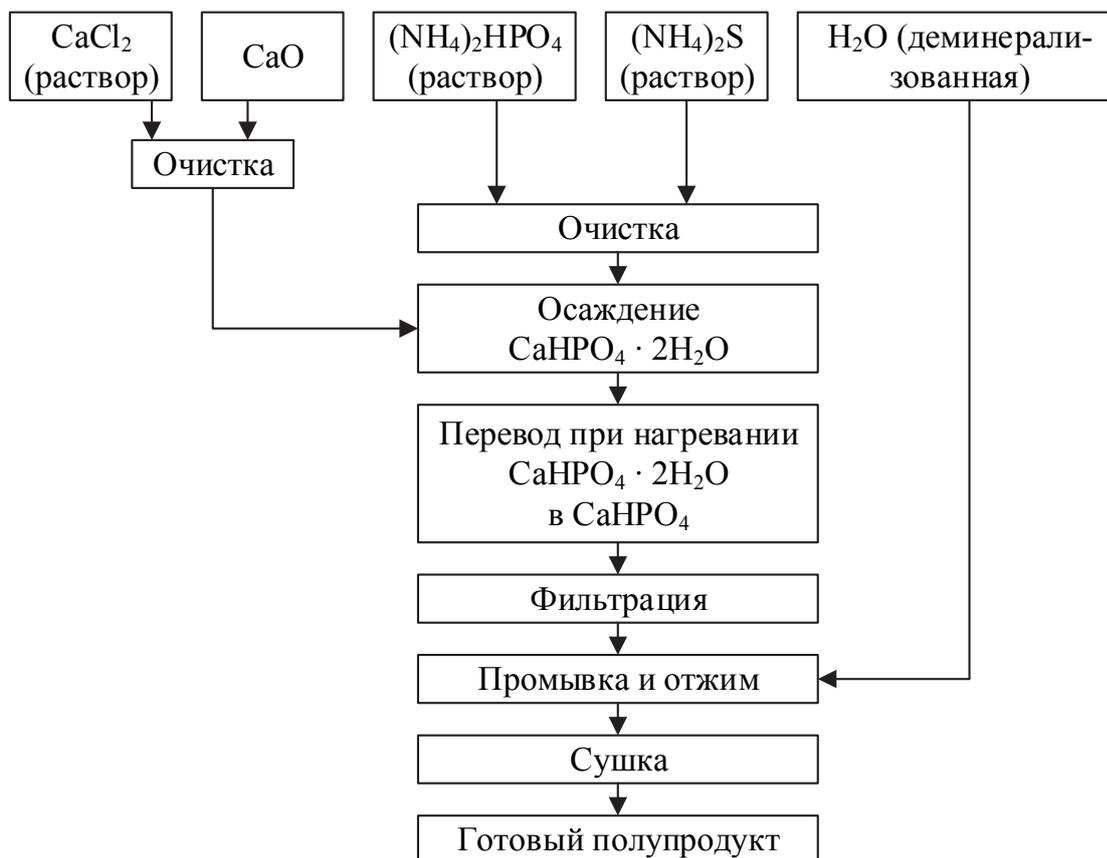


Рис. 6.4. Принципиальная схема получения CaHPO_4

Следует отметить, что повышение температуры растворов CaCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при их сливании, увеличение длительности перемешивания и количества добавляемой фосфорной кислоты, а также повышение температуры обезвоживания CaHPO_4 приводит к образованию более мелких кристаллов CaHPO_4 . Изменяя эти параметры, можно регулировать размер частиц полученного продукта. Так поступают при получении мелкого CaHPO_4 с содержанием частиц размером, равным и превышающим 14 мкм, не более 17% по весу. CaHPO_4 представляет собой белый кристаллический порошок. Форма кристаллов пластинчатая, тип кристаллической решетки – триклинный. Удельный вес – 2,32 г/см³. При высоких температурах (400°C) разлагается с образованием дифосфата

кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. К CaHPO_4 предъявляются следующие технические требования:

- 1) содержание влаги не более 0,3%;
- 2) содержание гидроксиапатита не более 0,5%;
- 3) содержание железа не более $2 \cdot 10^{-4}\%$.

Получение карбоната кальция проводится согласно технологической схеме (рис. 6.5). Для очистки исходного раствора карбоната аммония представлен вариант комплексобразовательной хроматографической очистки с использованием рубейноводородной кислоты, хотя в промышленности для этой цели по большей части применяют метод осаждения примесей в виде сульфидов.

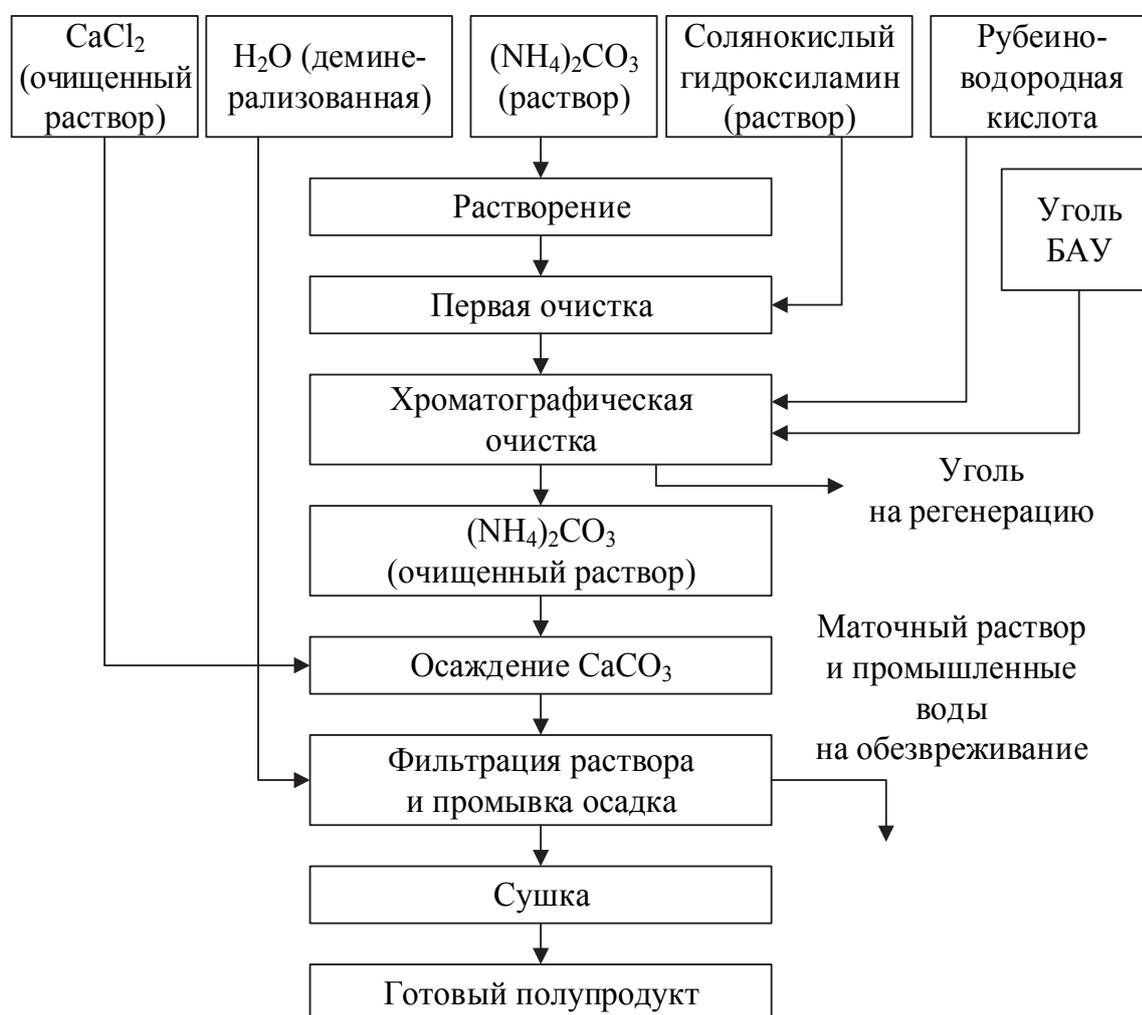


Рис. 6.5. Принципиальная схема получения карбоната кальция, используемого для синтеза люминофоров

Карбонат кальция представляет собой белый кристаллический порошок. Кристаллы его приближаются к ромбоэдрическому классу гексагональной или тригональной сингонии. Карбонат кальция

имеет формулу CaCO_3 . Удельный вес – 2,7–2,9 г/см³. CaCO_3 должен отвечать следующим техническим требованиям:

- содержание железа, меди, тяжелых металлов не более $5 \cdot 10^{-4}\%$;
- содержание хлоридов не более $5 \cdot 10^{-2}\%$.

При получении люминофора содержание примесей Fe и Cu в остальных исходных веществах шихты должно быть не более $2 \cdot 10^{-4}\%$, шихту помещают в фарфоровую мельницу и размалывают в течение 5–7 ч. Размолотую шихту просеивают через сито и переносят в кварцевый тигель с плотно закрывающейся крышкой. Прокаливание проводят в печи при температуре 1100–1200°C в течение 2 ч 45 мин.

Прокаленный люминофор очищают от не светящихся примесей под бактерицидной лампой и затем измельчают в шаровой мельнице до нужного гранулометрического состава. Кроме того, для улучшения качества люминофора можно проводить классификацию размолотого люминофора по степени дисперсности частиц в аппарате специальной конструкции в токе дистиллированной воды с целью выделения фракции от 5 до 20 мкм.

Люминофор марки Л-34 представляет собой белый мелкокристаллический порошок, имеющий структуру апатита, химический состав его отвечает формуле $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}_x, \text{Cl}_{1-x})_2 : \text{Sb}, \text{Mn}$. При возбуждении излучением с длиной волны 254 нм спектр излучения люминофора имеет два максимума в области 480 и 580 нм. Отношение интенсивностей полос составляет 21%. Удельный вес Л-34 равен 2,857 г/см³, он тугоплавкий и не растворим в воде. Световая отдача люминесцентных ламп белого света мощностью 40 Вт типа ЛБ-40 после 100 ч горения с применением люминофора Л-34 составляет 64 лм/Вт.

Дальнейшее усовершенствование условий синтеза ГФЛ привело к созданию ЛГ-1 со световой отдачей 70 лм/Вт, ЛГ-1 К со световой отдачей 75 лм/Вт, а в 1976–1979 гг. эффективность для ЛГ-1-2 возросла до 80 лм/Вт.

Для получения стабильного ГФК в состав шихты ЛГ-1 К ввели соединение, содержащее кадмий, способствующее повышению радиационной устойчивости люминофора в люминесцентных лампах.

Ламповый люминофор ЛГ-1-2 имеет удельный вес 3,20–3,25 г/см³. Зерна характеризуются пластинчатой формой. Содержание в люминофоре активной трехвалентной сурьмы составляет не менее 0,7 мас. %.

К эталонному люминофору предъявляются следующие технические требования:

1) световая отдача в люминесцентных лампах белой цветности мощностью 40 Вт типа ЛБ-40 после 100 ч горения должна составлять не менее 83 лм/Вт, спад световой отдачи за 100 ч горения должен быть 3% от начальной;

2) координаты цветности должны соответствовать: $x \leq 0,451$;
 $y \leq 0,400$;

3) максимум интенсивности в спектре излучения равен длине волны (582 ± 3) нм;

4) отношение интенсивности излучения при длине волны 480 нм к максимальной составляет $(24 \pm 3)\%$;

5) содержание частиц размером ≤ 14 мкм равно 15%;

6) коэффициент отражения излучения с длиной волны 254 нм составляет 10–12%;

7) спад светового потока при испытании в лампах типа ДБ-40 после 6000 ч горения равен 18% [9].

Экспериментальные данные, полученные при исследовании влияния примесей различных элементов на некоторые люминесцентные параметры ГФЛ, свидетельствуют о том, что в основном исходном сырье необходимо тщательно контролировать содержание щелочных металлов: лития, натрия и калия, отрицательно влияющих на яркость свечения люминофоров. Предельно допустимое содержание лития в шихте ГФЛ составляет $5 \cdot 10^{-3}$ мас. %, натрия – 10^{-2} мас. %, калия – $5 \cdot 10^{-2}$ мас. %. Содержание генетических примесей щелочно-земельных металлов (магния и бария), понижающих термостабильность люминофоров, должно быть не более 10^{-2} мас. %. В то же время содержание алюминия, стронция, цезия, двуокиси кремния допустимо в довольно широких пределах (до нескольких процентов).

С целью повышения стабильности светового потока люминесцентных ламп ЛБ-40 и ЛБ-80 создан люминофор ЛГ-1-3. Для приготовления люминофора ЛГ-1-3 применяют следующие компоненты: CaHPO_4 , CaCO_3 , CaF_2 , MnCO_3 или MnCl_2 , NH_4Cl , CdCO_3 , Sb_2O_3 или Sb_2O_4 . Компоненты, кроме CaHPO_4 , загружают в фарфоровую мельницу и размалывают в течение 1–2 ч. Массовое соотношение между шарами и шихтой равно 2 : 1. После этого в мельницу в соответствии с рецептурой загружают необходимое количество CaHPO_4 и размол продолжают 1–2 ч. Компоненты сурьмы не смешивают с остальными компонентами, а засыпают в емкости для прокаливания в виде отдельного слоя из расчета 3%

от массы шихты. Прокаливание шихты проводят в кварцевых ваннах, плотно закрытых крышками. Во время пребывания в ваннах люминофор проходит четыре температурные зоны: 1–2 зоны – 900–1000°C; 3–4 зоны – 1200–1270°C. Пребывание в каждой зоне 1–2 ч.

Прокаленный и очищенный под бактерицидной лампой люминофор дробят. Затем проводят диспергирование полученного продукта в присутствии ортофосфорной кислоты с последующей поверхностной обработкой его лимонной кислотой. Промытый деионизированной водой, отжатый и высушенный при температуре 180°C люминофор просеивают через сито. Люминофор представляет собой ГФК с добавкой кадмия, активированный сурьмой и марганцем. Порошок имеет белый цвет, нерастворим в воде. Люминофор тугоплавок. Зерна люминофора имеют пластинчатую форму. Ионы активаторов и кадмия изоморфно входят в решетку люминофора, замещая соответствующие ионы кальция.

За типовой образец люминофора для люминесцентных ламп ЛБ-40 принимают партию люминофора, дающую в лампах номинальную световую отдачу не менее 80,8 лм/Вт после 100 ч горения. Уменьшение световой отдачи ламп, изготовленных из типового образца, через 100 ч горения не должно превышать 3% от начальной и 15% после 40% срока службы.

Координаты цветности ламп должны находиться в следующих пределах: $0,390 \leq x \leq 0,420$; $0,375 \leq y \leq 0,405$.

Спектральный состав излучения люминофора должен отвечать следующим требованиям:

– максимальная интенсивность в спектре излучения соответствует длине волны (582 ± 2) нм;

– отношение интенсивности излучения при длине волны 480 нм к интенсивности излучения в максимуме кривой спектрального распределения энергии излучения составляет $(23 \pm 2)\%$. Содержание частиц размером, равным или превышающим 14 мкм, не более 12% от общей массы. Коэффициент отражения излучения с длиной волны 254 нм составляет 10–12%. Содержание трехвалентной сурьмы в люминофоре должно быть не менее 0,6%.

Синтез люминофоров ФЛ-580-3500-1, ФЛ-580-3500-2, ФЛ-580-3500-3 (особенности технологии в сравнении с предыдущими). Дополнительными исследованиями показано, что оптимальным можно считать такой процесс получения $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при котором интенсивностью смешения обеспечивается быстрое выравнивание рН всей системы, соответствующее выпадению $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Применение аппаратов интенсивного перемешивания позволило интенсифицировать процесс получения $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, перейти к осаждению его из растворов более высоких концентраций, полностью автоматизировать стадию производства.

Важную роль в повышении качества ГФК, активированного сурьмой и марганцем, играет наличие сопутствующих фаз. Кроме растворимых в слабых кислотах фаз: ортофосфата кальция $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и дифосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, люминофор может содержать антимолат кальция CaSb_2O_6 . В этом случае люминофоры имеют пониженный квантовый выход, характеризуются способностью запасть существенную светосумму, высвечиваемую при нагревании. При избытке антимолатов увеличивается число дефектов в кристаллической решетке фторхлорапатита.

Установлено, что внесение антимолатов кадмия в качестве компонента шихты для синтеза ГФК, активированного сурьмой и марганцем, позволяет ввести всю сурьму в кристалл фторхлорапатита в виде трехвалентной. При использовании соединений сурьмы Sb_2O_3 , CaSb_2O_6 в продукте после прокаливания остается антимолат, указывающий на образование дефектов структуры в люминофоре. Из табл. 6.1 видно, что люминофоры со структурными дефектами имеют в лампах меньшую световую отдачу и худшую стабильность, хотя по яркости свечения они сравнимы с люминофором без дефектов.

Таблица 6.1

Основные характеристики люминофоров, полученных из шихт, содержащих Sb_2O_3 (1), CaSb_2O_6 (2) и CdSb_2O_6 (3) [10]

Номер шихты	Характеристики люминофоров					Световая отдача, лм/Вт	
	Относительная яркость свечения, %	Спектр излучения		Коэффициент отражения УФ-излучения, %	Светосумма термовысвечивания, отн. ед.	после 0 ч горения	после 100 ч горения
		I_{480} / I_{max} , %	λ , нм				
1	105,0	24,0	581	15,0	6,5	77,0	73,0
2	104,6	25,6	578	11,0	6,0	74,9	71,6
3	105,5	24,4	580	20,2	1,0	78,1	77,2

Показано, что методом прокаливания ГФК при 1000–1200°C с фторидами можно полностью удалить нежелательную фазу ортофосфата кальция и соединения трехвалентного марганца. При этом эффективность люминофора возрастает, а световая отдача его в лампах увеличивается.

Концентрация активаторов. В синтезированных образцах фторфосфата кальция ионы Mn^{2+} относительно равномерно распределены по двум не эквивалентным позициям ионов Ca^{2+} : Ca_I (координационный комплекс CaO) и Ca_{II} (координационный комплекс CaO_6F).

В ГФЛ доля ионов марганца в позициях Ca_I заметно меньше, а больше доля в позициях Ca_{II} -центров (см. рис. 6.2 на с. 6). Показано, что:

1) введение в люминофоры примесей хлора и сурьмы увеличивает долю Mn_{II} -центров по сравнению с фторфосфатом кальция, активированным марганцем;

2) в люминофорах преимущественно образуются Mn_{II} -центры, ближайшим атомом галогена в них является Cl ;

3) количество Sb_{II} -центров как основных сенсibilизаторов марганца в ГФЛ при концентрации сурьмы свыше 0,5 мас. % остается примерно постоянным.

Требование к спектральному составу излучения ГФЛ накладывает ограничение на величину квантового выхода. Для получения необходимого спектра излучения значительная доля энергии возбуждения должна передаваться Mn_I -центрам. Однако при этом имеет место усиление люминесценции более активных в отношении сенсibilизации Mn_{II} -центров. Таким образом, требования повышения квантового выхода и сохранения определенного спектрального состава излучения люминофоров оказываются противоречивыми. Среди исследованных образцов люминофоров оптимальное соотношение концентрации активаторов соответствует образцу с $\lambda = 580$ нм ($C_{Mn} = 1,1$ мас. %; $C_{Sb} = 0,64$ мас. %), световая отдача которого в лампах выше, чем для других образцов.

Условия синтеза. ГФК, активированный сурьмой и марганцем, типа ЛГ-1-2 получают путем термообработки шихты, состоящей из смеси $CaHPO_4$, $CaCO_3$, CaF_2 , $CdCO_3$ (CdO), $MnCO_3$, Sb_2O_3 , NH_4Cl , в печах при температуре $(1220 \pm 20)^\circ C$. При таком способе синтеза ГФК, активированный сурьмой и марганцем, содержит небольшое количество активатора – 0,5–0,7% сурьмы и 0,25–0,40% хлора. Это связано с тем, что при нагревании шихты оксид сурьмы взаимодействует с хлористыми соединениями кальция, образуя летучую хлористую сурьму, в результате чего процесс внедрения сурьмы (основного активатора) оказывается неконтролируемым.

Считают, что радиационно стабильные люминофоры должны содержать не менее 0,75% сурьмы. Для увеличения содержания растворимой сурьмы при одностадийном прокаливании приходится

уменьшать отношение суммы металлов к фосфору в шихте, что приводит к появлению примесных фаз орто- и дифосфата кальция, ухудшающих качество полученных люминофоров. Одним из путей повышения содержания сурьмы может быть синтез ГФЛ в две стадии. Сначала получают неактивированный апатит, а затем его активируют сурьмой. Для этого вначале смешивают компоненты шихты 1, продукт прокаливания которой используют для составления шихты 2 (табл. 6.2). Шихту 1 спекают при температуре 1180°C на протяжении 40 мин. Охлажденный продукт растирают в ступке и просеивают через сито. Шихту 2 прокаливают при 1150°C в течение часа.

Таблица 6.2

Состав шихт галофосфатного люминофора, активированного сурьмой и марганцем, при двухстадийном прокаливании, мас. % [11]

Номер шихты	Компоненты	I вариант	II вариант	III вариант	IV вариант
1	CaHPO ₄	67,60	66,26	66,30	66,81
	CaCO ₃	22,66	21,62	22,25	22,37
	CaF ₂	4,76	4,65	4,70	4,79
	MnCO ₃	–	2,58	1,86	1,87
	NH ₄ Cl	4,21	4,13	4,13	4,16
	CdCO ₃	0,77	0,76	0,76	–
2	Продукт прокаливания шихты 1	92,82	95,81	94,84	93,89
	Sb ₂ O ₃	2,76	2,79	2,82	–
	CaSb ₂ O ₆	–	–	–	3,19
	MnCO ₃	3,04	–	0,93	0,92
	NH ₄ F	1,38	1,40	1,41	2,00

Параметры полученных люминофоров приведены в табл. 6.3. По воспроизводимости результатов наилучшими оказались те варианты, в которых сначала синтезировали хлорфторапатит, активированный только частью необходимого количества марганца. По-видимому, это связано с тем, что при малых концентрациях марганец внедряется в виде Mn^{II}-центров, при этом облегчаются условия для последующего внедрения сурьмы и распределения ее по позициям кальция (II).

В связи с тем, что введение сурьмы и хлора проводится раздельно, содержание сурьмы в готовом люминофоре полностью определяется ее количеством, вводимым в шихту 2. Люминофоры, полученные этим способом, имеют высокое содержание растворимой сурьмы и практически не содержат антимоноата кальция.

Таблица 6.3

**Параметры люминофора ГФК, активированного сурьмой
и марганцем, полученного различными методами [11]**

Наименование образца	Яркость, %	$I_{\lambda=430} / I_{\lambda_{\max}}$, %	λ_{\max} , %	Содержание, %			
				Sb ³⁺	Sb _{общ}	фтора	хлора
Опытные образцы							
Вариант I	102,0	23,0	582	0,89	0,90	3,58	0,47
Вариант II	101,5	23,0	582	0,91	0,94	3,63	0,48
Вариант III	103,5	24,0	583	0,92	0,92	3,60	0,50
Вариант IV	102,0	26,3	583	0,90	0,90	3,58	0,51
Типовой образец ЛГ-1-2	100,0	21,7	579	0,61	0,75	3,62	0,35

На основании проведенных исследований разработан способ получения люминофора, обеспечивающего световую отдачу ламп типа ЛБ-40 после 100 ч горения 73–80 лм/Вт и улучшенные спектральные характеристики.

Важным фактором, влияющим на стабильность светового потока люминесцентных ламп, является радиационная стойкость ГФЛ при облучении коротковолновым ультрафиолетовым излучением с длиной волны 185 нм, наличие структурных дефектов, содержание фотоокисленного марганца. Перечисленные факторы в значительной мере определяются методом синтеза люминофора. Поэтому основные пути получения высокостабильных ГФЛ связаны с совершенствованием синтеза: улучшением чистоты исходного сырья и полупродуктов, оптимизацией рецептурного состава и условий термообработки шихты, созданием новых способов поверхностных обработок люминофоров, разработкой методов модификации поверхности люминофорных частиц в целях уменьшения активных центров адсорбции.

Одним из путей, позволяющих одновременно контролировать как состав и структуру люминофора, так и состояние поверхности его частиц, является синтез люминесцентных материалов в газовой среде заданного состава.

Обнаружено, что инертная и восстановительная среды не являются оптимальными как при прокаливании шихты, так и при дополнительном отжиге люминофора. Необходим подбор специального газового состава. Сопоставление яркости свечения образцов, прокаленных при одной температуре в различных средах, показывает, что активация матрицы люминофора при низких температурах протекает значительно быстрее в атмосфере N₂ + CO и начинает

выравниваться при 1200°C. При температурах 1100–1200°C образование люминофора практически заканчивается за первые 20 мин, в то время как при температуре менее 1000°C снижение скорости активации происходит после 40 мин прокаливания. Влияние температуры синтеза на временную зависимость яркости свечения связано не только со скоростью активации люминофора, но, вероятно, и с распределением активаторов по различным неэквивалентным позициям в решетке ГФЛ.

Спектральный состав излучения образцов ГФЛ в значительной степени зависит от времени и температуры прокаливания. Так, изменяя время прокаливания от 5 до 80 мин, положение максимума марганцевой полосы в спектре излучения при 900°C сдвигается от 592 до 582 нм. При этом отношение интенсивности сурьмяной полосы излучения к марганцевой возрастает от 12,5 до 20,6%. Тот же характер сдвига спектра излучения сохраняется и при более высоких температурах с той лишь разницей, что с повышением температуры снижается интервал изменения спектральных характеристик во времени. Следовательно, в начальный период синтеза ГФЛ, особенно при низких температурах, внедрение марганца в решетку апатита происходит быстрее, чем сурьмы.

Термический режим прокаливания шихты является одним из основных процессов, определяющих формирование матрицы и центров свечения люминофора. Наиболее интенсивно происходит формирование матрицы при температуре 800°C. К этому моменту имеющиеся в шихте соединения активаторов сурьмы и марганца претерпевают ряд химических превращений и находятся в окисленном состоянии. Необходимые для активации люминофора Sb^{III} и Mn^{II} появляются при температуре выше температуры формирования матрицы. В заводских условиях для формирования ГФЛ шихту прокаливают при температуре 1200–1260°C в туннельных проходных печах в два яруса. Анализ заводских партий люминофора ГФЛ-580-3500-1 показал, что имеется разница по ярусам в яркости свечения люминофора до 1%, в снижении максимума спектра излучения до 1,5 нм, а также в содержании метаантимонатной фазы. Это свидетельствует о существовании температурного градиента при прокаливании люминофора в два яруса.

Показано, что люминофоры с малым содержанием метаантимоната кальция и высокой стабильностью в лампах можно получить при условии прокаливания шихты на воздухе при температуре 1200–1260°C с быстрым ее подъемом. Для оптимизации

В дальнейшем осуществлен одностадийный процесс прокаливания шихты люминофора ФЛ-580-3500-1. Люминофор марки ФЛ-580-3500-1 (ГОСТ 25659) представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета, т. е. фторхлорапатит кальция, активированный сурьмой и марганцем, с химической формулой $(Ca_{1-x}Cd_x)_{10}(PO_4)_6(F_{1-y}Cl_y)_2 : Sb, Mn$, где $x \approx 0,017$, а $y \approx 0,1$. Люминофор не горюч, малотоксичен, не растворим в воде, растворим в минеральных кислотах. Плотность его составляет $3,2 \text{ г/см}^3$.

Спектральный состав излучения люминофора должен отвечать следующим требованиям:

– максимальная интенсивность в спектре излучения соответствует длине волны $(582 \pm 2) \text{ нм}$;

– отношение интенсивности излучения при $\lambda = 480 \text{ нм}$ к интенсивности излучения в максимуме кривой спектрального распределения энергии излучения должно составлять $(23 \pm 3)\%$.

По гранулометрическому составу содержание частиц размером, равным и превышающим 14 мкм , должно составлять не более 18% от общего веса. Содержание растворимой сурьмы в люминофоре должно быть не ниже $0,8\%$.

Люминофор ФЛ-580-3500-1 предназначен для использования в люминесцентных лампах с цветовой температурой 3500 К и должен обеспечивать световую отдачу в лампах ЛБ-40 не менее 80 лм/Вт после 100 ч горения. При нанесении на внутреннюю поверхность колбы лампы люминофор не требует дополнительного размола. Координаты цветности ламп должны соответствовать эллипсу для цветности «белая» со следующими объективными значениями: $x = 0,409$ и $y = 0,394$.

Основные светотехнические характеристики новых ГФЛ приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4

**Светотехнические характеристики
новых ламповых люминофоров [12]**

Тип ламп	Марка люминофора	Световая отдача, лм/Вт	Спад световой отдачи за 40% срока службы, %	Примечание
ЛБ-40	ФЛ-580-3500-1	80	15	Взамен ЛГ-1-2
ЛБ-80	ФЛ-580-3500-1	67–70	20	Взамен ЛГ-1-2
ЛХБ-40	ФЛ-580-4500-1	74–76	15	–
ЛТБ-40	ФЛ-580-2800-1	76–78	15	Взамен ЛГ-1-5

Основное отличие технологии получения люминофора типа ФЛ от технологии производства ГФЛ типа ЛГ заключается в проведении прокаливания шихты в присутствии восстановителя. Образующаяся слабо восстановительная атмосфера (водород, оксид углерода и т. д.) препятствует окислению активаторов (сурьмы и марганца) и способствует формированию кристаллической решетки фторхлорапатита с меньшей дефектностью структуры. Эти и ряд других приемов создали условия для получения стабильных ГФЛ.

В частности, требуемые качественные характеристики люминофора типа ФЛ были достигнуты с помощью таких технологических приемов, как раздельное введение в шихту сурьмы и хлора, синтез люминофора с повышенным содержанием плавня в шихте и повторный отжиг люминофора в инертной атмосфере с соединениями сурьмы.

Синтез люминофора ФЛ-580-3500-2. Увеличение световой отдачи можно получить, уменьшив диаметр колбы лампы от 38 до 26 мм и снизив давление наполняющего газа. Такие люминесцентные лампы, получившие название энергоэкономичных, обеспечивают фактическую экономию электроэнергии, так как имеют мощность на 10% меньше по сравнению со стандартными лампами при прежних значениях основных светотехнических параметров. В энергоэкономичных лампах возрастает выход резонансного излучения ртути с $\lambda = 254$ нм, но резко повышается доля коротковолнового излучения с $\lambda = 185$ нм. Это приводит к большому спаду светового потока в лампах диаметром 26 мм по сравнению с лампами диаметром 38 мм, причем такой спад особенно значителен для ГФЛ.

Лампы типа ЛБ-36 с промышленным ГФЛ марки ФЛ-580-3500-1 имеют световой поток порядка 2900–2950 лм и координаты цветности внутри зоны допусков для цветности «белая» в соответствии с рекомендацией МЭК примерно для 80% партий.

Более высокие значения светового потока были получены за счет усовершенствования ГФЛ, включающего оптимизацию способа получения продуктов, условий прокаливания шихты, поверхностной обработки люминофоров. Это позволило повысить содержание активной сурьмы в люминофоре, понизить дефектность структуры, уменьшить количество примесных фаз, в частности метаантимоната кальция, и привело к росту стабильности свечения люминофора.

Лампы ЛБ-36 с усовершенствованным ГФЛ марки ФЛ-580-3500-2 имеют световые потоки 3000–3020 лм. Таким образом, обеспечивается

световая отдача 83,3–85,0 лм/Вт, в то время как световая отдача стандартных ламп ЛБ-40-1 составляет 80 лм/Вт.

В энергоэкономичных лампах на первый план выдвигается задача повышения стабильности ГФЛ. Для увеличения яркости свечения и стабильности ГФЛ в стандартных люминесцентных лампах в его состав вводили кадмий. Однако позднее было предложено вместо кадмия добавлять в шихту люминофора различные соединения алюминия. Показано, что алюминий в ГФЛ снижает эффективность люминофора при возбуждении линией 185 нм и повышает ее при возбуждении линией 254 нм. По-видимому, это обусловлено частичным поглощением коротковолнового излучения алюминием и приводит к повышению эффективности люминофора в процессе облучения.

Влияние алюминия можно связать со снижением равновесных концентраций, индуцированных жестким ультрафиолетовым и рентгеновским излучениями центров окраски, которые, как правило, являются основной причиной потерь, вызванных деградацией люминофоров в лампе под действием ультрафиолетового излучения ртутного разряда. Введение кадмия в ГФЛ приводит к образованию под действием коротковолнового излучения центров, поглощающих только линию 185 нм, и уменьшению концентрации центров, поглощающих излучение в области 254 нм.

Синтез ГФЛ в инертной атмосфере повышает общий уровень стабильности всех образцов к воздействию жесткой радиации. Таким образом, действие алюминия в процессе деградации ГФЛ отлично от кадмия и сводится к появлению других центров окраски. Более высокая радиационная стойкость ГЛФ, синтезированных в инертной атмосфере, объясняется тем, что при таких условиях получается более стехиометричный люминофор с меньшим содержанием структурных дефектов.

Производство ГЛФ марки ФЛ-580-3500-2 введено в эксплуатацию в 1986 г. Люминофор ФЛ-580-3500-2 получают методом высокотемпературного прокаливания шихты, состоящей из гидрофосфата кальция, модифицированного трехоксидом сурьмы, совместно осажденных карбонат-фторидов кальция, марганца, кадмия, а также хлорида алюминия и угля БАУ с последующей обработкой полученного продукта (рис. 6.7). Химический состав люминофора ФЛ-580-3500-2 следующий (мас. %): Ca^{2+} – $37,8 \pm 0,2$; Cd^{2+} – $0,64 \pm 0,02$; Mn общий – $1,45 \pm 0,06$; Sb^{3+} – $0,7 \pm 0,1$; Sb^{5+} – $0,32 \pm 0,04$; P^{5+} – $18,8 \pm 0,9$; Cl – $0,38 \pm 0,01$; F – $3,41 \pm 0,08$.

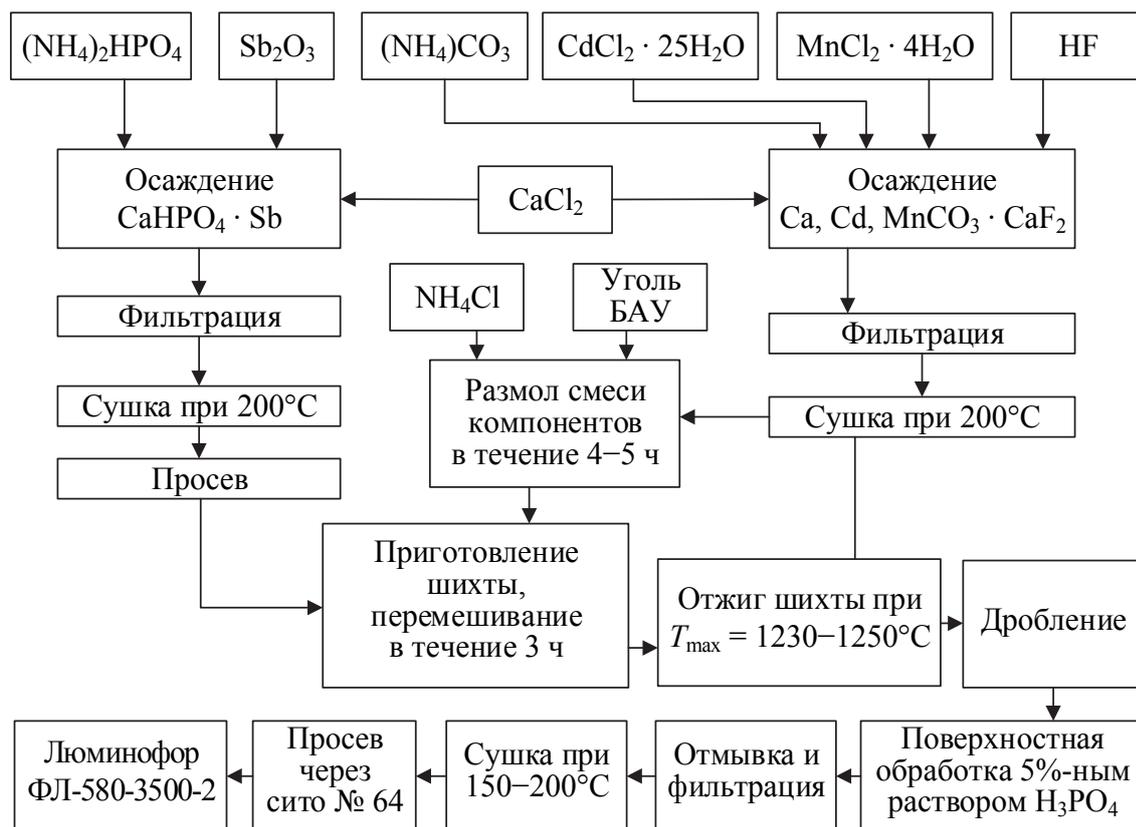


Рис. 6.7. Технологическая схема получения люминофора ФЛ-580-3500-2

В основе производства ГЛФ лежит твердофазный синтез фторхлорапатита кальция, активированного сурьмой и марганцем. В процессе используется CaHPO_4 с Sb_2O_3 , получаемый из очищенного раствора хлористого кальция, $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$, Sb_2O_3 . Процесс перекристаллизации и обезвоживания проводят при температуре $(85 \pm 10)^\circ\text{C}$ при $\text{pH} = 2,5-4,0$. Содержание частиц размером ≥ 14 мкм не должно превышать 10%. Осадок CaHPO_4 с Sb_2O_3 промывают дистиллированной водой, отжимают и сушат. Содержание железа не должно превышать $2 \cdot 10^{-4}\%$.

Процесс получения тройного карбонат-фторида кальция, марганца и кадмия основан на соосаждении карбонатов из смешанного раствора хлоридов металлов раствором карбоната и гидрокарбоната аммония с последующим фторированием карбонатов плавиковой кислотой. Тройной карбонат-фторид кальция, марганца и кадмия промывают, отжимают и сушат. Приготовление шихты люминофора ФЛ-580-3500-2 ведут в две стадии: приготовление смеси компонентов и приготовление шихты. Приготовление смеси компонентов карбонат-фторида кальция, марганца, кадмия, а также хлористого аммония NH_4Cl и угля БАУ проводят в мельнице

с фарфоровыми шарами. Смесь размалывают в течение 3,5–5,0 ч. Шихту из CaHPO_4 с Sb_2O_3 и готовой смеси карбонат-фторида кальция, марганца, кадмия, хлористого аммония, угля БАУ перемешивают на протяжении 2–3 ч. Шихта люминофора марки ФЛ-580-3500-2 имеет следующий химический состав (мас. %): CaHPO_4 , Sb_2O_3 – 67,8; MeCO_3 , MeF_2 (где Me – Ca, Mn, Cd) – 29,3; NH_4Cl – 2,6; AlPO_4 – 0,1; уголь БАУ – 0,2. Затем шихту в кварцевых кюветах с крышками прокалывают в печи при температуре 1220–1270°C в течение 1,5–3,0 ч.

После термической обработки люминофор под бактерицидной лампой очищают от несветящихся частиц и дробят. Кислотное диспергирование дробленого люминофора проводят в растворах фосфорной и лимонной кислот. Фосфорная кислота растворяет межкристаллические фосфатные соединения, поверхностные соединения марганца и частично соединения сурьмы. Лимонная кислота способствует более полному удалению соединений сурьмы с поверхности кристаллов люминофора. В процессе кислотного диспергирования люминофора происходит разделение спека на отдельные кристаллы. Затем люминофор промывают деионизированной водой, сушат при температуре $(50 \pm 300)^\circ\text{C}$ и просеивают через сито. Люминофор ФЛ-580-3500-2 представляет собой порошок белого цвета плотностью 3,2–3,3 г/см³. Химический состав: фторхлорапатит кальция, кадмия, активированный сурьмой и марганцем. Химическая формула: $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x)_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}_{1-y}\text{Cl}_y)_2$: Sb, Mn. Максимальная относительная спектральная плотность потока излучения соответствует длине волны (581 ± 2) нм. Отношение спектральной плотности потока излучения при длине волны 480 нм к максимальной плотности потока излучения составляет $(22 \pm 3)\%$. Массовая доля частиц размером, равным и превышающим 14 мкм, составляет не более 10%.

Люминофор ФЛ-580-3500-2 предназначен для использования в энергоэкономичных лампах низкого давления типа ЛБ-36 с номинальным световым потоком 3040–3080 лм. Спад светового потока после 40% срока службы ламп (1000 ч) от светового потока после 100 ч горения должен быть не более 18%. Координаты цветности ламп с этим люминофором должны соответствовать эллипсу со следующими объективными значениями: $x = 0,409$ и $y = 0,394$. Показано, что за 20 лет световая отдача ламп увеличена от 58 до 80 лм/Вт (на 38%) и достигла мирового уровня (люминофор ФЛ-580-3500-1).

При дополнительном прокаливании в среде азота световой поток ЛБ-36 увеличивается до 3100 лм (86 лм/Вт). В производстве люминофора ФЛ-580-3500-2 реализована технология с однократным прокаливанием шихты в слабо восстановительной атмосфере. Метод двойного прокаливании в производстве люминофора ФЛ-580-6500-3 для ламп дневного света позволил повысить световой поток ламп ЛД-40 до 2600 лм. Разработаны ГФЛ для ламп цветностей «холодно-белая» и «тепло-белая». Характеристики ГЛФ приведены в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Ламповые ГФЛ [13]

Марка люминофора	Тип ламп	Основные параметры				Г, %, не более
		Н, лм	С, %	Координаты цветности		
				x	y	
ФЛ-580-3500-1	ЛБ 40-1	3200	15	0,409	0,394	15
ФЛ-580-3500-2	ЛБ-36	3040	18	0,409	0,394	12
ФЛ-575-6500-2	ЛД 40-1	2500	20	0,313	0,337	20
ФЛ-575-6500-3	ЛД 40-1	2600	20	0,313	0,337	20
ФЛ-580-2800-1	ЛТБ 40-1	3080	15	0,440	0,403	15
ФЛ-580-4500-1	ЛХБ 40-1	3000	15	0,372	0,375	15

Примечание. Н – номинальный световой поток; С – спад светового потока после 40% срока службы ламп; Г – содержание частиц размером ≥ 14 мкм.

Синтез люминофора ФЛ-580-3500-3. Целью разработки ГФЛ марки ФЛ-580-3500-3 было создание экологически чистого продукта, не содержащего кадмий. Технологический процесс получения люминофора ФЛ-580-3500-3 состоит из следующих стадий: приготовление шихты, термическая обработка шихты, разбраковка и дробление люминофора, кислотная обработка, сушка и просев.

Шихту люминофора готовят по следующему рецепту (мас. %): CaHPO_4 – 64,37; CaCO_3 – 21,95; MnCO_3 – 2,69; CaF_2 – 5,819; NH_4Cl – 1,84; Sb_2O_3 – 3,32; Pr_6O_{11} – 0,011. Исходные компоненты перемешивают в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами. Соотношение массы шаров и массы шихты равно 1 : 2. В первую очередь в мельницу загружают следующие компоненты: кальций углекислый, кальций фтористый, марганец углекислый, аммоний хлористый, оксид сурьмы (III), оксид празеодима и размешивают в течение 2 ч, затем добавляют CaHPO_4 и перемешивают шихту еще 1 ч. Прокаливание шихты проводят в печи при температуре $(1200 \pm 10)^\circ\text{C}$

в кварцевых кюветах с крышками на протяжении 3 ч. Сверху шихту равномерно посыпают углем БАУ. После охлаждения люминофор очищают от несветящихся частиц и дробят. Затем в фарфоровой мельнице люминофор обрабатывают 5%-ным раствором ортофосфорной кислоты, нагревают до кипения в течение 4 ч, промывают деионизированной водой, сушат при температуре 100–110°C и просеивают через сито.

Люминофор ФЛ-580-3500-3 – ГФК, активированный сурьмой и марганцем, с химической формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 : \text{Sb}, \text{Mn}$. Максимум в спектре излучения соответствует длине волны (582 ± 2) нм, а интенсивность излучения при $\lambda = 480$ нм составляет $(23 \pm 2)\%$ от максимума. Массовая доля частиц размером ≥ 14 мкм не превышает 12%. Плотность люминофора составляет 3,20–3,25 г/см³.

6.2. Физические характеристики галофосфата кальция, активированного сурьмой и марганцем

Спектры возбуждения ГФЛ. ГФК, активированный сурьмой и марганцем, является типичным примером сенсibilизированного люминофора. Спектры возбуждения сурьмяной и марганцевой полос ГФЛ при постоянном содержании Mn^{2+} в зависимости от содержания Sb^{3+} изображены на рис. 6.8 и 6.9.

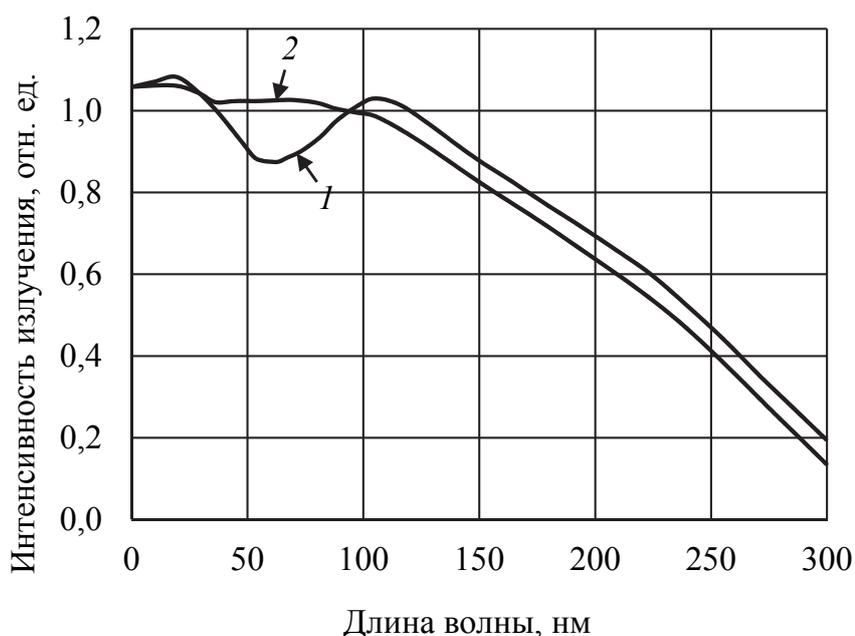


Рис. 6.8. Спектры возбуждения сурьмяной (1) и марганцевой (2) полос ГФЛ при малом содержании сурьмы [9]

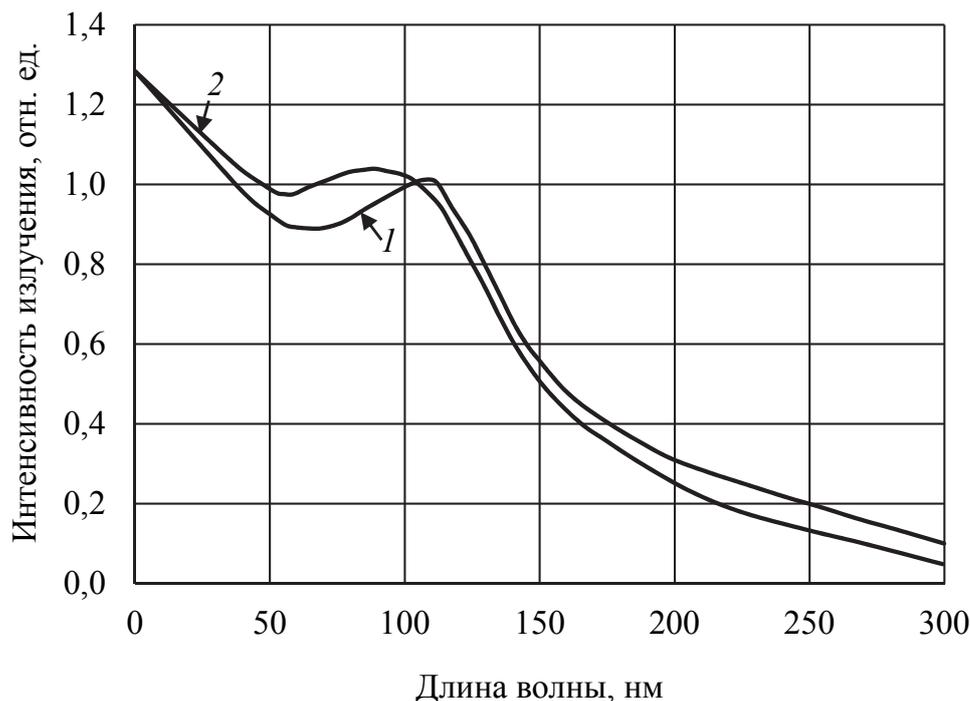


Рис. 6.9. Спектры возбуждения сурьмяной (1) и марганцевой (2) полос ГФЛ при большом содержании сурьмы [9]

Спектр возбуждения ГФЛ в области 220–300 нм определяется главным образом спектром поглощения Sb^{3+} , поскольку в этой области поглощение у ионов Mn^{2+} практически отсутствует. Ионы Sb^{3+} не только сенсibiliзируют излучение Mn^{2+} , но и испускают собственное излучение с максимумом в области 480 нм. Установлено, что в соответствии с различными кристаллографическими позициями и условиями компенсации заряда в ГФЛ возможно существование различных марганцевых и сурьмяных центров. Их вклад в возбуждение и люминесценцию зависит от массовых долей сурьмы и марганца.

Вид спектров возбуждения сурьмяной полосы, в основном, соответствует спектрам возбуждения фторхлорapatита, активированного одной сурьмой. Спектр возбуждения марганцевой полосы при малых концентрациях Sb^{3+} близок к спектру возбуждения сурьмяной полосы. С ростом концентрации Sb^{3+} разница в спектрах возбуждения полос увеличивается.

С возрастанием концентрации Sb^{3+} при сохранении отношения суммарного количества металлов к количеству фосфора ($\Sigma\text{Me} / \text{P}$) в шихте относительная доля второй группы полос увеличивается в спектрах возбуждения как сурьмяной, так и марганцевой полос излучения, но это изменение неодинаково. В то время как спектр

возбуждения сурьмяной полосы сохраняет структуру, спектр возбуждения марганцевой полосы превращается в одну широкую бесструктурную полосу.

Введение щелочных металлов лития, натрия, калия приводит к перераспределению интенсивностей гауссовых составляющих в спектрах возбуждения, при этом заметно уменьшается влияние концентрации Sb^{3+} на спектр возбуждения марганцевой полосы излучения. При наличии щелочных металлов в ГФЛ спектр возбуждения марганцевой полосы мало отличается от спектра возбуждения сурьмяной полосы. По-видимому, существует два типа сурьмяных центров: индивидуальные и ассоциированные с Mn^{2+} , причем вероятности собственного излучения и передачи энергии возбуждения иону Mn^{2+} для каждого из типов центров различны. Индивидуальные центры ответственны за первую группу полос в спектрах возбуждения, ассоциированные центры – за вторую группу. Более слабая зависимость спектра возбуждения сурьмяной полосы излучения по сравнению со спектром возбуждения марганцевой полосы излучения от концентрации сурьмы свидетельствует о том, что в ассоциированных центрах излучают преимущественно ионы Mn^{2+} . С ростом концентрации сурьмы доля ассоциированных центров увеличивается, что приводит к некоторому изменению спектра возбуждения сурьмяной полосы за счет излучения ионов Sb^{3+} в ассоциированных центрах и более сильному изменению спектра возбуждения марганцевой полосы за счет излучения ионов Mn^{2+} в ассоциированных центрах.

Установлено, что условия приготовления образцов влияют на характер спектров возбуждения сурьмяной и марганцевой полос. Изменение содержания плавня, температуры, времени прокаливания, состава газовой среды при термообработке определяет, с одной стороны, содержание растворимой сурьмы и примесных фаз в люминофоре, а с другой – долю индивидуальных и ассоциированных сурьмяных центров, что приводит к изменению спектров возбуждения.

При введении щелочных металлов с процессом образования ассоциатов Sb-Mn конкурирует процесс образования ассоциатов ионов Sb^{3+} с щелочным ионом, которые являются нейтральными центрами. Образование их более вероятно по сравнению с ассоциатами Sb-Mn , требующими дополнительной компенсации заряда. Поэтому роль ассоциатов Sb-Mn уменьшается, что проявляется в близости спектров возбуждения сурьмяной и марганцевой полос.

В результате испытаний люминофоров в люминесцентных лампах было обнаружено, что при одинаковых спектральных характеристиках лучшие показатели – световую отдачу и стабильность светового потока – имели образцы со спектрами возбуждения марганцевой полосы излучения в виде одной широкой бесструктурной полосы (кривая 2 на рис. 6.9 (см. на с. 28)). Таким образом, исследование спектров возбуждения может служить дополнительным методом контроля качества ГФЛ.

Спектры излучения ГФЛ. На рис. 6.10 приведены спектры стационарной люминесценции ГФК, активированного сурьмой и марганцем, возбужденного излучением с длинами волн 254; 312,6 и 365 нм.

Видно, что с увеличением длины волны возбуждающего излучения существенно снижается интенсивность люминесценции сурьмяной полосы с длиной волны 480 нм, а также наблюдается сдвиг марганцевой полосы с $\lambda = 578$ нм в низковолновую область спектра. Интересно отметить, что при возбуждении ГФЛ типа ЛГ-1-2 излучением с длиной волны 312,6 нм наблюдается полоса люминесценции метаантимоната кальция с $\lambda = 512$ нм (кривая 2 на рис. 6.10).

Таким образом, при возбуждении излучением с $\lambda = 312,6$ нм в составе ГФЛ по спектру люминесценции можно обнаружить наличие примесных фаз метаантимоната, орто- и дифосфатов кальция.

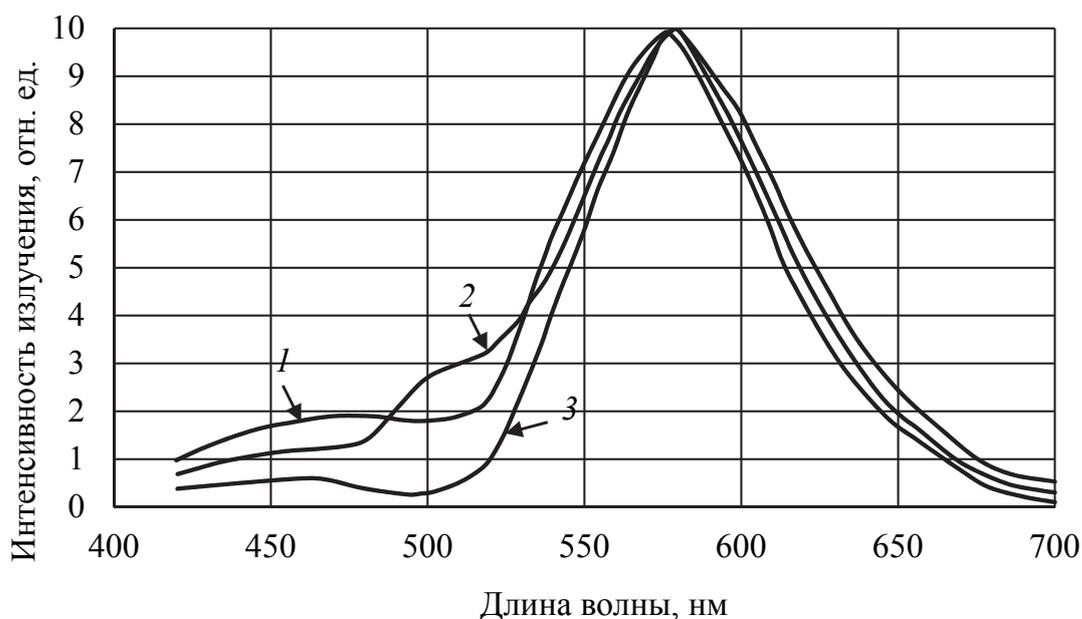


Рис. 6.10. Спектры стационарной люминесценции ГФЛ типа ЛГ-1-2 при возбуждении излучением:

1 – $\lambda = 254$ нм; 2 – $\lambda = 312,6$ нм; 3 – $\lambda = 365$ нм [9]

По интенсивности стационарной люминесценции соответствующих полос можно судить о концентрации примесных фаз, стехиометрии состава и эффективности ГФЛ. Полученный экспериментальный факт был положен в основу люминесцентного фазового анализа ГФЛ.

Квантовый выход ГФЛ является одной из наиболее важных характеристик люминофора. Наиболее распространенные методы определения квантового выхода люминофоров основаны на измерении световой отдачи ламп и сравнении с эталонным образцом. Для определения квантового выхода $\eta_{\text{кв}}(i)$ по световой отдаче F пользуются выражением

$$F = F_{\text{Hg}} + \sum_{i=1}^n \eta_{\text{кв}}(i) \eta_{\text{эн}}(i) \lambda_i \gamma_i \frac{\theta}{\lambda_{\text{ср}}}.$$

Кроме световой отдачи F , необходимо знать световую отдачу видимого излучения ртутного разряда F_{Hg} , длины волн возбуждающего излучения λ_i , их энергетический выход $\eta_{\text{эн}}(i)$, значение коэффициента γ_i , учитывающего потери, связанные с неполным поглощением возбуждающего излучения и реабсорбцией; люмен-эквивалент θ и среднюю длину волны спектра люминесценции $\lambda_{\text{ср}}$.

Для ламп ЛБ-40 с люминофорным покрытием из ГФК возбуждающим является излучение с длинами волн 253,7 и 184,9 нм. Соответствующие этим длинам волн энергетические выходы $\eta_{\text{эн}}(1) = 0,55$ и $\eta_{\text{эн}}(2) = 0,08$. При этом $\gamma_1 = 0,78$ и $\gamma_2 = 0,78$; а $\eta_{\text{кв}}(2) = 0,7\eta_{\text{кв}}(1)$. Измерения начальной световой отдачи, люмен-эквивалента и средней длины волны спектра люминесценции (считается, что спектр люминесценции не зависит от длины волны возбуждения) дают следующие значения: $F = 80$ лм/Вт, $\theta = 396$ лм/Вт, $\lambda_{\text{ср}} = 563$ нм. Исходя из этих данных, при условии, что $F_{\text{Hg}} = 7,5$ лм/Вт, квантовый выход люминофора в лампе при возбуждении линией 253,7 нм равен 0,84.

Для определения квантового выхода люминофора в порошке находят потери яркости при размоле, выжигании связующего, а также спад светового потока люминофора в первые 15 мин горения лампы. Суммарные потери составляют, как правило, около 8%. Таким образом, квантовый выход ГФК в порошке оказывается на уровне 0,9. Эту партию принимают в качестве эталона для определения относительного квантового выхода других промышленных люминофоров и опытных образцов. В табл. 6.6 приведены значения квантового выхода некоторых промышленных ламповых люминофоров.

Таблица 6.6

Квантовый выход некоторых ГФЛ [9]

Люминофор	Коэффициент отражения линии ртути $\lambda = 254 \text{ нм, \%}$	$\lambda_{\text{ср, нм}}$	λ максимума излучения, нм	Квантовый выход
Л-3500 II	10,0	562	579	0,88
Л-3500 III	11,6	563	578	0,90
Л-3500 IV	12,0	563	579	0,96
ЛГ-1-2	11,0	564	580	0,92
ЛГ-3к	9,0	507	479	0,88
ЛГ-6	8,0	555	581	0,95
ЛГ-2к	6,5	535	578	0,89
ЛГ-5	15,0	575	581	0,85
Л-4500	13,0	548	572	0,93

Из данных табл. 6.6 следует, что промышленные ГФЛ имеют квантовый выход в пределах 0,88–0,95. При этом несколько более высокое значение выхода люминофоров ЛГ-6 и Л-4500 связано, по-видимому, с меньшей концентрацией марганца (II) в этих люминофорах по сравнению с люминофорами Л-3500 III, ЛГ-1-2 и в особенности ЛГ-5, в котором концентрация марганца (II) наибольшая.

Квантовый выход ГФЛ типа Л-3500, вероятно, может быть увеличен приблизительно до единицы. Однако практически в серийном производстве, учитывая сложность получения галофосфата без примесных фаз, вряд ли можно ожидать для этого люминофора квантовый выход более 0,95. Таким образом, квантовый выход большинства современных промышленных порошковых люминофоров, по-видимому, близок к предельному значению.

Кинетика свечения ГФЛ. Длительность свечения люминофоров и связанная с ним длительность возбужденного состояния являются важными физическими и техническими параметрами. Установлено, что соотношение между временем жизни возбужденного состояния и временем послесвечения существенно зависит от формы закона затухания (табл. 6.7). Кинетика процесса описывается, как правило, экспоненциальным или гиперболическим законом.

Гранулометрический состав ГФЛ, или распределение частиц по размерам, является одной из важнейших характеристик люминофоров, которая в основном определяет структуру и качество люминофорного покрытия. Для получения эффективного люминофорного покрытия необходимо подбирать оптимальный гранулометрический состав люминофоров.

Таблица 6.7

Временные характеристики ГФЛ [9]

Люминофор	Длина волны, нм	Постоянная времени нарастания, с	Постоянная времени затухания, с
ФЛ-580-2800-1	590	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
	490	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
ФЛ-580-3500-1	590	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
	490	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
ЛГ-1-2	590	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
	490	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

Из табл. 6.8 видно, что люминофоры типа Л-34 и Л-34Г содержат большой процент крупных частиц размером свыше 14 мкм. При использовании люминофоров этого типа для получения нужного размера частиц требуется дополнительный процесс их размола.

Механический размол ГФЛ приводит к резкому увеличению содержания фракции мелких частиц с диаметром от 0 до 4 мкм, заметно ослабляет спектры излучения фосфора, снижает яркость свечения и увеличивает коэффициент отражения линии ртути $\lambda = 254$ нм.

Таблица 6.8

Гранулометрический состав некоторых ГФЛ [9]

Люминофор	Распределение частиц люминофора, %, по фракциям, мкм					
	0–4	4–6	6–10	6–14	14–20	>20
Л-34	3,0	11,0	21,0	40,0	21,0	25,0
Л-34Г	0	6,5	27,5	56,3	32,5	4,7
ФЛ-580-3500-1 п. 152	1,4	6,5	44,1	78,8	10,7	2,6
ФЛ-580-3500-1 п. 1-93	0	6,8	57,3	91,9	1,4	0,1

Неизменность приведенных к 100% по максимуму спектров излучения (Mn) исходного и механически раздробленных образцов ГФК указывает на то, что в процессе размола центры свечения фосфора не претерпевают серьезных изменений. Сравнение кривых падения яркости свечения ГФК с кривыми увеличения коэффициента отражения линии ртути 254 нм позволяет сделать вывод о том, что эффект рассеяния возбуждающего излучения играет главную роль в механизме трибогашения этого класса фосфоров. Иными словами, эффект трибогашения ГФК при механическом размолу объясняется эффектом рассеяния возбуждающего излучения на раздробленных кристаллах и увеличением плотности дислокаций.

Кроме того, при помоле в шаровой мельнице в люминофор намалывается материал фарфоровых шаров и барабана, что также является причиной уменьшения яркости свечения. Найдено, что примесь в 0,5% намолотого фарфора снижает яркость свечения люминофора на 1,3%. При механическом размоле относительная яркость свечения люминофора уменьшается на 16%. Это доказывает, что примесь молотого фарфора в люминофоре не является основным фактором снижения яркости. Истирание стеклянных шаров идет медленнее фарфоровых, поэтому количество намолотого стекла в люминофоре меньше, чем намолотого фарфора. Измельчение ГФК в поле ультразвуковых волн не вызывает появления дополнительных микроискажений кристаллической решетки фосфора и практически не снижает яркости его свечения. Таким образом, ультразвуковое диспергирование ГФК является лучшим методом приготовления люминофорной суспензии по сравнению с механическим размолем. Этот метод позволяет на 10% повысить эффективность люминесцентных ламп. Однако эти преимущества ультразвукового диспергирования из-за трудности процесса и отсутствия оборудования не были реализованы в производстве.

Как видно из табл. 6.9, стабильность и величина светового потока ламп, покрытых фракционированным люминофором с размером частиц от 3 до 25 мкм, и ламп, покрытых фракционированным люминофором с размером частиц от 0 до 35 мкм, после ультразвукового размола близки между собой. Это, очевидно, происходит потому, что при ультразвуковом размоле не увеличивается число деформаций в кристаллической решетке по сравнению с исходным люминофором.

Таблица 6.9

**Световой поток люминесцентных ламп мощностью 40 Вт
в зависимости от способа размола люминофора Л-34 [14]**

Способ размола	Размеры частиц люминофора Л-34, мкм	Световой поток, лм, при продолжительности горения люминесцентных ламп, ч			
		100	500	1000	2000
Ультразвуковой	0–10	2460	2390	2320	–
	0–35	2350	2160	2120	1910
Фракционированный исходный	3–25	2250	2150	2130	2050
Механический	0–35	2100	1730	1490	–

Следует отметить, что величина и стабильность светового потока ламп, изготовленных из фракции люминофора 0–10 мкм ультразвукового размола, значительно выше, чем для ламп, изготовленных на фракционированном люминофоре и на более крупнозернистом люминофоре ультразвукового размола. Лампы же с люминофором механического размола имеют более низкий световой поток.

Необходимо подчеркнуть, что разработчиками люминофоров много сделано по приближению гранулометрического состава люминофоров к оптимальному. Как можно видеть из табл. 6.8 (см. на с. 33), гранулометрический состав люминофора марки ФЛ-580-3500-1 доведен до оптимального, а процесс размола можно заменить перемешиванием компонентов суспензии.

Термостабильность ГФЛ является технологической характеристикой, которая впервые была изучена на ГФЛ типа Л-34, Л-38, ЛГ-1. Она оценивается снижением яркости свечения после отжига люминофора на воздухе или в вакууме. В процессе изготовления люминесцентных ламп люминофорный слой дважды подвергается термическому воздействию при выжигании связующего из люминофорного покрытия и при термовакуумной обработке газоразрядных ламп. При этом ГФЛ, активированные сурьмой и марганцем, теряют до 15–20% яркости свечения, что значительно снижает световой поток люминесцентных ламп.

В связи с этим представляет интерес исследование оптических свойств ГФЛ как при термическом удалении связующего, так и при термовакуумной обработке. Поскольку при выжигании связующего на люминофор могут влиять температура отжига и продукты распада полимера, эти эффекты следует рассматривать отдельно.

На рис. 6.11 видно, что при повышении температуры яркость свечения снижается, и в области 400°C кривая обнаруживает минимум (снижение яркости свечения на 7%). Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к восстановлению яркости свечения до исходного значения. Наличие двух активаторов – сурьмы и марганца – в ГФЛ создает предпосылки для возникновения различного рода превращений этих активаторов, что приводит к изменению свойств люминофоров.

Эти превращения обусловлены летучестью сурьмы и способностью марганца к окислению при повышении температуры. Как известно, сурьма в ГФЛ находится в двух состояниях: сурьма, введенная в кристаллическую решетку, и так называемая свободная

сурьма. Последняя при термообработке люминофоров может быть удалена. Показано, что потеря яркости свечения ГФЛ в процессе их термообработки при температурах, обеспечивающих полное сгорание связующего, не связана с наличием последнего. Величина этих потерь зависит от гранулометрического состава люминофоров и тем больше, чем выше количество мелких частиц в люминофорах.

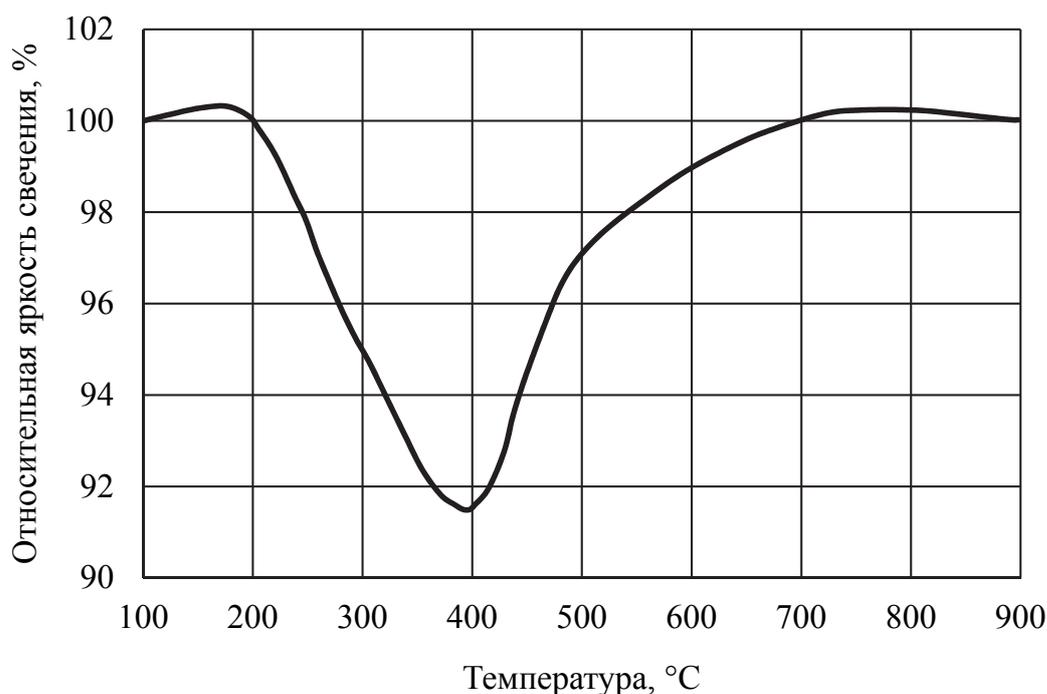


Рис. 6.11. Зависимость относительной яркости свечения люминофора Л-34 от температуры отжига на воздухе [16]

Деформированные ГФЛ характеризуются меньшей термостойкостью, чем исходные. Предварительное дробление приводит к уменьшению размеров частиц люминофора и к увеличению поверхностных дефектов в кристалле. Прогрев в вакууме способствует возникновению добавочного количества дефектов. Отжиг деформированных люминофоров при 700°C на воздухе приводит к устранению дефектов как путем диффузии компонентов в кристалл, так и путем испарения выделившихся компонентов с поверхности люминофора, причем характеристики люминофоров восстанавливаются до первоначальных.

Для повышения вакуумной стабильности ГФК синтез люминофоров необходимо вести таким образом, чтобы содержание неактивной сурьмы было минимальным. Этого можно достигнуть путем различной обработки порошков ГФК неорганическими и органическими реагентами.

При обработке раствором гидроксида аммония происходит извлечение в раствор Sb^{3+} . В этом случае спад яркости свечения обусловлен окислением Mn с образованием окрашенного соединения. При обработке гидроксидом калия и пероксидом водорода извлекается MnO_2 в виде коллоидного раствора, а сурьма окисляется до Sb_2O_3 , и яркость люминофора восстанавливается полностью.

Аналогичные результаты получены при обработке пероксидом водорода без КОН. Обработка лимонной кислотой не дает таких хороших результатов по термостабильности, однако она позволяет получить лучшие результаты по радиационной устойчивости и, кроме того, извлечь из люминофора примеси $Ca_3(PO_4)_2$ и $Ca_2P_2O_7$, наличие которых существенно снижает яркость свечения. В результате этого обработка лимонной кислотой с последующей шестикратной промывкой деминерализованной водой значительно поднимает яркость свечения. Эта обработка принята при производстве люминофора ЛГ-1-1.

Эксперименты показывают, что температурная обработка люминофоров в различных средах приводит к неоднозначным результатам. В ряде случаев спад яркости свечения у новых люминофоров при термической обработке образцов нельзя объяснить только выделением свободной сурьмы. При изучении влияния поверхностной обработки люминофоров различными органическими кислотами (например, щавелевой, винной, лимонной) на их эффективность было замечено, что они при $200^\circ C$ и выше реагируют с ГФЛ с образованием окрашенных соединений. Окрашенные продукты реакции являются причиной спада яркости свечения ГФЛ.

Поверхностная обработка люминофоров лимонной кислотой с последующей тщательной промывкой горячей водой до нейтральной pH способствует также удалению с поверхности свободной сурьмы.

На основании проведенных экспериментов можно заключить, что причинами спада яркости свечения промышленных и опытных партий ГФЛ при термообработке являются свободная сурьма и химические реагенты, которые остаются в люминофоре после их поверхностной обработки. Отсюда необходима тщательная промывка люминофора деминерализованной водой до нейтральной pH. Анализ качества промышленных ГФЛ (ФЛ-580-3500-1, ФЛ-580-3500-2) показал, что достигнуты большие успехи в улучшении их термостабильности. Этого удалось достичь путем разработки методов синтеза, обеспечивающих получение в составе люминофора

минимальных количеств легколетучих соединений сурьмы и примесных фаз, а также путем защиты поверхности частиц от влияния окислителей.

Показано также, что возникающая вследствие воздействия внешних электрических полей и высоких гидростатических давлений перестройка дефектной структуры ГФЛ влечет за собой изменение его оптических и эксплуатационных свойств.

Методы формирования люминесцентного покрытия с ГФК, активированным сурьмой и марганцем. Для формирования люминофорного покрытия на внутренней поверхности трубки-колбы люминесцентных ламп применяется метод полива люминофорных суспензией. При этом колба лампы должна быть чистой. С этой целью она моется дистиллированной водой и сушится. Основными компонентами люминофорной суспензии являются: люминофор, связующее вещество и растворитель. Люминофор должен быть проверен на соответствие требованиям технических условий по яркости свечения, спектру излучения и гранулометрическому составу. Из связующего вещества готовится раствор необходимой вязкости. Приготовление люминофорной суспензии проводится в шаровой мельнице. В фарфоровых барабанах загружаются шары, раствор люминофорного связующего и порошок люминофора в определенной пропорции. Время размола определяется гранулометрическим составом люминофора. В готовой суспензии измеряют вязкость или удельный вес, от которых зависит толщина люминофорного покрытия. Вязкость готовой суспензии можно изменять добавлением растворителя. Колбы с нанесенным люминофорным покрытием сушат в сушильных шкафах при медленном продувании через них теплого воздуха. Скорость удаления растворителя из слоя выбирают такой, чтобы скорость диффузии растворителя через слой была больше скорости сушки. При быстрой сушке люминофорный слой растрескивается и закрепление люминофора к стеклу делается непрочным. При низкой температуре сушки может наблюдаться стекание люминофора. Люминофорный слой не должен иметь подтеков, которые зависят от чистоты колбы, скорости и температуры воздуха, применяемого при сушке.

Толщина люминофорного покрытия должна быть оптимальной, обеспечивающей достаточно полное поглощение ультрафиолетового излучения разряда и хорошее пропускание видимого излучения от внутренних слоев. Так как коэффициент поглощения видимого излучения у большинства люминофоров незначителен,

потеря светового потока в основном обусловлена рассеянием. Рассеяние света зависит от размеров частиц. Оно тем больше, чем меньше их размер. Поэтому толщина покрытия зависит от гранулометрического состава люминофора. С уменьшением размеров частиц люминофора оптимальная толщина покрытия уменьшается. При оптимальной толщине люминофорного покрытия световой поток лампы максимальный. В процессе нанесения толщина слоя контролируется по удельной нагрузке люминофора ($\text{мг}/\text{см}^2$) или по светопропусканию.

После сушки слоя связующее вещество должно быть полностью удалено в процессе высокотемпературного отжига. При неполном удалении связующего слой люминофора желтеет. Прочность крепления слоя определяется по величине адгезии люминофора к стеклу. При плохой адгезии может наблюдаться отслаивание участков люминофорного слоя.

Органорастворимые связующие вещества и крепители. Связующие вещества и крепители являются основными компонентами суспензии, ответственными за формирование надежного адгезионного контакта люминофора со стеклянной подложкой. От их состава и структуры зависят многие характеристики люминофорных покрытий, определяющие величину и стабильность светового потока газоразрядных ламп. Выполнение этих требований обеспечивается введением в суспензию высокомолекулярного полимера.

При добавлении высокомолекулярного полимера в растворитель вязкость раствора быстро повышается с увеличением концентрации. Это позволяет уже при частичном удалении растворителя во время сушки фиксировать люминофорный слой на стенках колбы. Указанный эффект повышения вязкости тем больше, чем выше молекулярный вес полимера. Кроме того, на полимер накладывается требование полной и быстрой деструкции.

В качестве органического высокомолекулярного полимера могут использоваться эфиры целлюлозы и прежде всего нитроцеллюлозы наиболее высокой степени полимеризации, которые еще полностью растворяются в растворителе. В качестве растворителя обычно применяют бутилацетат.

Для нанесения люминофора используется нитроцеллюлоза с содержанием азота около 13%. Высокое содержание азота указывает на легкость удаления нитроцеллюлозы из слоя люминофора. При содержании азота менее 11% продукт становится растворимым

в этиловом спирте. Поэтому для удаления фракции, способной замедлить деструкцию нитроцеллюлозы в слое, поступающий для применения высокомолекулярный полимер промывают спиртом.

Поскольку выгодно использовать люминофорный слой с минимальным количеством связующего, то обычно применяют связующие с вязкостью 5–15 сП. Так, для приготовления связующего 100 г нитроклетчатки растворяют в 2,5 л бутилацетата, для получения нужной вязкости суспензию разбавляют бутилацетатом. В люминофорной суспензии связующее и люминофор смешивают в соотношении 1 : 1 по весу и производят размол в течение времени, необходимого для получения нужного гранулометрического состава частиц ГФ. Оптимальную удельную нагрузку люминофорного покрытия подбирают путем изготовления партии ламп с различной толщиной слоя и измеряют их световую отдачу. Оптимальной толщине слоя будет соответствовать максимальная световая отдача ламп. На практике толщину люминофорного покрытия контролируют по светопропусканию слоя.

После сушки слоя нитроцеллюлозу удаляют высокотемпературной обработкой в окислительной атмосфере. Поскольку в нитроцеллюлозе имеется значительное количество кислорода, связанного в нитрогруппах и легко вступающего во взаимодействие с атомами углерода и водорода, при быстром нагреве происходит реакция взрывного характера и большая часть связующего превращается в газообразные продукты H_2O , N_2 , NO , CO и CO_2 , которые быстро удаляются. Незначительная по весу часть связующего в виде углерода с адсорбированными газами остается после взрыва и должна быть удалена окислением.

Температура зависит от состава стекла и конструкции печи и обычно поддерживается в пределах 500–550°C. Если в люминофорном слое после выжигания остается много углерода, то такие колбы легко заметить по желтоватой окраске слоя и отбраковать. Хуже, если в слое остается настолько малая часть связующего, что ее нельзя обнаружить визуально. В таких случаях действие адсорбированных на углеродистом остатке газов H_2O , CO и углеродов в дальнейшем проявляется в понижении начальной световой отдачи люминесцентных ламп и в нестабильности их при эксплуатации.

После термической деструкции связующего вещества из люминофорного покрытия величина адгезии системы люминофор – стекло уменьшается во много раз. Для большинства люминофоров она оказывается недостаточной для сохранения качественного

люминофорного покрытия. В связи с этим в люминофорную суспензию добавляются не люминесцирующие неорганические вещества (крепители), которые повышают адгезию системы. Так, в люминофорную суспензию с применением нитроклетчатки вводится в качестве крепителя 0,1% фосфорного ангидрида (P_2O_5). Трудности полного удаления нитроцеллюлозного связующего из люминофорного слоя привели к появлению ряда конкурирующих методов изготовления люминофорной суспензии. Особенно заметно эти трудности сказались при переходе от ГФЛ типа Л-34 с размером частиц до 40 мкм и более к люминофорам типа ЛГ-1 и Л-3500 с кристаллами от 4 до 20 мкм. Такой гранулометрический состав не требует длительного размола люминофорной суспензии. Маловязкий нитролак не может создать достаточно прочную пленку, удерживающую на стекле крупные частицы люминофора, а при использовании высоковязкого нитролака возникают трудности на операции выжигания. Кроме того, учитывая взрывоопасность нитроклетчатки, она является неблагоприятным веществом с точки зрения техники безопасности.

Исследована возможность применения в качестве связующего полимерной смолы БМК-5, основу которой составляет полибутилметакрилат. Молекулярный вес БМК-5 примерно равен 150 000, температура разложения 215°C . В качестве растворителя использовали бутилацетат, в котором полимер растворяется полностью. Наилучшая вязкость лака, которая обеспечивает создание очень прочной пленки, позволяющей удерживать на стекле крупные частицы ГФЛ, составляет 5 сП при концентрации БМК-5 в лаке 3–4%.

Применение лака БМК-5 из-за лучшей смачиваемости люминофора дает возможность при загрузке шаровых мельниц сократить количество загружаемого лака на единицу объема люминофора. В случае использования БМК-5 это соотношение составляет 1 : 0,4, при этом обеспечивается полная смачиваемость люминофора, и размол проходит в нормальных условиях. Концентрация БМК-5 в суспензии после ее разбавления равна 1,0–1,5%. При введении в качестве связующего полимерной смолы БМК-5 стабильность светового потока люминесцентных ламп с ГФЛ возрастает по сравнению с лампами, в которых применялась нитроклетчатка. Большая плотность слоя может быть связана с уменьшением влияния различных факторов, снижающих яркость люминофора в процессе горения (например, фотолитического воздействия ультрафиолета на люминофор и сорбции ртути на люминофорном

слое). Однако, несмотря на существенное увеличение адгезии, при изготовлении ламп в заводских условиях с использованием БМК-5 наблюдался такой вид брака, как осыпание люминофорного слоя. Предложен способ укрепления слоя путем введения в люминофорную суспензию в качестве крепителя тетрафосфата бария $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$.

Эффективность формирования равномерного люминофорного покрытия люминесцентных ламп и стабильность суспензий зависят от правильности выбора фаз системы люминофор – связующее. При сравнении эмульсионной и суспензионной смолы БМК-5 вторая формирует более качественное равномерное люминофорное покрытие. Это объясняется тем, что, имея меньший молекулярный вес, суспензионная смола БМК-5 при взаимодействии с люминофором дает более стабильную суспензию. Повышение стабильности происходит за счет уменьшения работы когезии более коротких цепей полимера. Кроме того, суспензионная смола БМК-5 в своем составе практически не содержит примесей тяжелых металлов, которые после операции выжигания остаются в люминофорном покрытии и, естественно, снижают его эффективность. Использование суспензионной смолы БМК-5 заметно ускоряет процесс термического разложения и десорбции полимера с поверхности люминофора. Существует пропорциональная зависимость между количеством адсорбированного полимера и его молекулярным весом. Чем меньше молекулярный вес полимера, тем меньше его адсорбируется на поверхности люминофора и тем полнее он удаляется при заданном режиме выжигания.

Приготовление люминофорной суспензии осуществляется с помощью лака суспензионной смолы БМК-5 вязкостью 10 сП (0,01 Па · с). Густой лак готовят растворением 500 г БМК-5 в 3 л бутилацетата, а затем доводят до нужной вязкости. Объемно-весовое соотношение лака и люминофоров типа ЛГ-1-2 и Л-3500 III равно 1 : 2. Количество тетрафосфата бария уменьшено до 1% по отношению к весу люминофора, а время размола составляет около 1 ч. При этом тетрафосфат бария с бутилацетатом предварительно размалывают в шаровой мельнице в течение 20–30 ч. Ориентировочный удельный вес суспензии для ламп типа ЛБ – 1,52 г/см³. Такая суспензия дает равномерное люминофорное покрытие с оптимальной удельной нагрузкой ($5,0 \pm 0,5$) мг/см². Выжигание связующего производят в печи при температуре 500–550°C с подачей подогретого воздуха на протяжении 2 мин.

Интересные результаты получены при использовании в кольцевых лампах неорганических добавок, которые разлагаются при температурной обработке слоя. Установлено, что хорошим крепителем люминофора является $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. В отличие от неразлагающихся добавок он вводится не в люминофорную суспензию, а непосредственно в слой люминофора, который наносится на трубки-колбы с помощью лака БМК-5. Введение $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ осуществляется путем обработки слоя люминофора 1%-ным водным раствором, из которого выжжена смола БМК-5. После сушки слоя трубки подвергаются повторному отжигу, в результате которого наблюдается термическое разложение фосфорнокислого аммония. Эта реакция проходит через ряд промежуточных стадий. При температуре 565°C фосфорнокислый ангидрид P_2O_5 плавится и взаимодействует со стеклом, образуя очень устойчивое соединение – фосфид кремния SiP . Таким образом, в результате дополнительной термообработки между частицами люминофора образуется пленка P_2O_5 , а между стеклом и слоем люминофора – пленка SiP . Предлагаемый метод в 7–8 раз повышает величину адгезии люминофора со стеклом; это позволяет практически ликвидировать осыпание люминофора на операции загибки трубок в кольцо при серийном производстве кольцевых люминесцентных ламп.

Преимущество пленки P_2O_5 в том, что ее присутствие в слое люминофора не снижает стабильности светового потока кольцевой лампы. По-видимому, пленка из P_2O_5 устойчива к действию жесткой ультрафиолетовой радиации ртутного разряда.

Нанесение люминофорных покрытий в люминесцентных лампах сложной конфигурации осуществляется с добавкой таких крепителей, как смесь оксидов $0,3\text{CaO} \cdot 0,7\text{BaO} \cdot 1,5\text{V}_2\text{O}_3$, смесь дифосфатов и боратов Ва и Са в количестве 1–3% от веса люминофора. В люминофорных покрытиях для ламп типа ДРЛ применяются в качестве крепителя 3,0–3,6%-ный раствор борной кислоты H_3BO_3 или борного ангидрида V_2O_3 в этиловом спирте в количестве 0,4% от веса люминофора.

Однако люминофорные суспензии на основе лаков с органическими растворителями имеют ряд недостатков:

- 1) люминофорный слой неплотно упакован;
- 2) для получения максимальной световой отдачи люминесцентных ламп в этом случае приходится наносить более толстый слой, что приводит к увеличению расхода люминофора и затрудняет его технологическую обработку;

3) люминесцентные лампы с неплотно упакованным слоем нестабильны по световому потоку (ускоряется радиационное разрушение люминофора, повышается способность к адсорбции ртути, газов и т. д.). Отмеченные недостатки можно устранить при нанесении слоя люминофора с помощью лака, не содержащего органических растворителей.

Результаты исследований показывают, что суспензии на основе поливинилового спирта и оксиэтилцеллюлозы обладают свойством образовывать более устойчивые пены по сравнению с суспензией сополимера винилбутилового эфира и малеинового ангидрида. Наиболее приемлемой оказывается суспензия люминофора, где гасителем пены является ацетон. Он смешивается с водой в любом соотношении и является одновременно растворителем и пеногасителем. Проведенные результаты исследований были использованы для разработки технологии нанесения люминофорных покрытий на основе водорастворимых полимеров.

В промышленной технологии приготовления люминофорной суспензии на основе поливинилового спирта (ПВС) применительно к наиболее массовому типу ламп ЛБ-40 с использованием люминофора марки ЛГ-1-2 в качестве крепителей применялись 2%-ные водные суспензии аэросила SiO_2 и растворы такой же концентрации оксинитрата алюминия, что позволило значительно повысить адгезию системы люминофор – стекло. Лак готовился в химическом реакторе при температуре 90–95°C с предварительным процессом набухания ПВС в течение 20–24 ч. Оптимальные параметры люминофорной суспензии установлены следующие: вязкость – 15–18 сП (по ВЗ-4); удельный вес – 1,39–1,42 г/см³. Недостатком суспензии на основе водного раствора ПВС является повышенное пенообразование в процессе нанесения на трубки-колбы. Чем интенсивнее образуется пена, тем хуже качество люминофорного покрытия из-за неравномерности распределения частиц люминофора по подложке. Влияние пенообразования сведено до минимума путем подбора оптимальных режимов подачи и продвижения столба суспензии в трубке-колбе. Температура сушки люминофорного покрытия поддерживалась в пределах 110–120°C. Процесс термической деструкции связующего осуществлялся при температуре 500–550°C на протяжении 2,5–3,0 мин.

В процессе исследований и разработки технологии формирования люминофорных покрытий на основе водорастворимых связующих наряду с поиском способов уменьшения процесса

пенообразования сформулированы основные требования к антивспенивателям: при минимальной концентрации их в растворе эффективно разрушать пену, не ухудшать параметры люминофорного покрытия и характеристики ламп.

Известны различные способы как предотвращения нежелательного пенообразования, так и разрушения пены. Применяются в основном два вида способов: механический и химический. В целях повышения эффективности предупреждения пенообразования указанные способы могут использоваться одновременно. В качестве антивспенивателей из числа промышленных лучше всего вводить трибутилортофосфат и изопропиловый спирт.

Защитные пленочные покрытия. Существует предположение о том, что потери яркости свечения люминофора ГФК, активированного сурьмой и марганцем, типа ЛГ-1 на операции выжигания связующего из люминофорного слоя, нанесенного на стеклянную поверхность, связаны с выделением из стекла в слой люминофора компонентов, входящих в состав стекла. Понижение яркости свечения люминофора за счет выделения компонентов стекла в слой люминофора зависит от химического состава стекла. В то время как минимальные потери яркости этого люминофора для стекла БД-1 составляют 5–7%, для кварцевого стекла этих потерь вообще не наблюдается, а для стекла ЗС-5К они составляют 1,0–1,5%. Показано, что существует связь между степенью диффузии ионов натрия в стекле во время его прогрева и диаметром трубки-колбы. Наименьшие потери яркости свечения наблюдаются при использовании трубок наибольшего диаметра. Так, яркость свечения люминофора с трубкой диаметром 54 мм составила 95%, а трубки диаметром 25 мм – 88% от яркости исходного люминофора. При прогреве стекла ионы натрия диффундируют к внутренней поверхности и далее в люминофорный слой. Количество диффундирующих в слой люминофора ионов натрия не зависит от качества люминофора, а связано лишь со временем и температурой трубки, покрытой люминофором. Однако уменьшение яркости свечения за счет взаимодействия со стеклом наблюдается только у ГФЛ, активированных марганцем. Это позволяет предположить, что причиной потерь яркости свечения является окислительное превращение марганца при термообработке с последующим взаимодействием с натрием. Поскольку окисление марганца не сопровождается изменением спектрального состава излучения люминофора, можно предположить, что со стеклом взаимодействует

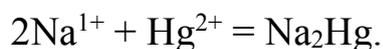
марганец, не входящий в центры свечения. Показано, что повышение концентрации марганца в ГФЛ приводит к увеличению потери яркости свечения при термообработке люминофорного слоя на стекле. Установлено, что разные партии ГФЛ одного и того же типа взаимодействуют со стеклом по-разному. Характер взаимодействия люминофоров со стеклом зависит от кислотности люминофоров.

Более щелочные люминофоры ($pH > 6,1$) имеют больший спад яркости свечения на операции выжигания связующего. Видимо, чем выше кислотность люминофоров, тем больше они могут поглотить диффундирующих ионов натрия без потери яркости. Предложено ввести жесткие нормативы на степень кислотности люминофоров и производить проверку pH водной вытяжки для каждой партии синтезированных люминофоров. В тех случаях, когда значение pH ниже определенной нормы, рекомендуется ввести дополнительное прокаливание. Взаимодействие люминофора с щелочными металлами, входящими в состав электровакуумных стекол, можно устранить следующими путями:

– синтезировать люминофоры, не вступающие в химическое взаимодействие с компонентами стекла;

– использовать специальные стекла, миграция щелочных металлов в которых сведена до минимума;

– защитить люминофорный слой от воздействия стекла путем создания защитных пленок. Ионы натрия диффундируют в люминофорное покрытие не только на операции терморазложения связующего вещества, но и во время работы люминесцентной лампы. Кроме взаимодействия с люминофором, катионы натрия также вступают в реакцию со ртутью. В условиях газового разряда эта реакция ускоряется, так как ртуть находится в ионизированном состоянии:



Образующаяся амальгама является «серым фильтром», ослабляющим светоотдачу люминесцентных ламп. В связи с этим защита люминофорного покрытия и стеклянной подложки приобретает важное значение.

Для создания защитных пленок использовался тетраэтоксисилан (ТЭОС). На трубки из стекла марки С 90-1 наносился спиртоводный раствор ТЭОС с концентрацией 2%. Пленку можно формировать путем предварительного отжига трубок-колб (до операции

нанесения люминофорного покрытия) при температуре 300–550°С в течение 3–5 мин или на операции термического удаления связующего вещества. Во втором случае люминофорное покрытие наносится на кремнийорганическую пленку после протекания реакции гидролиза при комнатной температуре.

6.3. Люминофоры для люминесцентных ламп различной цветности

Доля световой энергии, вырабатываемой газоразрядными источниками света общего назначения, возросла с 0,65% в 1958 г. до 17,5% в 1968 г. и 58,5% в 1978 г. К 2005 г. доля люминесцентного освещения достигла 75% всей электроэнергии, расходуемой на освещение. Одной из основных проблем, стоявших перед научно-исследовательскими институтами и заводами электроламповой промышленности, было создание и освоение люминесцентных ламп с высокой световой отдачей. Эта проблема включала в себя как получение люминофоров повышенного качества, так и усовершенствование конструкции и технологии изготовления люминесцентных ламп.

В проведенном комплексе работ можно выделить следующие основные направления, на которых были сосредоточены усилия разработчиков:

- 1) совершенствование технологии изготовления и улучшение параметров люминофоров;
- 2) разработка технологии приготовления люминофорной суспензии, нанесение слоя и удаление связующих веществ;
- 3) разработка конструкции и совершенствование технологии изготовления катодов;
- 4) исследование и выбор режимов вакуумной обработки и наполнения ламп.

Разработка новых люминофоров для высокоэффективных люминесцентных ламп проводилась Государственным институтом прикладной химии (ГИПХ, Санкт-Петербург) и Всесоюзным научно-исследовательским институтом люминофоров (ВНИИЛ, Ставрополь). Благодаря высокой эффективности преобразования энергии ртутного разряда в видимый свет наибольшее распространение получили ГФК, активированные сурьмой и марганцем, которые применяются в люминесцентных лампах, предназначенных для

общего освещения. ГФК обеспечивает выпуск ламп различной мощности с цветовой температурой 2800–6500 К и высокие значения световой отдачи. При разработке усовершенствованного ГФК внимание было обращено не только на повышение яркости свечения и уменьшение содержания частиц с размером выше 14 мкм, но и на технологические и эксплуатационные параметры люминофоров.

Люминофоры для ламп белой цветности разработаны ГИПХ (Л-34, ЛГ-1, ЛГ-1 К, ЛГ-10, ЛГ-1-2, ЛГ-1-3) и ВНИИЛ (Л-3500, Л-3500 III, ФЛ-580-3500-1, ФЛ-580-3500-2).

Большой объем работ, выполненных за 30 лет по исследованию центров свечения, химических процессов при формировании ГФЛ, по влиянию излучения и газовой среды на радиационную и эксплуатационную стойкость люминофора, позволил повысить световую отдачу практически в 2 раза и достигнуть значения 80–83 лм/Вт для люминесцентных ламп белой цветности. Основными направлениями оптимизации ГФЛ было повышение их стабильности, эксплуатационной стойкости, срока службы.

В процессе усовершенствования ГФЛ улучшались его характеристики. Так, величина квантового выхода возросла с 0,83 до 0,95. Коэффициент отражения резонансной линии ртути с длиной волны 254 нм колеблется в широких пределах – от 13 до 23%. По сравнению с люминофором типа Л-34 максимум излучения марганцевой полосы сдвинут в зеленую область спектра. Так, для люминофора марки ФЛ-580-3500-1 согласно ГОСТ 25659–83 этот максимум соответствует длине волны (581 ± 2) нм, а отношение интенсивностей излучения сурьмяного и марганцевого максимумов составляет $(22 \pm 3)\%$.

Важными параметрами являются термическая стабильность и фотостабильность, так как они определяют эффективность люминофорных покрытий в люминесцентных лампах. При температуре 500°C, при которой идут основные технологические операции (удаление связующего, термообработка люминофорного покрытия в вакууме), термостабильность люминофора марки ФЛ-580-3500-1 возросла с 10 до 1% (спад яркости), а для отдельных партий спада яркости свечения при нагревании на воздухе до 500°C не наблюдается вовсе. Для этого же люминофора спад яркости свечения при облучении коротким ультрафиолетовым излучением с длинами волн 185 и 254 нм в течение 2 ч уменьшился с 13,0 до 2,3–5,7%, т. е. в 2–5 раз.

По гранулометрическому составу люминофор стал более мелкий. Так, для люминофора ФЛ-580-3500-1 содержание крупных частиц с диаметром более 14 мкм уменьшено в 2–3 раза и составляет 10–15%. Это позволило значительно сократить время размола люминофорной суспензии, а для отдельных партий заменить разمول перемешиванием.

При разработке технологии нанесения и обработке люминофорного слоя основным критерием оптимальности выбранных технологических режимов были минимальные потери яркости свечения ГФЛ. В приготовлении суспензии и нанесении слоя люминофора использовалась смола БМК-5 как наиболее оптимальный адгезив. Дополнительно для повышения адгезии применялась добавка тетрафосфата бария (1–2%). Благоприятный гранулометрический состав усовершенствованного ГФК позволял снизить время размола до 2 ч. Оптимальная удельная нагрузка слоя составила 4,5–5,5 мг/см². Для полного удаления связующего вещества при повышенной толщине люминофорного слоя рекомендован поддув горячего воздуха при давлении 0,7–0,8 атм и температуре 300°C. Для уменьшения воздействия натрия на внутреннюю стеклянную поверхность трубки-колбы предложено наносить защитную пленку на основе нитрата кальция-алюминия. Характерная особенность технологического процесса изготовления ламп с защитной пленкой заключается в том, что она наносится на внутреннюю поверхность трубки непосредственно перед нанесением люминофорного покрытия и отжигается одновременно с терморазложением связующего.

Кроме усовершенствования люминофора и люминофорного покрытия шел процесс улучшения конструкции и технологии изготовления самих люминесцентных ламп.

Эксплуатационные параметры ламп улучшены благодаря применению в них следующих усовершенствований:

- укороченных ножек с изолированной поддержкой для монтажа на ней стального эллипсоидного экрана, предназначенного для уменьшения почернений приэлектродных участков люминесцентных ламп и повышения стабильности светового потока;

- смеси инертных газов (90% Ar – 10% Ne) для наполнения ламп при суммарном давлении 266,6–333,3 Па;

- ртути повышенной очистки;

- штенгеля увеличенного диаметра.

На рис. 6.12 приведена динамика роста номинальной световой отдачи люминесцентных ламп типа ЛБ-40, свидетельствующая

о том, что она увеличилась к 1982 г. до 80 лм/Вт, а срок службы данных типов ламп составил 15 000 ч (рис. 6.13).

Выпуск люминесцентных ламп цветности «тепло-белая» (ЛТБ) продолжительное время ограничивался из-за низких световых параметров (световая отдача 60–65 лм/Вт).

Излучение ламп типа ЛТБ соответствует по цветности излучению абсолютно черного тела при температуре 2800 К. В нем преобладают оранжевые, красные тона, и их свет имеет более теплый оттенок.

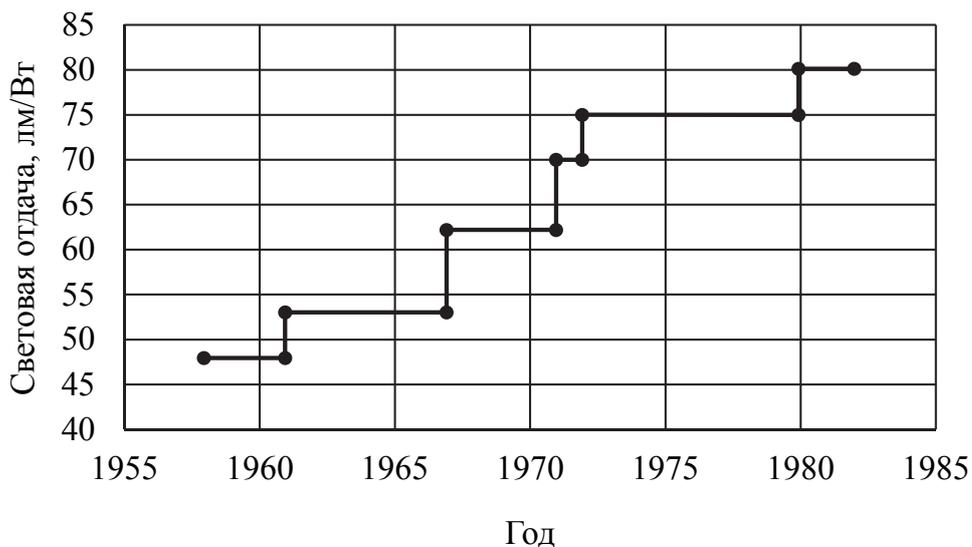


Рис. 6.12. Динамика роста номинальной световой отдачи люминесцентных ламп типа ЛБ-40 [9]

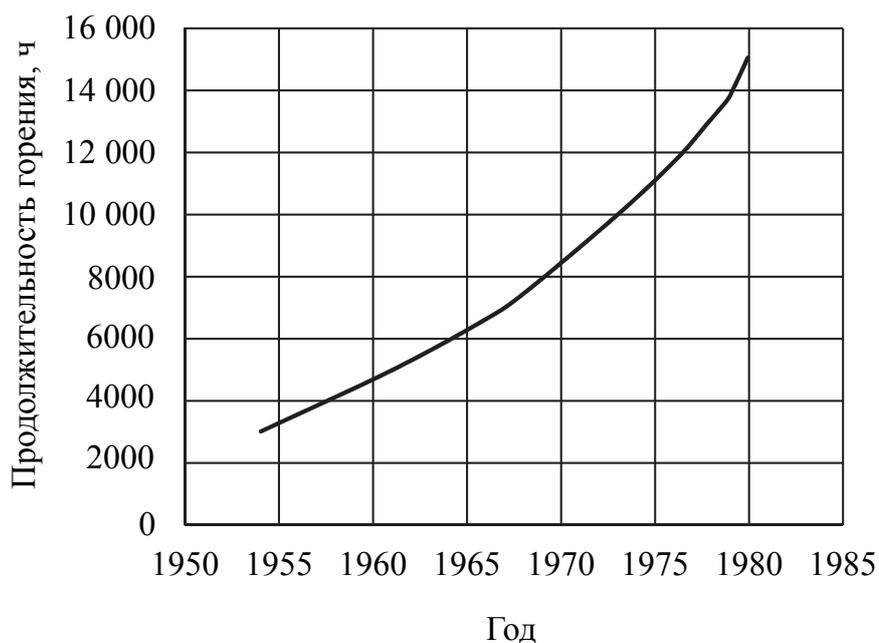


Рис. 6.13. Динамика роста продолжительности работы люминесцентных ламп типа ЛБ-40 [9]

Лампами тепло-белой цветности можно освещать различные помещения, в которых необходимо создать обстановку тепла без учета требований правильной передачи цвета освещаемых предметов.

К 1980 г. были разработаны стабильные люминесцентные лампы типа ЛТБ-40. Их эффективность повысилась благодаря совершенствованию конструкции и технологии, а также применению новых, более совершенных люминофоров. Люминофор марки ФЛ-580-2800-1, разработанный ВНИИЛ, отличается от ЛГ-5 повышенной яркостью свечения и улучшенным гранулометрическим составом, более высокой термостабильностью и радиационной стойкостью.

Для разработки люминесцентных ламп в колбе диаметром 26 мм в экологическом исполнении типа ЛТБ 36-Э ВНИИЛ были проведены исследования по оптимизации концентрации активаторов и галогенов в ГФЛ, по повышению его радиационной стойкости и стабильности светового потока в лампах. Химический анализ концентрации активаторов в люминофоре ФЛ-580-2800-2 показал, что содержание трехвалентной сурьмы составляет 0,59–0,83% и мало отличается от содержания общей сурьмы, содержание марганца колеблется от 1,78 до 1,99%. Установлено, что форма поликристаллов люминофора преимущественно пластинчатая и овальная с налипшими мелкими кристаллами примесных частиц.

Световой поток и световая отдача ламп тепло-белой цветности приближены к аналогичным значениям для ламп белой цветности. Поэтому возможен их выпуск взамен части ламп белой цветности без проигрыша в световом потоке с целью более полного удовлетворения потребительского спроса.

Выпуск люминесцентных ламп холодно-белой цветности (ЛХБ), также как ламп типа ЛТБ, ограничивался из-за низких световых параметров (световая отдача 60–65 лм/Вт).

Излучение ламп типа ЛХБ соответствует по цветности излучению абсолютно черного тела при температуре 4500 К и имеет голубой и холодный оттенок. Ими можно освещать различные помещения, в которых необходимо создать обстановку прохлады без учета требований правильной передачи цвета освещаемых предметов.

К 1975 г. был разработан ГФЛ марки ЛГ-6, на основе которого оказалось возможным разработать технологию серийного

производства люминесцентных ламп типа ЛХБ-40 со световой отдачей 75 лм/Вт и сроком службы 12 000 ч. Люминофор марки ФЛ-580-4500-1, разработанный ВНИИЛ, отличается от ЛГ-6 повышенной яркостью свечения и улучшенным гранулометрическим составом, высокой термо- и фотостабильностью. Максимум в спектре излучения люминофора ФЛ-580-4500-1 находится в области 580 нм, а отношение интенсивностей излучения сурьмяного и марганцевого центров составляет 40%.

Термостабильность при отжиге на воздухе при температуре 500°С и спад относительной яркости свечения при облучении коротким ультрафиолетовым излучением в течение 2 ч в основном составляют 1–3%. По гранулометрическому составу люминофор также более мелкий; так, содержание частиц диаметром ≥ 14 мкм не превышает 15%.

Световой поток люминесцентных ламп типа ЛХБ-40 возрос до 3000 лм, световая отдача составила 75 лм/Вт, спад светового потока к 6000 ч горения не превышает 15%. Продолжительность горения увеличилась с 12 000 до 15 000 ч. По координатам цветности эти лампы соответствуют следующим значениям: $x = 0,372$ и $y = 0,375$.

6.4. Люминофоры для цветных люминесцентных ламп и ламп с улучшенной цветопередачей

Люминесцентные лампы на основе ГФЛ, активированного сурьмой и марганцем, имеют высокую световую отдачу, но недостаточно правильно передают цветность освещаемых объектов. Поэтому цветопередача таких ламп не удовлетворительна. Их не следует применять в тех случаях, когда к цветопередаче предъявляются высокие требования.

Для улучшения цветопередачи ламп используются многокомпонентные смеси люминофоров, излучающих в синей, зеленой и красной областях спектра. При этом необходимо выполнять условия сохранения высокой световой отдачи. При применении в лампах смеси двух или более люминофоров следует выбирать люминофоры с близкими эксплуатационными свойствами.

На рис. 6.14 и 6.15 приведены соответственно спектры возбуждения и излучения люминофоров синего цвета свечения.

К люминофорам, которые излучают в синей области спектра, относятся галофосфаты кальция и стронция, активированные

сурьмой (Л-38), вольфраматы магния и кальция, активированные кадмием или свинцом (Л-29, Л-30), фосфаты бария, активированные титаном (ЛФ-430), хлорфосфаты и алюминаты щелочно-земельных металлов, активированные двухвалентным европием (ФЛ-447, ФЛ-480). На рис. 6.14 видно, что максимумы энергии возбуждения находятся в интервале $\lambda = 180\text{--}380$ нм. Согласно спектрам излучения (рис. 6.15), наиболее узкополосными являются люминофоры ФЛ-447 и Л-47.

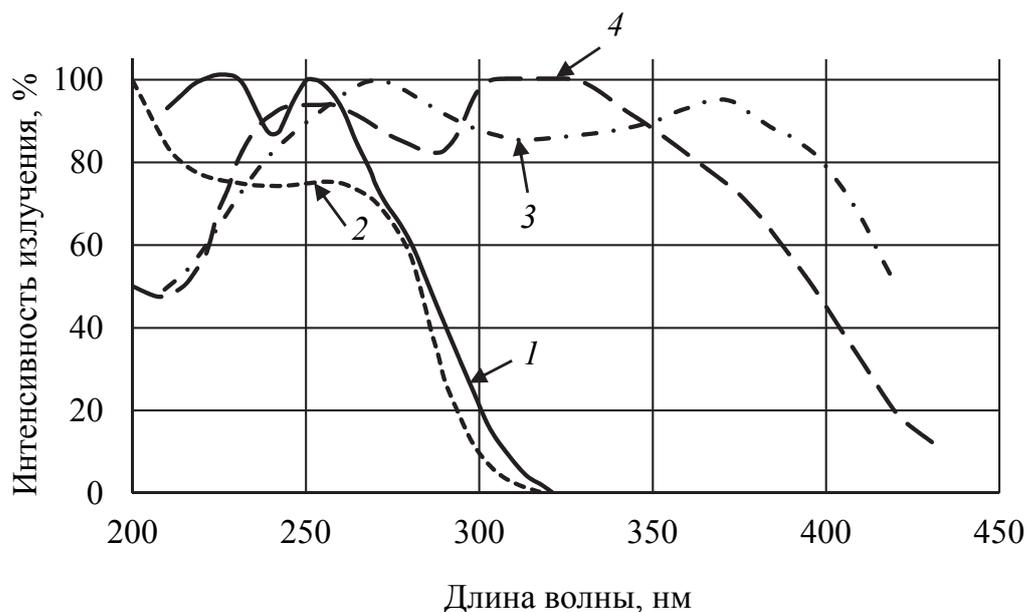


Рис. 6.14. Спектры возбуждения люминофоров в синей области спектра: 1 – ФЛ-500; 2 – ФЛ-490; 3 – ФЛ-447; 4 – Л-47 [9]

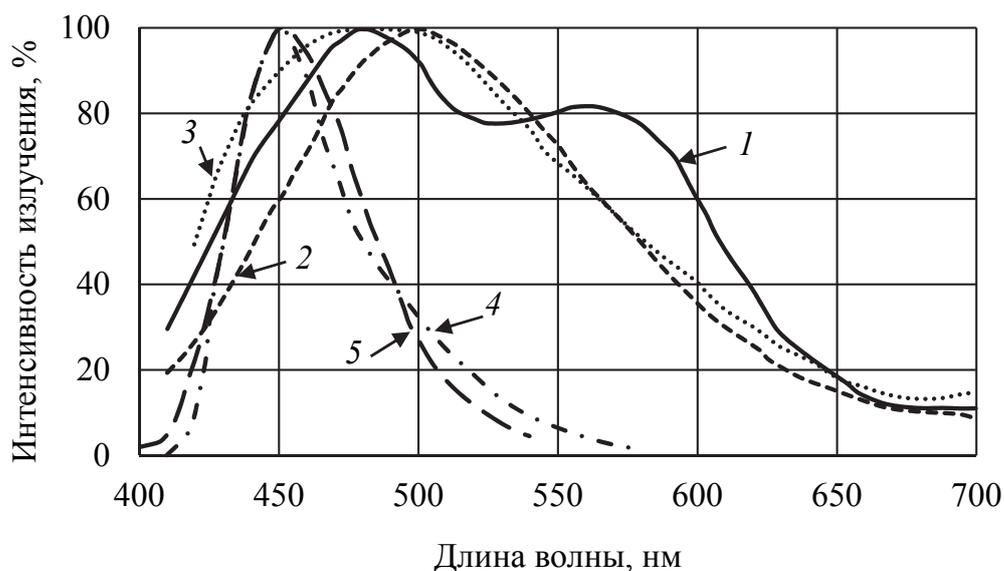


Рис. 6.15. Спектры излучения люминофоров в синей области спектра: 1 – ФЛ-480-130; 2 – ФЛ-500; 3 – ЛФ-490-2; 4 – ФЛ-447; 5 – Л-47 [9]

Среди люминофоров, излучающих в зеленой области спектра, в основном рассматриваются силикаты цинка и магния, активированные марганцем или титаном (К-75, ФЛ-530). К люминофорам, активированным редкоземельными элементами, относятся алюминаты, фосфаты, бораты и силикаты с церием и тербием (Л-48, ФЛ-543, ФЛ-545).

На рис. 6.16 и 6.17 представлены соответственно спектры возбуждения и излучения люминофоров зеленого цвета свечения. Согласно данным спектров, возбуждение люминофоров происходит излучением с $\lambda = 250\text{--}270$ нм, а максимум $\lambda_{\text{изл}} = 530\text{--}550$ нм.

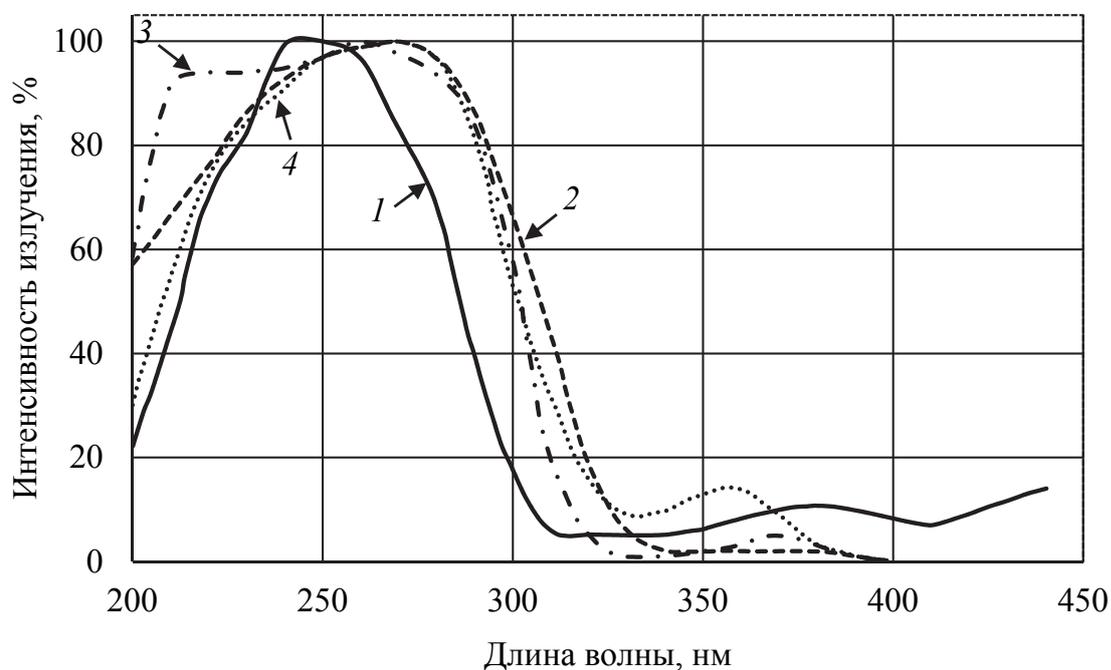


Рис. 6.16. Спектры возбуждения люминофоров, излучающих в зеленой области спектра:
1 – ФЛ-530; 2 – Л-48; 3 – ФЛ-543-1; 4 – ФЛ-545-1 [9]

Одним из первых люминофоров, излучающих в красной области спектра, был фторгерманат магния, активированный марганцем. Однако в силу токсичности он снят с производства. Из люминофоров, излучающих в красной области спектра, наиболее эффективным оказался оксид иттрия, активированный европием, – $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$. Этот люминофор ранее производился под маркой К-77 для применения в цветном телевидении, а также выпускается под маркой Л-49 или ФЛ-612-1 для использования в люминесцентных лампах низкого давления.

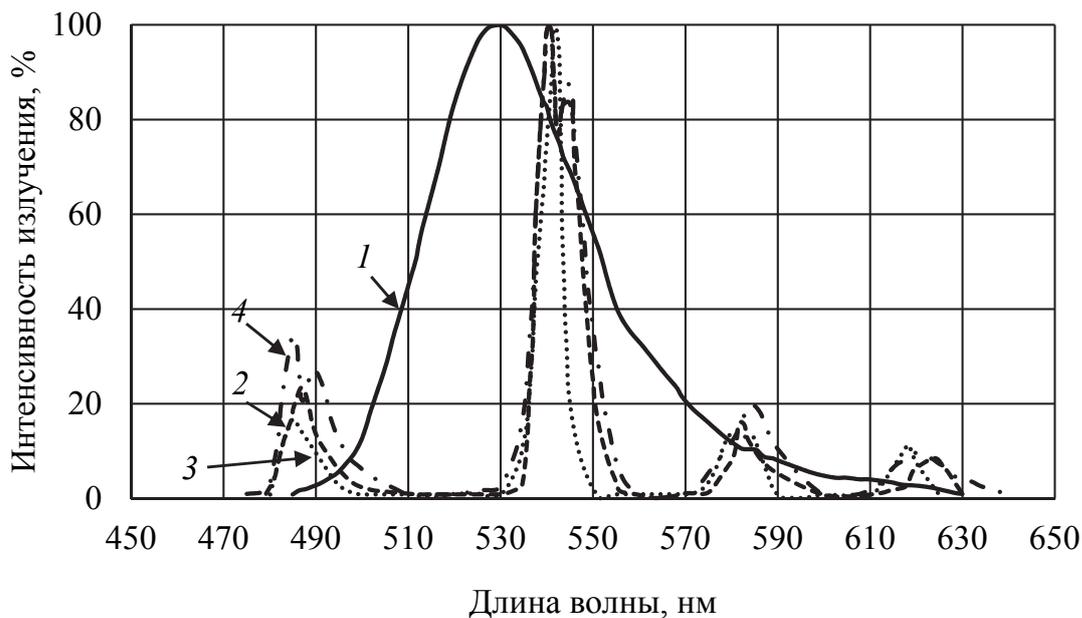


Рис. 6.17. Спектры излучения люминофоров
в зеленой области спектра:
1 – ФЛ-53; 2 – Л-48; 3 – ФЛ-543-1; 4 – ФЛ-545-1 [9]

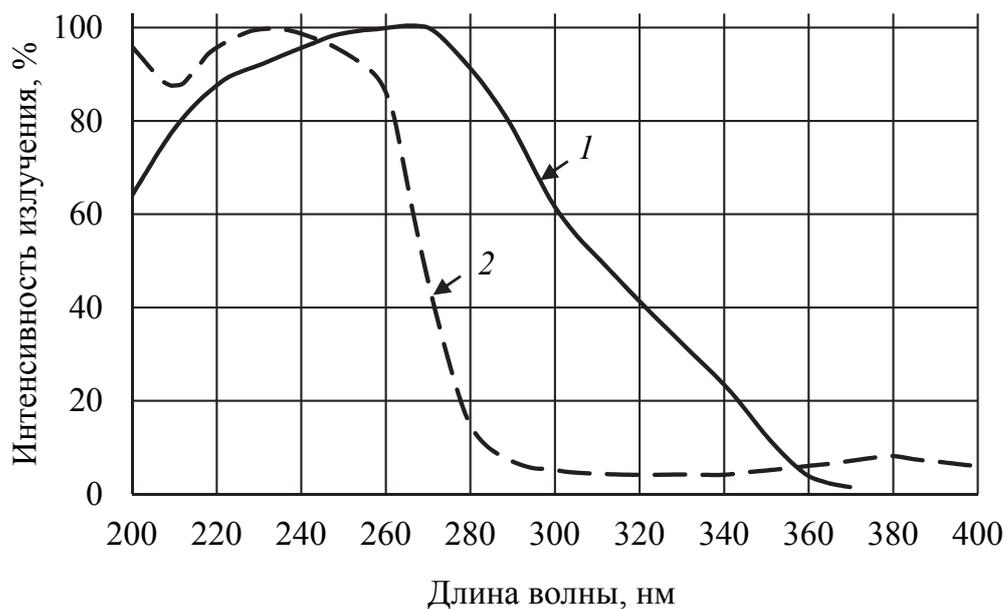


Рис. 6.18. Спектры возбуждения люминофоров,
излучающих в красной области спектра:
1 – ФЛ-630-1; 2 – ФЛ-612-1 [9]

На рис. 6.18 приведены спектры возбуждения, а на рис. 6.19 – спектры излучения люминофора красного цвета свечения.

Электроны на $4f$ -оболочке ионов трехвалентного европия в этих люминофорах надежно экранированы от влияния поля лигандов

заполненной $5s^25p^6$ -оболочкой. В результате спектры люминесценции данного активатора (рис. 6.19) имеют вид узких полос с полушириной порядка 5 нм. В спектре стационарной люминесценции оксида иттрия, активированного европием, при возбуждении линией 254 нм обнаруживаются семь полос, основная из которых имеет максимум 612 нм.

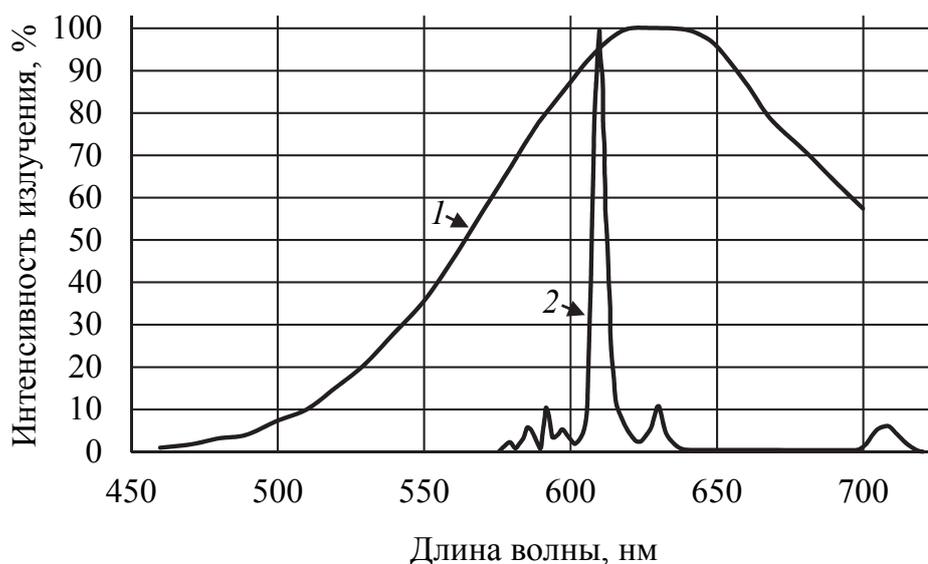


Рис. 6.19. Спектры излучения люминофоров в красной области спектра:
1 – ФЛ-630-1; 2 – ФЛ-612-1 [9]

Предметом большого числа исследований стала разработка ламп с трехкомпонентной смесью люминофоров. Практическое осуществление этого принципа привело к созданию нового поколения люминесцентных источников света. Использованы вновь синтезированные люминофору, активированные редкоземельными элементами, которые излучали в синей, зеленой и красной областях спектра. Это фосфат стронция-бария, активированный европием типа ФЛ-447; фосфат лантана-иттрия, активированный церием и тербием типа ФЛ-543-1, а также оксид иттрия, активированный европием типа ФЛ-612-1. Если нанести координаты цветности ламп с этими люминофорами на цветовой график, то охватываемый ими треугольник включает в себя все типы ламп стандартных цветностей. Это означает, что путем смешения этих трех светосоставов можно получить лампы от тепло-белого до дневного цветов.

Спектр излучения указанной смеси люминофоров приведен на рис. 6.20.

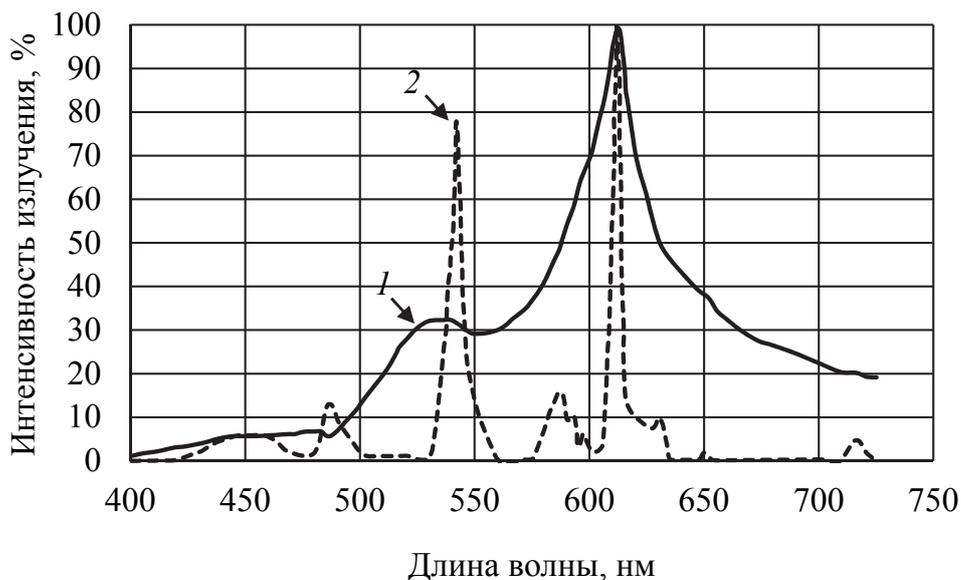


Рис. 6.20. Спектры излучения для смесей люминофоров типа ФЛЦ-620-2750-1 и ФЛЦ-612-2750-1 для люминесцентных ламп с улучшенной цветопередачей цветности «тепло-белая»:
1 – ФЛЦ-620-2750-1; 2 – ФЛЦ-612-2750-1 [9]

Гранулометрический состав ФЛЦ-612-2750-1 позволял при приготовлении люминофорной суспензии заменить размол пере-мешиванием. Оптимальная удельная нагрузка люминофорного покрытия составила 3,5–4,0 мг/см².

Номинальное значение светового потока достигает 500 лм при индексе цветопередачи 85. Спад светового потока за 3000 ч горения не превышает 15%. Координаты цветности соответствуют следующим объективным значениям: $x = 0,460$ и $y = 0,414$.

Появление в 1980 г. нового поколения люминесцентных ламп, так называемых компактных люминесцентных ламп (КЛЛ), существенно повлияло на рост доли люминесцентных ламп в источниках света, применяемых для освещения в быту. Это связано с тем, что новые лампы, в отличие от известных стандартных люминесцентных ламп, объединили в себе преимущества ламп накаливания (небольшие габариты, возможность включения в электрическую сеть через обычный патрон для ламп накаливания, хорошая цветопередача) и люминесцентных ламп (высокие световая отдача и срок службы, в 4–6 раз превышающие аналогичные параметры ламп накаливания).

Созданные компактные люминесцентные лампы включают ряд мощностей от 5 до 40 Вт. Их световые потоки соответствуют аналогичным характеристикам наиболее массово применяемых

в быту ламп накаливания мощностью 25–150 Вт. Благодаря своей высокой эффективности одна компактная люминесцентная лампа за срок службы экономит по сравнению с лампой накаливания от 300 до 450 кВт · ч электроэнергии.

Появлению компактных люминесцентных ламп способствовали разработка и производство новых люминофоров на основе редкоземельных металлов, излучающих свет в виде узких полос в трех диапазонах спектра – синем, зеленом, красном. Узкополосные люминофоры по сравнению с ГФЛ обладают более высокой яркостью и стойкостью к коротковолновому УФ-излучению ртутного разряда. Это позволило перейти в конструкции компактных люминесцентных ламп на разрядные люминесцентные трубки малого (10–17 мм) диаметра, что в свою очередь дало возможность обеспечить компактность разрядных трубок путем многократного их изгибания или соединения полыми перемычками отдельных прямолинейных трубок в многоканальную конфигурацию с единым разрядным каналом.

Большие возможности компактных люминесцентных ламп в освещении как жилых, так и административно-общественных помещений стимулировали их дальнейшее развитие, и в настоящее время их номенклатура насчитывает более 50 наименований. Это лампы с цоколем E27 и встроенным электромагнитным или полупроводниковым пускорегулирующим аппаратом (ПРА). Данные компактные люминесцентные лампы можно применять в существующих осветительных устройствах с лампами накаливания. КЛЛ со специальными штырьковыми цоколями из пластмассы (G23, 024, 201, 207 и др.) могут эксплуатироваться только в специальных светильниках или с переходником-адаптером.

6.5. Люминофоры для газоразрядных ламп высокого давления

Ртутный разряд при высоком давлении сопровождается значительным излучением в видимой области спектра, а излучение в УФ-области спектра, кроме линии 254 нм, содержит интенсивные линии, соответствующие длинам волн 313 и 365 нм. В дуговых ртутных лампах (ДРЛ) УФ-излучение горелки преобразуется люминофорным покрытием на внутренней поверхности внешней колбы в видимое. Однако оно не дает существенного

повышения светоотдачи в данном типе ламп. Роль люминофора сводится к исправлению цветности ламп типа ДРЛ, в основном дополняя спектр излучения в красной области спектра. Доля красной составляющей светового потока в спектре излучения определяется для спектральной области 600–780 нм.

Люминофоры для ламп высокого давления должны обладать следующими свойствами:

- 1) способностью возбуждаться в широкой области УФ-спектра от 254 до 365 нм;
- 2) высоким квантовым выходом при возбуждении в указанной области;
- 3) преимущественным излучением в красной области спектра;
- 4) устойчивостью свечения до 300°C, так как в рабочем режиме лампы люминофор имеет приблизительно эту температуру;
- 5) высокой технологической стабильностью на стадии изготовления ламп.

Число таких люминофоров невелико. Это фторгерманат магния, активированный Mn; арсенат магния, активированный Mn; ортофосфаты кальция-цинка или стронция-магния, активированные Sn, а также ванадат и фосфат-ванадат иттрия, активированные Eu (рис. 6.21 и 6.22).

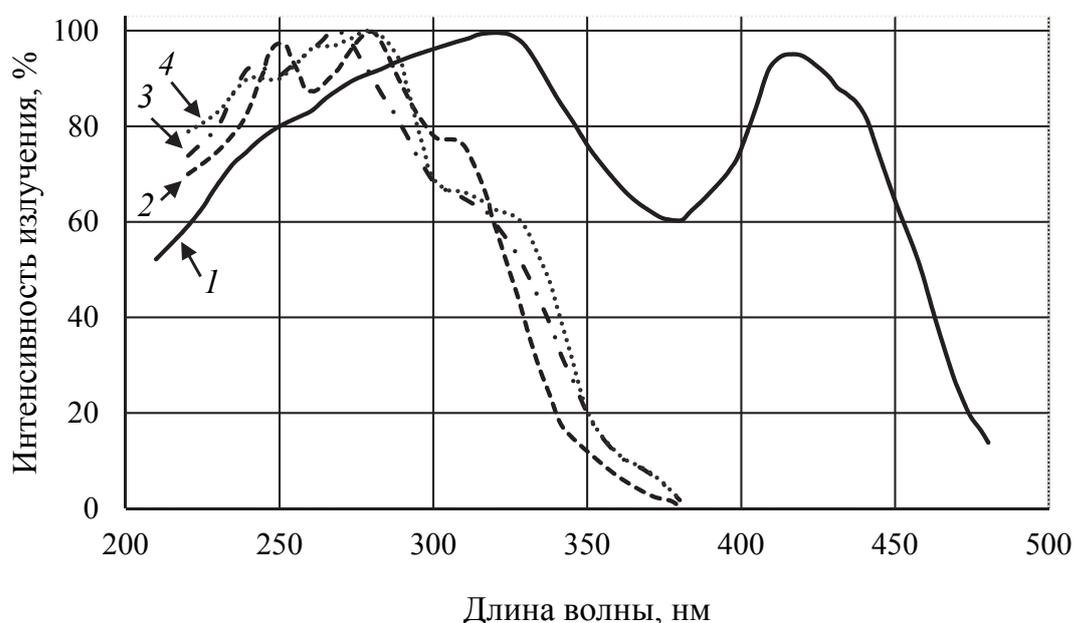


Рис. 6.21. Спектры возбуждения люминофоров для ламп высокого давления:

1 – Л-40 ($\text{MgGeF}_6 : \text{Mn}$); 2 – Л-42Дв ($(\text{Ca,Zn})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}$);
3 – ЛО-3 ($(\text{Ca,Sr})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}$); 4 – ФД-630 ($(\text{Sr,Mg})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}$) [9]

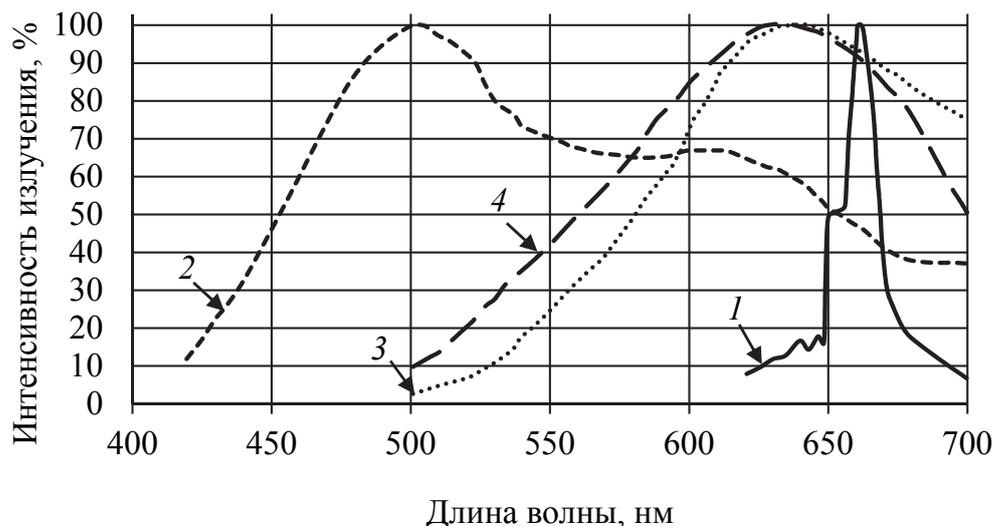


Рис. 6.22. Спектры излучения люминофоров для ламп высокого давления:
 1 – Л-40 ($\text{MgGeF}_6 : \text{Mn}$); 2 – Л-42Дв ($(\text{Ca,Zn})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}$);
 3 – ЛО-3 ($(\text{Ca,Sr})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}$); 4 – ФД-630 ($(\text{Sr,Mg})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}$) [9]

В табл. 6.10 приведены характеристики люминофоров для ламп типа ДРЛ. При разработке нового технологического процесса формирования люминофорных покрытий в производстве ламп высокого давления типа ДРЛ предложена суспензия на основе высокодисперсного диоксида кремния (аэросила А-380) в качестве неорганического связующего. Изучались свойства аэросильных дисперсий от концентрации SiO_2 в воде, рН среды, содержания люминофора и связующего вещества.

Таблица 6.10

Характеристики люминофоров для ламп типа ДРЛ [9]

Тип люминофора	Химическая формула	N	КО, %	Спектр излучения		ТС, %	ФС, %	СЧ, %
				λ , нм	$\lambda / 2$, нм			
Л-40	$\text{Mg}_4\text{GeO}_{5,5}\text{F} : \text{Mn}$	0,9	56	660	16	4	0	70
Л-42Д	$(\text{Ca,Zn})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}$	–	93	495	190	4	0	30
ЛО-3	$(\text{Ca,Sr})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}$	0,9	95	630	150	2	0	–
ФЛД-605	$(\text{Ca,Zn,Mg})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}$	–	–	605	–	–	–	20
ФД-630	$(\text{Mg,Sr})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}$	0,9	70	630	140	–	–	50
К-73	$\text{YVO}_4 : \text{Eu}$	–	85	620	16	0	0	10
Л-46	$\text{YVO}_4 : \text{Eu,Bi}$	–	–	620	8	–	–	–
Л-43	$\text{Y(P,V)O}_4 : \text{Eu,Tb}$	–	86	618	4	0	0	10
Л-50	$\text{Y(P,V)O}_4 : \text{Eu,Tb}$	–	85	618	4	0	0	12
Л-51	$\text{BaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu,Mn}$	–	80	516	25	0	–	–

Примечание. N – квантовый выход; КО – коэффициент отражения; ТС – термостабильность; ФС – фотостабильность; СЧ – содержание частиц размером ≥ 14 мкм.

Вязкость дисперсии аэросила в воде зависит от рН среды и достигает максимального значения в области рН = 5–8.

Концентрация диоксида кремния составляла 3, 5, 7 и 11%, содержание люминофора находилось в пределах 40–63%. При этом люминофорная суспензия не должна терять своих связующих и адгезионных свойств.

Раствор аэросила приготавливается на ультразвуковом диспергаторе в течение 2–3 мин с частотой 22 кГц. К 8400 мл дистиллированной воды добавляется 17 г аэросила и перемешивается на диспергаторе на протяжении 2 мин. В приготовленную суспензию аэросила вводится 165 г люминофора и тщательно перемешивается. Затем добавляется 40 мл 0,75%-ного водного раствора оксинитрата алюминия и после перемешивания вводится еще 6 мл 2%-ного водного раствора оксинитрата алюминия при постоянном перемешивании. Получается стойкий коллоидный раствор. Перемешивание люминофорной суспензии проводится на валковой мельнице или с помощью электромагнитной мешалки.

Введение в люминофорную суспензию до 20% от веса люминофора инертных добавок не приводит к заметному снижению яркости свечения люминофора. Использование в качестве инертных добавок высокодисперсных соединений, образующих в воде коллоидные дисперсии, дает возможность исключить из состава суспензии органическое связующее. Это обстоятельство имеет следующие преимущества:

- сокращение расхода люминофора;
- уменьшение энергозатрат за счет исключения операции выжигания связующего;
- повышение стабильности светового потока ламп за счет исключения загрязнения люминофорного покрытия остатками продуктов разложения органического связующего;
- уменьшение загрязнения окружающей среды.

Кроме того, при покрытии люминофором внутренней поверхности колб ламп ДРЛ применяют метод элетростатического нанесения покрытия. Его преимущества заключаются в следующем:

- 1) отсутствует процесс приготовления суспензии;
- 2) сокращается время нанесения покрытия до 2–3 с;
- 3) отсутствует операция выжигания связующего;
- 4) на 10% сокращается расход порошка;
- 5) улучшается равномерность покрытия.

6.6. Люминофоры, излучающие в ультрафиолетовой области спектра

Источники с ультрафиолетовым (УФ) спектром излучения, основанные на разряде низкого давления в парах ртути и инертного газа, находят все более широкое применение в различных областях народного хозяйства: медицине, банковской сфере, бытовом обслуживании. Как известно, для практического использования весь спектр УФ-излучения разбит на три группы:

- УФ-А (длинные волны) – 315–400 нм;
- УФ-В (средние волны) – 280–315 нм;
- УФ-С (короткие волны) – менее 280 нм.

Каждая из указанных групп УФ-излучения оказывает определенное влияние на различные объекты: фотохимическое (группа А); терапевтическое (группа В); бактерицидное (группа С). В бактерицидных лампах применяется излучение ртутного разряда, в люминесцентных лампах, излучающих в областях А и В, используются специальные люминофоры.

Эритемные лампы применяются в качестве источников УФ-излучения в эффективной области 280–315 нм. Излучение, образующееся в процессе работы эритемных ламп, оказывает пигментирующее и эритемное воздействие на кожу человека (именуемое загаром) с образованием в организме провитамина Д₂. Поэтому данные лампы используются в соляриях и других установках, работающих в местах, где требуется восполнение ультрафиолетовой недостаточности, особенно в осенне-зимний период (районы Крайнего Севера и др.). Кроме того, доказано положительное воздействие излучения от эритемных ламп на повышение продуктивности сельскохозяйственных животных во время зимнего содержания в закрытых помещениях. Образующийся под действием эритемного облучения в коже человека витамин Д₂ улучшает усвояемость пищевого кальция и является необходимым для роста костей. Кроме того, применение этих источников в процессе искусственного производства витамина Д₂ позволяет увеличить его выход на 25–30%.

Наиболее эффективными люминофорами, излучающими в данной области спектра, являются ортофосфаты щелочно-земельных металлов, активированные таллием; силикаты и бораты щелочно-земельных металлов, активированные свинцом, а также алюминаты щелочно-земельных металлов, активированные свинцом или церием.

Для эритемных ламп синтезированы ортофосфатные люминофоры $(Ca,Zn)_3(PO_4)_2 : Tl$ и $(Ca,Mg)_3(PO_4)_2 : Tl$. Интенсивность и спектр излучения люминофора $(Ca,Zn)_3(PO_4)_2 : Tl$ зависят от содержания фосфата цинка в основе люминофора и концентрации Tl. Люминофоры с оптимальной интенсивностью свечения получают при концентрации фосфата цинка 10% и содержании Tl 5%, при этом максимум спектра излучения соответствует 312 нм. Промышленностью люминофор выпускается под маркой Э-1. Замена части $Zn_3(PO_4)_2$ в основе на $Mg_3(PO_4)_2$ (при содержании последнего 8%) позволяет получить люминофор с максимумом излучения при 305 нм. Этот люминофор, известный как Э-2, лучше соответствует требованиям, предъявляемым к эритемному люминофору, так как максимум его излучения ближе к максимуму эритемной чувствительности кожи человека (≈ 300 нм).

При исследовании ряда тройных силикатных систем, содержащих один из окислов щелочно-земельных металлов вместе с MgO или ZnO, активированных Pb, было установлено, что некоторые из них являются хорошими основаниями для люминофоров, излучающих в области 300–400 нм. В частности, для эритемных ламп весьма эффективным оказался люминофор $BaZn_2Si_2O_7 : Pb$. Для его приготовления шихта, состоящая из SiO_2 , $BaCO_3$, ZnO, BaF_2 , PbO, прокаливается в закрытых тиглях при температуре 1100°C около 2 ч. Квантовый выход этого люминофора марки Э-3 при возбуждении линией 254 нм достигал значения 0,75. Максимум в его спектре излучения составляет 305 нм при полуширине спектра 30 нм. Добавление 3–5% MgO (вместо ZnO) приводит к смещению спектра излучения в коротковолновую область, что способствует увеличению эритемного действия. Наиболее эффективным в этой группе оказался люминофор $BaZn_{1,9}Mg_{0,1}Si_2O_7 : Pb$ марки Э-4. Максимум в спектре излучения люминофора Э-4 соответствует длине волны 300 нм (рис. 6.23).

Боратные люминофоры представляют собой обширный класс соединений с излучением как в ближней (370–400 нм), так и более далекой (≈ 300 нм) УФ-области. Интерес к ним вызывается и тем, что именно бораты щелочно-земельных металлов при активации целым рядом элементов, например свинцом или таллием, при фотовозбуждении дают излучение короче 100 нм. Такие люминофоры, имеющие максимумы спектра излучения, близкие к максимуму эритемной области и излучающие в области 270–305 нм, необходимы для целого ряда производств и, в частности, при изготовлении витамина D₂ или D₃.

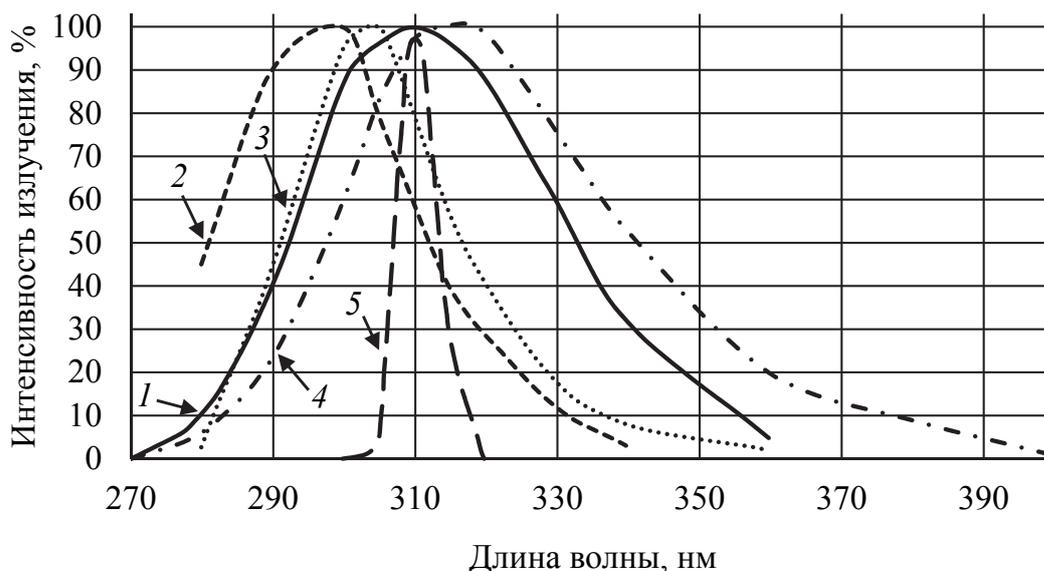


Рис. 6.23. Спектры излучения эритемных люминофоров:
 1 – $(\text{Ca},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Tl}$ (Э-2); 2 – $\text{BaZn}_{1,9}\text{Mg}_{0,1}\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Pb}$ (Э-4);
 3 – $\text{SrO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Pb}$; 4 – $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Mg}_{0,1}\text{Al}_{11,9}\text{O}_{19}$ (ФЛ-315);
 5 – $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Pb}$ [9]

Наиболее перспективными из боратных люминофоров являются кислые бораты стронция. Они имеют коротковолновую полосу излучения с максимумом 290–305 нм и длинноволновую полосу излучения с максимумом около 360 нм. У кислых боратов более интенсивная коротковолновая полоса спектра излучения. Наиболее эффективным составом является $\text{SrO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Pb}$, интенсивность которого в несколько раз больше кальций-цинкфосфата, активированного таллием.

Для приготовления шихты сухим способом тщательно смешивали H_3BO_3 , SrCO_3 и соединение свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Борную кислоту предварительно размалывали с шарами на протяжении 3 ч. Шихту прокаливали при температуре 850°C в течение 1 ч. Оптимальной концентрацией свинца для $\text{SrO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ является $1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ г/г.

Спектр излучения люминофора на основе бората стронция, активированного свинцом, имеет максимум при длине волны 305 нм (кривая 3 на рис. 6.23). Спектры излучения кислых боратов щелочноземельных металлов сдвигаются при введении в состав шихты галогенидов. При прокаливании кислых боратов стронция с NH_4F либо SrF_2 происходит сдвиг спектра излучения в длинноволновую область. При прокаливании шихты с хлористым аммонием либо хлористым стронцием были получены образцы с максимумом полосы излучения 286–288 нм. Активированные свинцом кислые

хлорбораты стронция и кальция являются эффективными ультрафиолетовыми люминофорами. Это связано с образованием соединения $Me_2B_5O_9Cl$ (где $Me - Ca, Sr$), которое при активации свинцом люминесцирует под действием возбуждения с длиной волны 253,7 нм и максимумом спектра люминесценции около 290 нм. При увеличении концентрации свинца в спектрах люминесценции возрастает интенсивность длинноволновой полосы с максимумом в области 400 нм. Для практических целей наибольший интерес представляет коротковолновая полоса, в особенности для ламп, предназначенных для интенсификации фотохимических процессов, например, при синтезе витамина D_2 , поэтому присутствие в спектре люминесценции второй полосы, естественно, снижает эффективность люминофоров.

Синтез люминофоров проводили при температуре от 700 до 950°C спеканием шихты, состоящей из углекислых солей кальция или стронция, борной кислоты, оксида свинца, хлористого аммония или хлорида щелочно-земельного металла, взятых в определенном соотношении. Уменьшение концентрации свинца так же, как и увеличение температуры синтеза люминофора, приводит к сдвигу максимума коротковолновой полосы в сторону меньших длин волн. Величина сдвига составляет 3–5 нм. При концентрациях свинца порядка 10^{-3} г/г длинноволновая полоса в спектре люминесценции хлорбората кальция практически отсутствует, а в хлорборате стронция ее интенсивность составляет около 10% интенсивности коротковолновой полосы.

Люминофоры на основе гексаалюминатов II группы таблицы Д. И. Менделеева с общей формулой $MeO \cdot 6Al_2O_3$ (где $Me - Sr, Ca, Ba$) находят широкое применение в люминесцентных лампах нового поколения и характеризуются высокой эффективностью, радиационной и термической стабильностью. При активации церием люминофоры указанного выше состава излучают в УФ-области спектра.

При синтезе люминофора на основе алюмината стронция, активированного церием, использовали стронций углекислый, магний фтористый, оксид церия, оксид алюминия. Температура синтеза равна 1300°C. Для понижения температуры синтеза в качестве минерализатора применялся магний фтористый, оптимальное содержание которого в шихте составляло 0,5–1,0%. Наибольшая интенсивность УФ-излучения люминофора получена при введении церия в пределах 0,8–1,0%.

Люминофор $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Ce}$ (ФЛ-306) имеет спектр излучения в области 280–360 нм с максимумом при длине волны 306–307 нм. Спектр возбуждения находится в области 220–290 нм с максимумом при $\lambda = 265$ нм. Квантовый выход этого люминофора достигает значения 0,7. Он фото- и термостабилен, содержит около 10% частиц размером более 14 мкм. В лампах мощностью 30 Вт эритемный поток достигает 1,175 Вт. Переход от состава $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ к составу $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ осуществляется заменой ионов Sr^{2+} на Ce^{3+} и одновременной заменой одного из ионов Al^{3+} ионом Mg^{2+} . Для выбора наиболее эффективного люминофора в области 300–400 нм был получен ряд люминофоров с полушириной спектра излучения от 40 до 90 нм. Положение максимумов излучения люминофоров по мере замещения стронция на церий сдвигается в длинноволновую область от 308 нм для $\text{Sr}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{Mg}_{0,01}\text{Al}_{11,9}\text{O}_{10}$ до 357 нм для $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$.

Синтез алюминатов щелочно-земельных элементов, активированных церием, осуществляют в слабовосстановительной атмосфере, создаваемой при сгорании угля при 1200–1300°C в течение 3–6 ч. В качестве исходных компонентов шихты используют соединения, которые при прокаливании образуют оксиды. Оксид алюминия берут в избытке до 10 мол. %. Для снижения температуры прокаливании в качестве плавней применяют фториды алюминия, магния и другие фтористые соединения массой от 1,5 до 3,5%.

Изменение относительной интенсивности и положения максимумов в спектрах излучения зависит от концентрации церия и стронция, что можно связать не только с появлением дополнительных примесных фаз, но и с различием ионных радиусов катионов в подрешетках магния и алюминия. Для испытания в лампах был выбран люминофор $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Mg}_{0,1}\text{Al}_{11,9}\text{O}_{19}$ с $\lambda = 315$ нм, имеющий относительную интенсивность излучения 130% по сравнению с типовым образцом люминофора Э-2. Квантовый выход люминофора соответствует 0,78. Термостабильность его составляет 1%, а фотостабильность – 3%. При близком спектральном составе и более высоких светотехнических характеристиках основным преимуществом люминофора ФЛ-315 по сравнению с Э-2 является отсутствие токсичности. При испытании люминофора в люминесцентных лампах мощностью 8 Вт получен эритемный поток 1,58 Вт после 100 ч горения.

В некоторых случаях необходимо в эритемных лампах максимально исключить излучение люминофора с $\lambda < 303$ нм. С этой целью разработан узкополосный люминофор на основе гадолиния-магния, активированного свинцом. Для синтеза люминофора использовали

гидроксид алюминия, оксид гадолиния, оксид магния, свинец фтористый. Шихту смешивали в порошкообразном состоянии и прокаливали при температуре 1300–1350°C. Экспериментально установлено, что максимальная интенсивность люминесценции достигается при содержании фтористого свинца в шихте в интервале 3–5 мас. %.

Максимум в спектре возбуждения люминофора $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Pb}$ находится при $\lambda = 245$ нм. Он характеризуется узкой полосой излучения с полушириной 2–4 нм и с максимумом 311–313 нм. Доля излучения в области длин волн короче 303 нм имеет незначительную величину. Поэтому узкополосный люминофор по сравнению с ранее рассмотренными обладает преимуществом при создании ламп для фототерапии и эритемно-осветительных ламп. По гранулометрическому составу люминофор содержит не более 15% частиц размером свыше 14 мкм.

При испытании алюмината гадолиния-магния, активированного свинцом, в люминесцентных лампах мощностью 30 Вт эритемный поток составил 0,164 Вт после 100 ч горения. Узкополосный люминофор может найти применение в источниках УФ-излучения специального назначения. На стабильность эритемного потока люминесцентных ламп существенное влияние оказывает качество увиолевого стекла, из которого изготавливаются колбы ламп. Качество стекла влияет как на начальное пропускание УФ-излучения, так и на стабильность потока в процессе эксплуатации ламп. Вследствие соляризации увиолевого стекла под действием УФ-излучения пропускание его уменьшается. Поэтому при оценке качества люминофора, и в частности его стабильности, должны учитываться факторы, связанные с изменением пропускания стекла в процессе горения лампы. В работе по созданию эритемных ламп с увеличенным сроком службы повышению качества увиолевого стекла должно быть уделено не меньшее внимание, чем разработке новых эффективных люминофоров.

6.7. Антистоксовые люминофоры

Замечено, что кристаллы, активированные одним редкоземельным элементом эрбия, испускают видимое излучение под действием инфракрасного (ИК) возбуждения. Такая возможность возбуждения люминесценции в резком противоречии с законом Стокса продемонстрирована позднее в ряде работ, посвященных

счетчикам инфракрасных квантов. Кроме того, кристаллы, допированные трехвалентными ионами редкоземельных элементов, стали использоваться в 60-х гг. XX в. для создания оптических квантовых генераторов, а также для преобразования ИК-излучения светодиодов на основе арсенида галлия в видимый свет. Более эффективными оказались люминофоры с двумя активаторами. В такой системе излучение происходит благодаря передаче поглощенной энергии возбуждения от одного редкоземельного иона-сенситизатора (донора) к другому редкоземельному иону-активатору (акцептору).

Наиболее эффективным донором, передающим энергию возбуждения акцептору, является иттербий, который обладает сильным поглощением в ИК-области. У кристаллов, активированных Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , наблюдалось свечение в видимой области. Объясняется это свечение тем, что величина энергетического зазора между электронным уровнем $^2\text{F}_{5/2}$ иона Yb^{3+} и ближайшими электронными уровнями $^3\text{H}_5$ иона Tm^{3+} , $^4\text{I}_{11/2}$ иона Er^{3+} и $^5\text{I}_6$ иона Ho^{3+} мала, благодаря чему возможна резонансная передача энергии от сенситизатора к активатору (рис. 6.24). К настоящему времени изучено большое количество систем, содержащих в качестве активаторов Yb , Er , Ho и Tm . Наиболее эффективными из них являются фториды, оксихлориды и оксисульфиды. Выбранные системы позволяют вводить большие концентрации активаторов: порядка 10–20% Yb и 1–4% Er . Эффективность передачи энергии, а соответственно, и излучения возможна за счет высокой концентрации ионов донора, при которой происходит миграция энергии между ними.

Люминофоры превращают ИК-излучение (930–1000 нм), соответствующее поглощению в ионе Yb^{3+} (переход $^2\text{F}_{7/2}$ в $^2\text{F}_{5/2}$), в видимое излучение при испускании Er^{3+} (зеленое и красное), Ho^{3+} (зеленое) и Tm^{3+} (голубое).

Для объяснения механизма передачи энергии были предложены две модели: механизм ступенчатого возбуждения и механизм кооперативной люминесценции.

Механизм кооперативной сенситизации люминесценции заключается в следующем. При поглощении ИК-излучения (970 нм) ионы Yb^{3+} переходят в возбужденное состояние $^2\text{F}_{5/2}$. Энергия электронного возбуждения двух соседних ионов (доноров), суммируясь, передается акцептору в едином процессе.

Таким образом, независимо от механизма передачи энергии для испускания одного кванта видимого излучения требуется два

кванта поглощенного ИК-возбуждения, т. е. максимальный квантовый выход антистоксовых люминофоров может быть равен 0,5.

Более 100 лет лампы накаливания занимают большое место в освещении жилых и других помещений. Этот факт заставляет задуматься над возможными путями увеличения КПД ламп накаливания. Поскольку большая доля излучения ламп накаливания приходится на ИК-область спектра, необходимо искать пути преобразования ИК-излучения в видимое. В связи с достижениями в области создания антистоксовых люминофоров высказано предположение о применении их в качестве покрытий ламп накаливания с целью повышения световой отдачи и улучшения спектрального состава излучения.

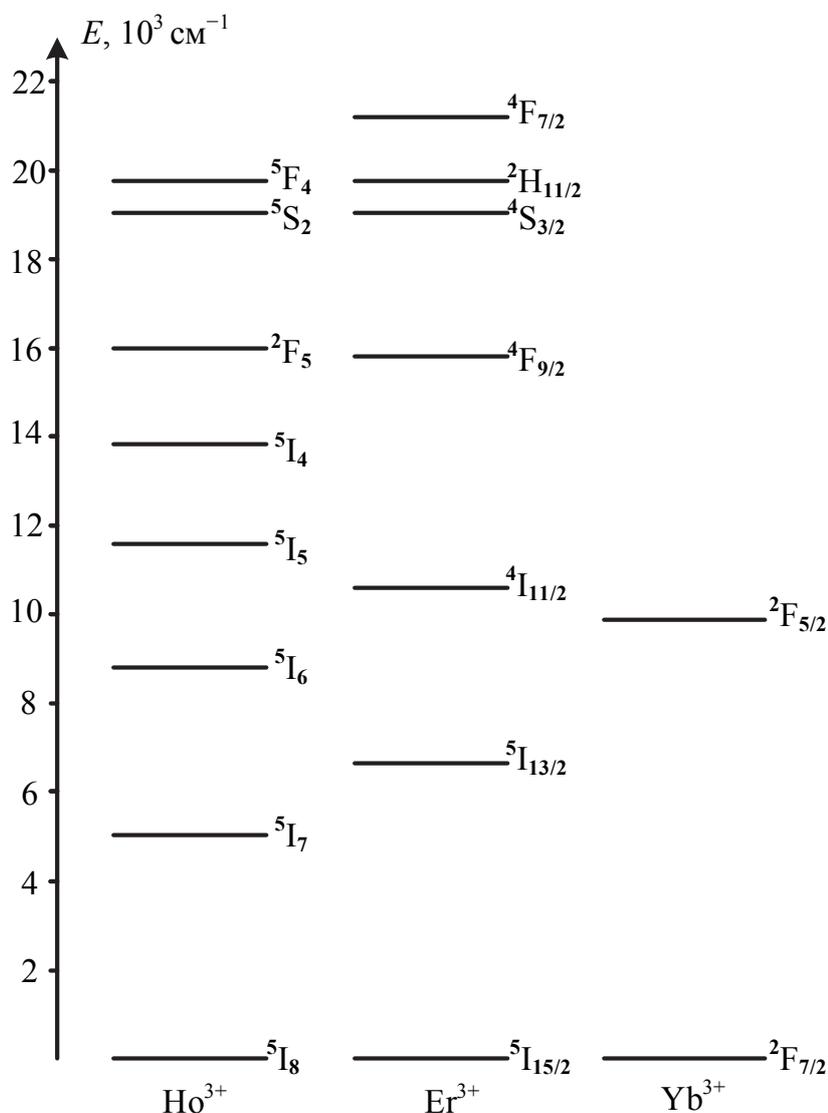


Рис. 6.24. Схема энергетических уровней ионов Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}

Одним из первых антистоксовых люминофоров, выпускаемых промышленностью под маркой Л-44, был оксисульфид лантана, активированный эрбием и иттербием ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Yb,Er}$). Люминофор получали прокаливанием в инертной атмосфере смеси соосаженных оксидов РЗЭ, серы и плавней при температуре 1150°C в течение 1 ч.

Люминофор $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Yb,Er}$ возбуждается ИК-излучением в области $920\text{--}1020$ нм с двумя максимумами в спектре возбуждения, соответствующими длинам волн 960 и 980 нм (рис. 6.25).

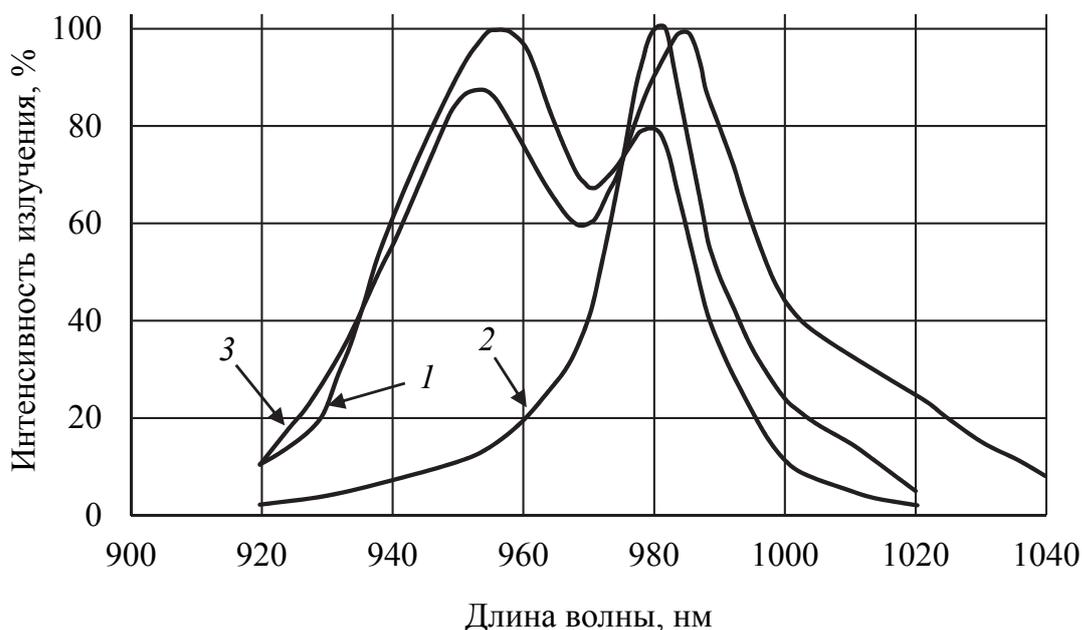


Рис. 6.25. Спектры возбуждения антистоксовых люминофоров:
 1 – Л-44 ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Yb,Er}$); 2 – ИКИ-1 ($\text{NaYF}_4 : \text{Yb,Er}$);
 3 – ИКВ-2 ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Yb,Er}$) [16]

Спектр излучения люминофора $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Yb,Er}$ при комнатной температуре (рис. 6.26) состоит из трех групп линий: триплета $526, 530, 534$ нм, дублета $548, 553$ нм и триплета $650, 654$ и 660 нм. Им соответствуют переходы между штарковскими компонентами уровней $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ и $^4\text{F}_{9/2}$ на основной уровень $^4\text{I}_{15/2}$ иона Er^{3+} . Координаты цветности люминофора характеризуются следующими значениями: $x = 0,359$ и $y = 0,62$.

Для получения оксисульфидных люминофоров $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Yb,Er}$ (ИКВ-2) был разработан способ, основанный на прокаливании при температуре $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$ шихты, состоящей из оксидов редкоземельных элементов, соды, серы и фосфата калия. Прокаливание проводят в закрытых тиглях на воздухе. Полученный спек

обрабатывают водой для отделения от растворимых солей и полисульфидов. Существенным фактором является правильный подбор соотношений компонентов и отсутствие подсоса воздуха.

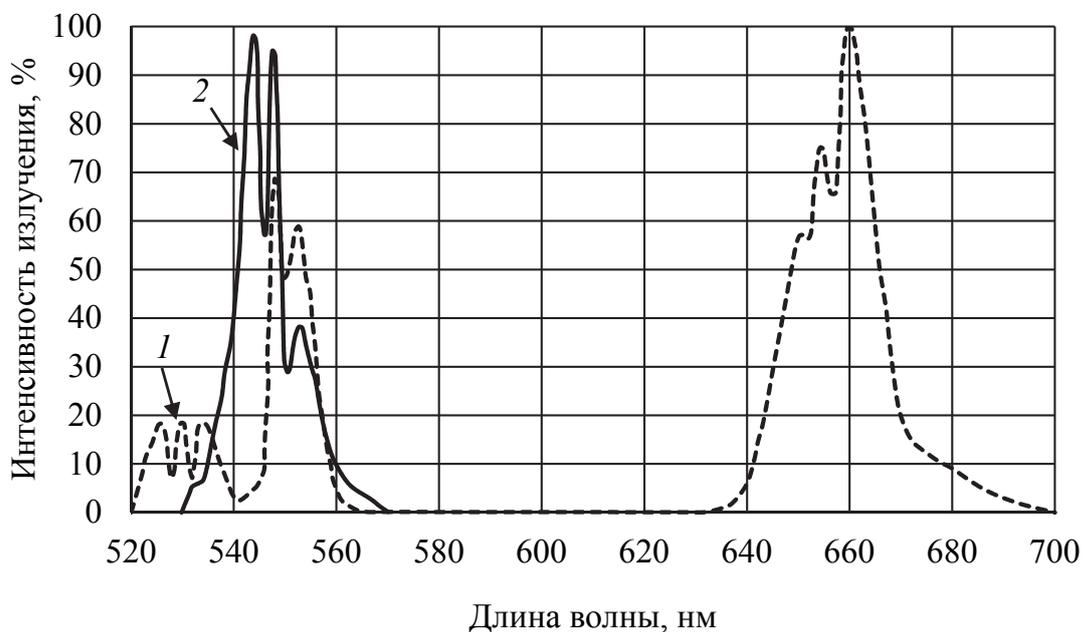


Рис. 6.26. Спектры излучения антистоксовых люминофоров:

1 – Л-44 ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Yb,Er}$);
2 – ИКИ-1 ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Yb,Ho}$) [16]

В табл. 6.11 приведены основные характеристики антистоксовых люминофоров.

Люминофоры на основе оксихлоридов РЗЭ получают прокаливанием соответствующих оксидов в среде хлористого водорода. Для синтеза используют оксиды, полученные разложением оксалатов, поскольку такие продукты имеют повышенную химическую активность.

Иногда для получения оксихлоридов применяют гидролиз расплавленных в токе влажного (пропущенного через холодную воду) азота при $500\text{--}700^\circ\text{C}$ хлоридов РЗЭ. Используют также метод, основанный на прокаливании оксидов в газовой среде, содержащей хлорид аммония.

Для получения фторида иттрия, активированного Er и Yb, применяют осаждение с помощью плавиковой кислоты из растворов хлоридов в азотнокислой среде. Используют исходные компоненты высокой степени чистоты (99,999%). Недопустимы примеси некоторых РЗЭ. Активными тушителями являются диспрозий или эрбий, если активатором служит Tm.

Таблица 6.11

Характеристики антистоксовых люминофоров [17]

Тип люминофора	Химическая формула	ОЯС, %	ЭВ, Вт/Вт	Спектральные свойства		ТС, %	СЧ, %
				λ , нм	I, %		
Л-44	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Yb,Er}$	100	–	526–534	10	–	–
				548–553	69, 58		
				650–660	58, 76, 100		
–	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Yb,Er,Ho}$	170	–	526–534	8, 10, 17	–	–
				544–553	57, 100, 43		
				650–660	12, 28, 44		
ИКИ-1	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Yb,Ho}$ $\text{NaYF}_4 : \text{Yb,Er}$	– 550	– $1,5 \cdot 10^{-3}$	548–554	100, 97, 39	42	15
				521–529	21, 27		
				540–550	100, 64, 69		
				650–660	44, 52		
–	$\text{NaYF}_4 : \text{Yb,Tu}$	–	–	473–476	67, 69	–	–
				644–695	51, 100, 98		
ИКВ-2	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Yb,Er}$	650	–	524–534	4, 5, 7	0	0
				548–552	47, 55		
				650–668	38, 53, 100		

Примечание. ОЯС – относительная яркость свечения; ЭВ – эффективность возбуждения; ТС – термостабильность на воздухе; СЧ – содержание частиц размером ≥ 14 мкм.

Заметно сказывается на люминесценции примесь железа в обычных для люминофоров концентрациях ($10^{-5}\%$). Образующиеся при этом фториды прокаливают в инертной среде, а затем во фторирующей (HF , NH_4F) для удаления воды и кристаллизации аморфных частиц порошка. Иногда применяют дегидратацию в высоком вакууме при высоких температурах.

6.8. Люминофоры для светодиодов

Светоизлучающие диоды (СИД) как источники света были созданы и начали активно выпускаться и применяться с 60-х гг. прошлого века как индикаторные изделия для радио- и электротехнической продукции. Это были, можно сказать, прародители поразившей всех «световой технологии XX в.» – современных светодиодов. Их характеристики соответствовали тому уровню технологии, не позволяющей достигать приемлемых значений световых, цветовых, электротехнических и габаритных показателей.

Сегодня светодиодное освещение гораздо более эффективно по сравнению с традиционными источниками света, его внедрение является приоритетным направлением развития техники освещения. Появление нового рынка – рынка светодиодных устройств для осветительных целей – стало возможным благодаря существенному прогрессу в светодиодных и сопутствующих им технологиях.

Прорыв в технологии полупроводниковой и микроэлектронной техники, осуществленный в конце 80-х гг. XX в., позволил резко повысить технический уровень СИД и заговорить о них как об источниках света будущего.

В 2007 г. эффективность мощных светодиодов и светоизлучающих элементов светильников достигла сравнимых значений с эффективностью других существующих энергоэффективных источников белого света, в последующие годы она превысила данный показатель (рис. 6.27).

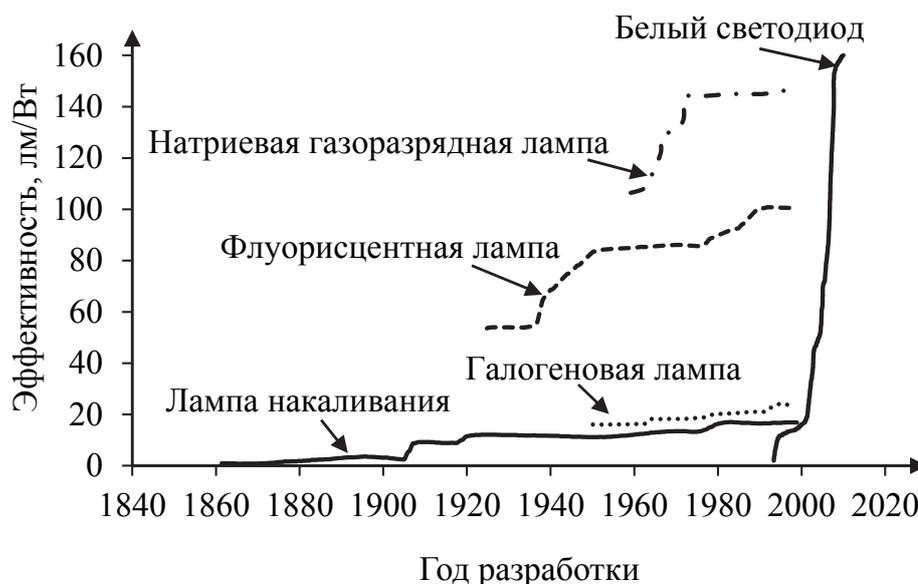


Рис. 6.27. Динамика роста эффективности источников белого света [18]

Успехи в создании источников питания для светодиодного освещения с эффективностью 90% и более, обеспечение теплового режима, производства эффективных оптических систем послужили созданию новых высокотехнологичных источников света и формированию рынка светодиодного освещения.

Стоит отметить также успешное развитие технологий производства полупроводниковых компонентов и устройств, приводящее к сокращению энергопотребления и увеличению производительности как самих устройств, так и изделий, созданных на их

основе. Технологии полупроводниковых соединений и устройств будут ключевой развивающейся технологией для использования в беспроводных сетях, а также для целого ряда гражданских и оборонных целей.

Светодиод. Назначение и свойства основных элементов светодиодов. Светодиод представляет собой полупроводниковый прибор, преобразующий электрический ток непосредственно в световое излучение. Он состоит из полупроводникового кристалла на подложке, корпуса с контактными выводами и оптической системы. Свечение возникает в полупроводниковом кристалле под действием электрического поля в области $p-n$ -перехода при рекомбинации электронов и положительно заряженных дырок с испусканием фотона. Для обеспечения максимальной эффективности светодиода в нужной спектральной области необходимо выполнить целый ряд условий.

Ширина запрещенной зоны полупроводника в активной области диода должна быть близка к ожидаемому максимуму в спектре энергий квантов излучения. Вероятность излучательной рекомбинации возбуждаемых в этой области электронно-дырочных пар должна быть велика. Для этого оптические переходы электронов из зоны проводимости в валентную зону полупроводника должны происходить без изменения квазиимпульса, т. е. полупроводник должен быть прямозонным и иметь совершенную кристаллическую структуру (содержать минимальное число дефектов, обуславливающих безызлучательную рекомбинацию). Для возбуждения полупроводника в нем должен быть создан $p-n$ -переход, т. е. проводимость области вблизи одного контакта должна быть дырочной, а вблизи другого – электронной. Приконтактные слои полупроводника должны быть легированы акцепторными или донорными примесями. При включении напряжения на диод в прямом направлении («+» на p -область, «-» на n -область) дырки и электроны инжектируются с разных сторон в активную область.

Излучаемые в активной области световые кванты должны выходить во внешнюю среду в заданном телесном угле с минимальным поглощением света внутри полупроводниковой структуры и на контактах. Фокусировка излучения в необходимом телесном угле (конус $5-45^\circ$) обеспечивается выпуклым пластмассовым колпачком (линзой) с заданным диаметром и показателем преломления. Для разных применений он может иметь как выпуклую, так и плоскую форму, быть прозрачным или матовым. Кристаллодержатель

обеспечивает теплоотвод от активной области светодиода, чтобы уменьшить ее нагрев (соответственно, увеличить срок службы).

Светодиод (рис. 6.28) состоит из полупроводникового световылучающего чипа, корпуса, проволочных выводов, соединяющих электрически светодиодный чип и электрическую разводку корпуса, материала-фиксатора чипа в корпусе – клея или адгезива, либо материала припоя в случае использования flip-чипов, оптического полимера или компаунда. Конструкция мощных светодиодов дополнительно содержит диод, защищающий светодиод от электростатического разряда.

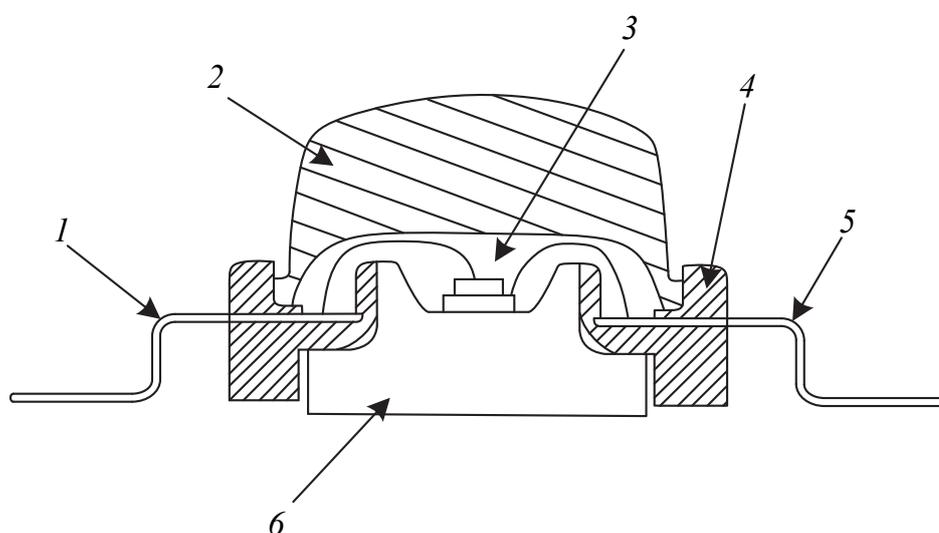


Рис. 6.28. Основные элементы конструкции светодиода:
1 – анодный вывод; 2 – полимерная линза; 3 – кристалл; 4 – рамка;
5 – катодный вывод; 6 – держатель

Светодиодный чип. Основу любого светодиода составляет светодиодный чип. В литературе используют и слово «кристалл», однако оно не отражает всей технологической сложности изготовления внутренней структуры светодиодного чипа.

Первым этапом создания светодиодного чипа является послойное выращивание определенной полупроводниковой гетероструктуры на выбранном материале подложки.

Состав и физические свойства гетероструктуры определяют длину волны излучения светодиодного чипа. Основными материалами, из которых изготавливаются светодиодные чипы, являются соединения GaN, AlN, InN, GaAs, GaP и их твердые растворы. Физическое качество гетероструктуры, наличие или отсутствие внутренних дефектов и примесей коренным образом определяют

эффективность светодионного чипа и срок его службы. Однако качественно выращенная эпитаксиальная структура еще не означает получения качественного и эффективного светодионного чипа.

Исключительно важными являются последующие технологические шаги, позволяющие создать из полупроводниковой пластины готовые к постановке в корпус светодионные чипы, – формирование выводов, нанесение защитного оптического покрытия, т. е. проведение так называемого процесса «упаковки». На этапе формирования чипов пластины с выращенными на них гетероструктурами проходят несколько циклов фотолитографии, химического травления, нанесения защитных и буферных слоев и электрических контактов. Стабильность и технологическая чистота каждого из указанных процессов определяют не только качество готового чипа, но и его цену. Именно поэтому производители постоянно совершенствуют каждый из отдельных процессов, доводя их до оптимального уровня. Сформированные чипы проходят визуальный контроль, определяются их оптические и электрические характеристики. Затем пластина с чипами разделяется на отдельные чипы с помощью механической или лазерной резки. После этого чипы снова тестируются, сортируются и поступают для конечного монтажа чипа в корпус светодиода.

В процессе монтажа светодионный чип соединяется с внешними контактами корпуса светодиода и покрывается оптическим полимером, зачастую силиконом. Качество соединения чипа с внешними контактами корпуса определяет не только способность светодиода безотказно работать при заявленных электрических параметрах, но и степень и качество отвода тепла из активной области светодионного чипа, что влияет на долговечность светодиода. Оптический полимер не только защищает поверхность чипа от механического воздействия, но также способствует увеличению вывода излучения из чипа. Непосредственно в оптическом полимере может быть растворен люминофор, спектр поглощения которого приходится на спектр излучения чипа. В этом случае спектр излучения светодиода будет равен сумме спектра излучения чипа и спектра переизлучения люминофора.

Основное назначение светодионных чипов состоит в том, чтобы излучать свет. Однако в процессе работы устройства часть поступающей электрической энергии теряется, переходя в тепло. Чрезмерный нагрев светодионного чипа приводит к изменению его характеристик, снижению срока службы и даже к выходу из строя.

Задача исследователей и разработчиков состоит в том, чтобы снизить количество тепловых потерь. Этого можно достичь различными путями, в частности за счет уменьшения количества и толщины слоев используемых материалов в светодиодном чипе, улучшения эпитаксиального качества гетероструктуры чипа, создания структуры, обеспечивающей равномерное растекание тока, и многими другими способами.

Виды светодиодных чипов. По своей конструкции светодиодные чипы разделяются на планарные и вертикальные светодиодные чипы. Производство тех и других начинается с роста гетероструктуры на выбранном материале подложки. В дальнейшем подложка остается в структуре планарных светодиодных чипов, тогда как из структуры вертикальных чипов подложка либо удаляется, если была изготовлена из диэлектрического материала, либо остается в структуре и исполняет роль электрического контакта в случае высокой электропроводности материала подложки.

Наиболее распространенный материал для подложки – это сапфир. Поскольку он является диэлектриком, оба электрических контакта планарного чипа располагаются на верхней поверхности сформированной гетероструктуры. Конструкция вертикальных чипов формируется так, чтобы электрические контакты находились по обеим сторонам гетероструктуры: сверху и снизу. В этом случае можно обеспечить более равномерное растекание тока, а также уменьшить количество излучения, поглощенного поверхностями контактов. Площадь верхнего контакта делают гораздо меньше площади нижнего, за счет чего поглощение и переотражение также снижаются по сравнению с поглощением контактами планарных чипов. Подсчитано, что если чип имеет размеры 300×300 мкм², и при этом участок 100×100 мкм² занимают контактные площадки, то на 4-дюймовой ($d \sim 101$ мм) пластине 10% поверхности займут контакты. Конструкция вертикальных чипов обеспечивает лучший отвод тепла из активной области чипа. Геометрия вертикального чипа допускает большую гибкость.

Производство планарных чипов распространено в большей степени из-за относительной простоты процесса, сложившейся патентной ситуации и разработанного процесса сращивания пластин для переноса выращенной гетероструктуры чипа на подложку-носитель.

В табл. 6.12 представлены основные характеристики материалов, из которых изготавливают подложки: значения постоянных

решетки a , c ; рассогласование ζ со слоем GaN; температурный коэффициент линейного расширения α ; удельное сопротивление ρ .

Как видно из табл. 6.12, наименьшее рассогласование с GaN имеет карбид кремния, однако стоимость этой подложки превышает стоимость подложки из сапфира почти в 20 раз.

Таблица 6.12

Физические свойства наиболее распространенных подложек, применяемых для эпитаксии GaN [20]

Материал	Постоянные решетки, нм	$T_{пл}$, °C	Теплопроводность при 300 К, Вт/(см · К)	ζ , %	α , 10^{-6} K^{-1}	ρ , Ом · см	Цена 2-дюймовой подложки, долл. США
Сапфир Al_2O_3	$a = 0,4765$	2030	0,32 оси c	13,0	9,03 оси c	$>10^{11}$	40
	$c = 1,2982$		0,35 оси a		5,0 \perp оси c		
Кремний Si	$a = 0,5431$	1414	1,56	17,0	2,616	$<5 \cdot 10^4$	80
Карбид кремния 4H-SiC	$a = 0,3073$	2830	3,0–3,8	3,1	4,2	10	>3000
	$c = 1,0053$						

Светодиодные чипы, выращенные на сапфире, производятся в самом большом количестве за счет относительно низкой стоимости сапфировых подложек. Хотя эти чипы имеют характеристики ниже, чем чипы, выращенные на SiC, но при этом они значительно выигрывают у них в стоимости.

Светодиодные чипы, выращенные на SiC, получают за счет роста светоизлучающих структур InGaN на подложках SiC. Эти подложки обладают высокой тепло- и электропроводностью и поэтому используются как нижний контакт, что приводит к значительным положительным эффектам:

1) эффективный отвод тепла от p - n -перехода (тепловое сопротивление p - n -переход – корпус чипа составляет всего 2–5°С/Вт);

2) увеличенная площадь излучения, в 4 раза бóльшая, чем у чипа на подложке из сапфира;

3) нижний электрический контакт занимает всю площадь нижней грани, так что вся площадь активной области работает при одинаковой плотности тока, и нет локализации излучения и тока;

4) высокая механическая прочность эвтектического соединения чипа и корпуса светодиода;

5) светодиодный чип имеет большой динамический диапазон и запас по импульсным токовым нагрузкам. Линейность люмен-амперной характеристики сохраняется вплоть до тока 120 мА, что соответствует его плотности почти в 200 А/см². Едва достигнув плотности тока 100–120 А/см², планарные чипы теряют линейность.

Светодиодные чипы, выращенные на Si. Преимуществом системы GaN на Si перед чипами на сапфире является потенциальное снижение стоимости изготовления светодиодных чипов (стоимость подложки сейчас составляет 30% себестоимости чипа на сапфире). К тому же обычный размер сапфировых подложек – 2 дюйма (~50 мм), в то время как в кремниевой технологии сейчас используются подложки диаметром до 8 дюймов (~203 мм). Увеличение площади ростовой поверхности за один производственный цикл существенно увеличивает количество производимых чипов, что снижает их цену. Стоимость 6-дюймовой (~152 мм) подложки Si на 30 долл. США дешевле стоимости 2-дюймовой подложки из сапфира, и при этом на ней можно вырастить в 10 раз больше чипов. Возможность создавать полупроводниковые устройства на кремниевых подложках дает толчок к повышению интеграции устройств, к разработке «умных» светодиодных чипов и «умных светильников», начиная со светодиодных ламп, характеристиками которых можно управлять, в частности регулировать световой поток.

Светодиодные чипы, выращенные на GaN, обладают в 1000 раз меньшей плотностью дислокаций по сравнению с чипами, выращенными на сапфире. Рабочая плотность тока увеличена в них до 250 А/см² (в чипах на сапфире она составляет всего 100 А/см²), однако стоимость подложки из GaN существенно превышает стоимость подложки из сапфира. Нормализованная эффективность светодиодов, выращенных на подложках из сапфира и нитрида галлия (рис. 6.29), свидетельствует в пользу последних.

По падению напряжения на единичном чипе чипы подразделяются на низковольтные и высоковольтные. Низковольтные чипы имеют в единичном устройстве один *p-n*-переход, что обеспечивает падение напряжения около 3,2 В для чипа синего цвета свечения на рабочем токе 20 мА. По сравнению с напряжением в сети в 220 В это напряжение мало.

Высоковольтные чипы представляют собой набор низковольтных чипов, соединенных между собой. Эти соединения формируются

в процессе металлизации – практически на заключительном этапе изготовления светодиодного чипа. Высоковольтные чипы могут применяться в тех устройствах, в которых источник света рассчитан на большое напряжение, например, в лампах, заменяющих лампы накаливания и работающих непосредственно от сети. Процесс изготовления светодиодов из таких источников упрощается, поскольку требует гораздо меньшего количества операций при постановке чипов в корпус и при формировании сварных соединений.

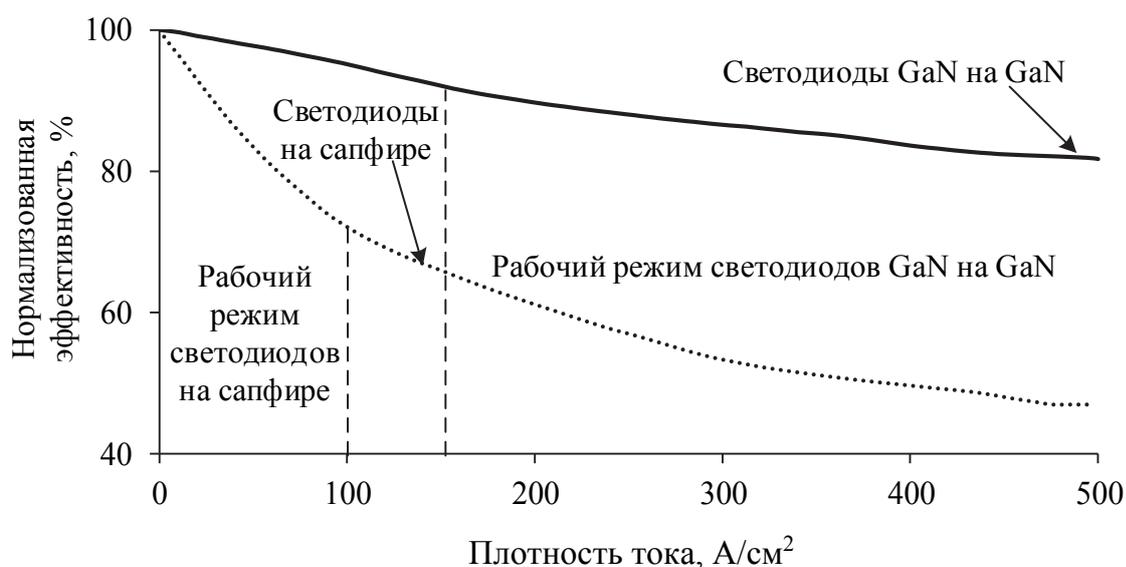


Рис. 6.29. Эффективность в рабочем режиме светодиодов, выращенных на подложках из сапфира и нитрида галлия [18]

В зависимости от создаваемого излучения светодиодные чипы подразделяются на ультрафиолетовые, фиолетовые, синие, зеленые, желтые, оранжевые, красные и инфракрасные. Название связано со спектральным диапазоном, закрепленным за тем или иным цветом. Характеристики светодиодных чипов различных цветовых диапазонов отличаются из-за различий в свойствах материалов, из которых изготавливаются чипы.

В табл. 6.13 представлено несколько основных физических характеристик полупроводниковых материалов, из которых изготавливаются гетероструктуры светодиодных чипов.

На рис. 6.30 рассмотрена хронология повышения световой эффективности светодиодных структур красного, оранжевого, желтого, зеленого, синего цветов излучения. По графику можно отследить, когда началось изготовление тех или иных видов цветных светодиодов.

Таблица 6.13

Физические свойства материалов, используемых для производства светодиодных чипов [18]

Материал	Постоянные решетки, нм	$T_{пл}$, °C	χ при 300 К, Вт/(см · К)	ΔE при 300 К, эВ	α , $10^{-6} K^{-1}$
AlN	$a = 0,311$	3487	2,85	6,2	5,3 оси c
	$c = 0,498$				4,2 \perp оси c
GaN	$a = 0,318$	2791	1,3	3,4	3,2 оси c
	$c = 0,518$				5,6 \perp оси c
InN	$a = 0,354$	2146	0,8	1,89	3,7 оси c
	$c = 0,570$				5,7 \perp оси c
AlAs	$a = 0,566$	1740	0,91	2,165	5,2
GaAs	$a = 0,565$	1240	0,55	1,424	5,73

Примечание. χ – теплопроводность; ΔE – ширина запрещенной зоны; α – температурный коэффициент линейного расширения.

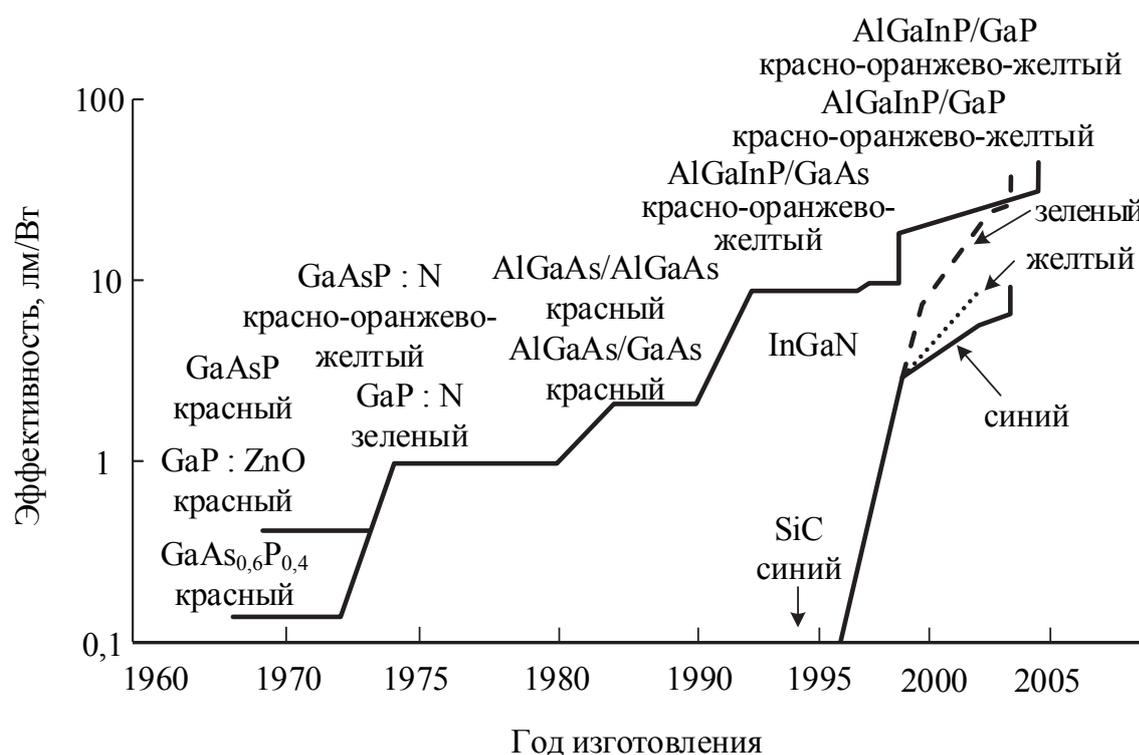


Рис. 6.30. Световая эффективность красных, желтых, зеленых и синих светодиодов с 1960 по 2000 г. [21]

Красные светодиоды, длинноволновые светоизлучающие устройства диапазона 560–660 нм на основе AlInGaP, на сегодняшний день имеют эффективность 200 лм/Вт и активно применяются в автомобильных фарах, источниках белого света с высоким индексом цветопередачи и в архитектурных светильниках. Таковую

эффективность удалось достичь за счет использования тонкопленочной структуры чипа. До этого, несмотря на достигнутое значение внутренней квантовой эффективности 90% за счет выращивания светодиодов на высококачественной подложке методом MOCVD, из-за высокого значения коэффициента преломления AlInGaP поглощалось до 96% сгенерированного в гетероструктуре света, и только 4% света выходило за пределы светодиодного чипа. Светодиод с пиковой длиной волны излучения в 615 нм показывал эффективность лишь в 40 лм/Вт.

Корпус светодиода. Основное назначение корпуса светодиода – обеспечить электрическое соединение, отвести тепло от чипа к радиатору, создать определенную диаграмму направленности излучения и защитить светодиодный чип и соединения от внешней механической нагрузки.

Материал корпуса подбирается в зависимости от мощности будущего светодиода. Для маломощных светодиодов используют корпуса из пластика, для мощных, потребляющих более 1 Вт, – из керамики, а также корпуса на металлическом основании.

Обычно применяют корпуса белого цвета с высоким коэффициентом отражения внутренней поверхности для увеличения вывода света из корпуса. Однако для специальных приложений могут использоваться и корпуса других цветов. Так, например, для применения в подсветке экранов мониторов и дисплеев с контурами черного цвета светодиодные чипы также помещаются в черные корпуса, чтобы устройства визуально воспринимались как единое целое.

Для увеличения коэффициента отражения света на внутреннюю поверхность металлического, керамического или пластикового корпуса наносят металлическое покрытие. В частности, для изготовления синих, красных, зеленых и белых светодиодов ее серебруют. Пластиковый корпус в основном выполняют из полиметилметакрилата (ПММА).

Корпуса светодиодов должны обладать:

- высокими тепловым сопротивлением и термостойкостью;
- высокой прочностью;
- высокой жесткостью в широком диапазоне температур;
- низким влагопоглощением;
- химической стойкостью;
- хорошими электрическими свойствами;
- высоким коэффициентом отражения;
- устойчивостью к воздействию излучения светодиодного чипа.

Оптическая система светодиода, состоящая из линзы, полимерного компаунда и люминофора. Полимерный компаунд. Основное назначение полимерного материала, покрывающего поверхности чипов и электрических выводов, – увеличение вывода света из светодиодного чипа и защита внутренних элементов корпуса от внешних воздействий. Применяемый материал должен обладать определенными коэффициентами термического расширения и влагопоглощения, устойчивостью к действию ультрафиолетового излучения солнца и к условиям окружающей среды. В случае наличия люминофора полимерный компаунд является основой для его удобного, с точки зрения производства, нанесения на светодиодный чип. Полимерный компаунд чаще всего является кремнийорганическим соединением и в производстве используется в качестве двухкомпонентного материала, одна компонента которого является основой, а вторая – отвердителем. Хранение таких материалов в раздельном состоянии возможно в течение длительного времени (около года). При смешивании же таких материалов полимеризация происходит на протяжении 8–12 ч.

Нанесение полимерного компаунда на корпус светодиода осуществляется разными способами:

1) напылением полимерной композиции сжатым воздухом с последующей полимеризацией в конвейерных печах, так называемой «заливкой»;

2) нанесением полимерной композиции под давлением с одновременным нагревом для обеспечения полной полимеризации оптической смеси;

3) напылением нескольких слоев полимерной композиции на поверхность светодиодного чипа.

Линза. Направление распространения света из светодиода определяется конструкцией корпуса и линзой. Назначение линзы – создавать определенное распространение света в пространстве и при этом обеспечивать как можно больший вывод света из светодиодного чипа. Форма современных линз может быть любой. В основном же используют полусферические линзы, распределение силы света от которых подчиняется закону косинуса. В ряде случаев применяются «плавающие» линзы, которые не совсем жестко фиксируются к корпусу светодиода. Такая линза адгезионно закрепляется на кремнийорганический компаунд и как бы «плавает» в нем.

Подобная конструкция позволяет исключить механические напряжения при термоциклировании и обеспечить автофокусировку

в широком диапазоне температур окружающей среды. Корпус светодиода, используемый для такой конструкции линзы, имеет показатель теплового сопротивления $8^\circ\text{C}/\text{Вт}$. Оптическая ось линзы светодиода проходит точно через геометрический центр корпуса, что улучшает совместимость и упрощает конструкцию линз вторичной оптики.

Одним из основных материалов для линз светодиодов является поликарбонат. Поликарбонат обладает высоким значением коэффициента преломления, позволяя изготавливать линзы малой толщины. Пропускание таких линз зависит от их толщины.

Линзы из поликарбоната представляют сейчас большой интерес для исследователей-оптиков. Одно из основных их применений – изготовление однокомпонентных линз для автомобильных светодиодных источников света. В настоящее время автомобильные фары содержат несколько отдельных компонентов, которые тяжелее линз из поликарбоната.

Люминофор. В производстве светодиодов люминофор изготавливают в виде порошка и используют его для получения источника белого света.

Поглотив энергию от коротковолнового излучения чипов, люминофор переизлучает ее в длинноволновой области спектра. Однако существуют и антистоксовые люминофоры, длина волны излучения которых меньше длины волны максимума поглощения. Антистоксовые люминофоры имеют низкую эффективность преобразования и пока активно не применяются.

Максимум эффективности от светодиода, в конструкции которого использован люминофор, можно получить в случае, если пиковая длина волны излучения чипа совпадет с длиной волны максимума поглощения люминофора, и при этом и чип, и люминофор являются высокоэффективными. В том случае, если координаты цветности чипа и люминофора пересекают область белого света на диаграмме цветности, подобранная должным образом концентрация люминофора позволяет изготовить источник белого света.

В настоящее время для получения источников белого света на основе систем светодиодный чип – люминофор применяются силикатные, нитридные и алюминатные люминофоры, легированные РЗЭ: $\text{YAG} : \text{Eu}$, $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}$, $\text{Y}_3(\text{Al,Si})_5(\text{O,N})_{12} : \text{Ce}$, $\text{Sr}_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x} : \text{Eu}$ и др. Цвет свечения таких люминофоров – зеленый, желтый, оранжевый и красный. В светодиодной

промышленности наиболее распространены люминофоры на основе иттрий-алюминиевых гранатов (ИАГ), легированных трехвалентным церием, и на основе силикатов щелочно-земельных металлов, легированных европием. Активно развиваются люминофоры на основе оксинитридных соединений. Люминофоры на основе ИАГ обладают на данный момент квантовым выходом более 90%, в отличие от силикатных и нитридных.

В табл. 6.14 представлен небольшой перечень люминофоров, используемых в светодиодной промышленности, и их основные характеристики.

Таблица 6.14

**Основные характеристики люминофоров,
применяемых в светодиодных технологиях [18]**

Структурная формула люминофора	λ максимума излучения, нм	λ максимума возбуждения люминесценции, нм
$\text{Si}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{16-y}\text{N}_y(\text{Sr},\text{Ca}) : \text{Eu}$	580	410
$\text{Y}_3(\text{Al},\text{Si})_5(\text{O},\text{N})_{12} : \text{Ce}$	590	460
$\text{Sr}_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x} : \text{Eu}$	620, 640	Нет данных
$\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z\text{N}_3 : \text{Ce}$	565	460
$\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{N}_{2-z}\text{O}_z : \text{Ce}$	630	530
$\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{N}_{2-z}\text{O}_z(\text{Al}) : \text{Ce}$	560	460

Как видно из табл. 6.14, для возбуждения некоторых из них требуется длина волны 460 нм. Эта длина волны соответствует излучению синих светодиодных чипов. Использование чипов с пиковой длиной волны излучения, равной длине волны максимума возбуждения люминесценции люминофора, позволяет наиболее эффективно преобразовывать излучение.

Основными характеристиками люминофора являются: коэффициент преобразования энергии, спектры возбуждения и излучения, зависимость излучения от температуры и времени воздействия возбуждающего излучения, распределение частиц люминофора по размерам.

Эффективность и сохранение свойств преобразования энергии люминофором зависит от температуры, времени работы, влажности и других факторов. В зависимости от назначения светодиода для получения белого света применяется определенный тип люминофора. На рис. 6.31 в качестве примера представлены спектры излучения и поглощения люминофора, а также зависимость люминесценции люминофора от температуры для разных концентраций Gd и Y.

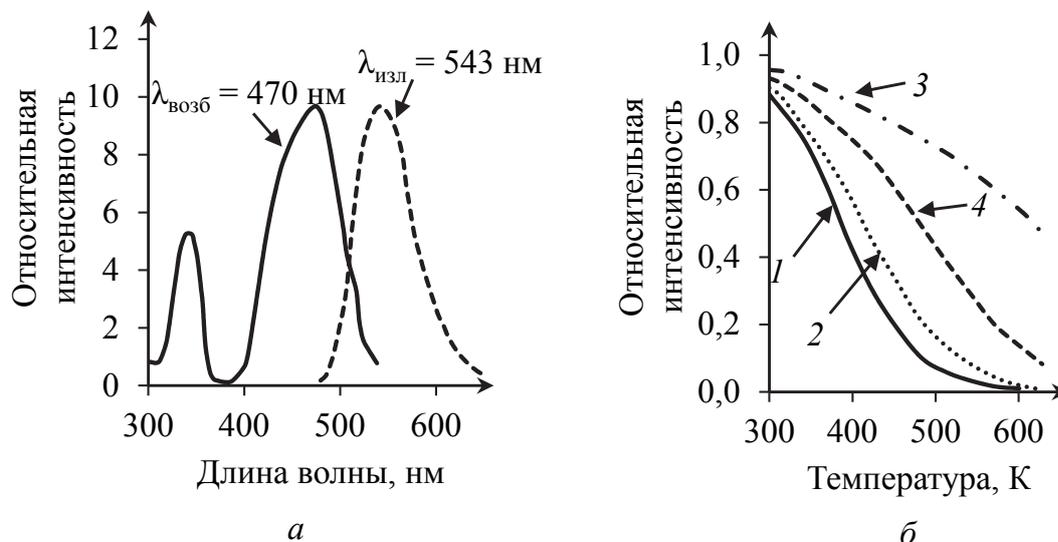


Рис. 6.31. Спектры возбуждения и излучения люминофора (а) и температурная зависимость люминесценции люминофора $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12} : Ce^{3+} 0,3\%$ ($1 - x = 0,75$; $2 - x = 0,5$; $3 - x = 0,0$; $4 - x = 0,25$), возбужденного светом с $\lambda = 465$ нм в диапазоне 300–600 К (б) [18]

Люминофор может совмещаться с источником синего цвета свечения разными способами: наноситься прямо на чип путем закрепления частиц люминофора в «матрице» полимерного компаунда, покрывающего чип (рис. 6.32, а), или путем размещения частиц люминофора в оптическом материале (оптическом полимере, пластике) и расположения его на некотором удалении от чипа (рис. 6.32, б).

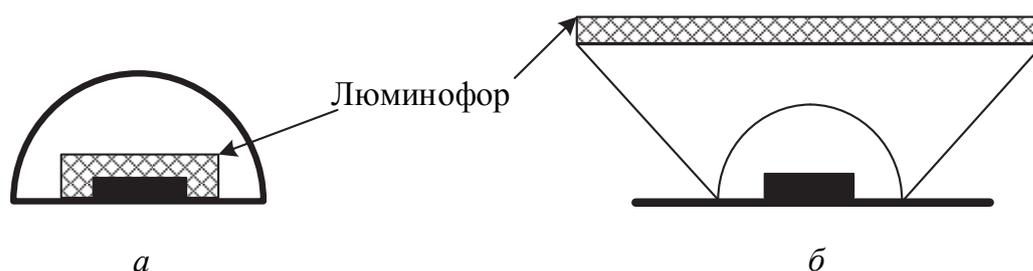


Рис. 6.32. Различные способы размещения люминофора:
 а – люминофор наносится прямо на чип;
 б – удаленный люминофор

Люминофор в непосредственном контакте с чипом. Такая конструкция светодиода создает условия для сильного нагрева люминофора в процессе работы светодиодного чипа, что приводит к заметной деградации свойств устройства (рис. 6.33).

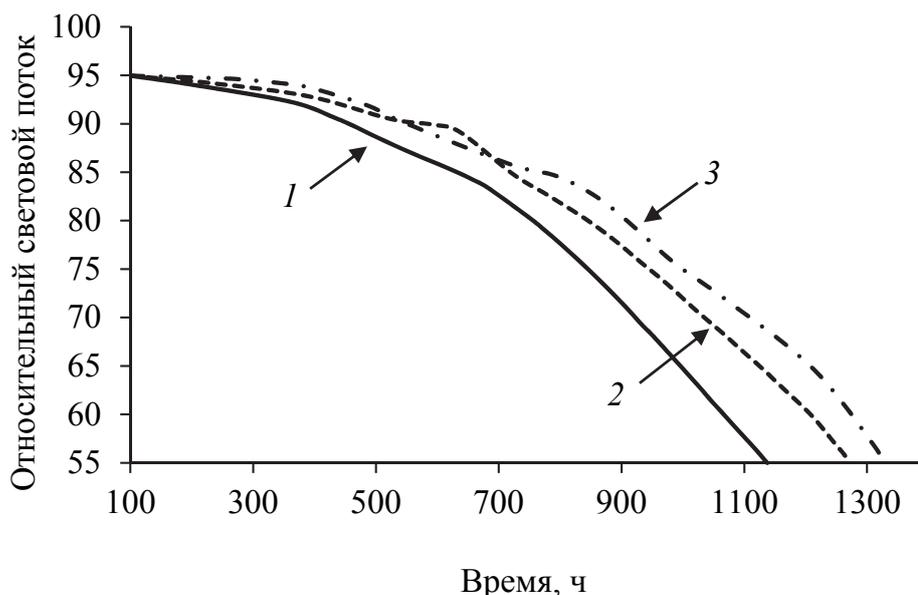


Рис. 6.33. Снижение светового потока из-за старения люминофора при различных способах его нанесения:
 1 – белые светодиоды; 2 – синие светодиоды (люминофор в контакте с чипом); 3 – синие светодиоды (стекло со слоем люминофора, удаленный люминофор) [18]

Зависимость, представленная на рис. 6.33, характерна для всех люминофоров, но в разной степени. Тем не менее 85% производимых светодиодов белого света изготавливаются именно по такой технологии нанесения люминофора.

Удаленный люминофор. По расчетным оценкам, устройства, в которых используются высокоэффективные чипы и удаленные люминофоры, могут показать более высокую световую эффективность.

Удаленное размещение люминофора дает следующие преимущества:

- уменьшение теплового воздействия на пленку люминофора устраняет цветовой сдвиг во времени, повышая цветовую стабильность;
- увеличение эффективности преобразования;
- контролируемая яркость;
- высокая однородность цвета благодаря наличию «смешивающей камеры» – замкнутого пространства между светодиодами и удаленным люминофором, в котором происходит многократное переотражение света от обоих источников;
- отсутствие бликов (устранение мерцания, блескости и дискомфорта для глаз);

– сохранение 70% светового потока после эксплуатации в течение 50 000 ч;

– возможность совершенной равномерности и естественности цвета, совмещения координат цветности света с центром на кривой излучения абсолютно черного тела, тем самым, производства устройств с лучшей в промышленных условиях стабильностью цветовой точки;

– возможность создания ярких светодиодных продуктов или сокращения расходов за счет использования меньшего количества светодиодов;

– этот вариант качественнее и дешевле, чем конструкция белого светодиода.

На сегодня удаленный люминофор применяется в нескольких устройствах:

1) в системе Fortimo производства компании Philips с эффективностью 62 лм/Вт при световом потоке 1100 лм;

2) в светодиодах Vio производства компании General Electric с эффективностью 55 лм/Вт;

3) в заменителе лампы накаливания мощностью 60 Вт производства компании Cree с эффективностью 80 лм/Вт;

4) в офисном светильнике производства компании «Лидер-Лайт» с эффективностью 57 лм/Вт.

Удаленный люминофор используют и в конструкциях рассеивателей светодиодных светильников. Поскольку люминофор влияет на стоимость итогового светодиода, важной задачей для разработчиков является уменьшение количества люминофора, приходящегося на единый светодиод, при наиболее эффективном его использовании и сохранении его свойств как источника дополнительного цвета при получении белого света.

В конце 80-х и начале 90-х гг. XX в. была решена задача создания эффективных светодиодов на основе гетероструктур из твердых растворов фосфидов алюминия, галлия, индия (AlGaInP). В конце 1993 г. две западные фирмы объявили об открытии сверхъярких синих светоизлучающих диодов на основе нитрида галлия. В табл. 6.15 и на рис. 6.34 приведены спектральные характеристики рассматриваемых светодиодов.

Для получения белого света от светодиодов существует три способа. Первый – смешивание красного, голубого и зеленого цветов свечения по технологии RGB. На одной матрице плотно размещаются красные, голубые и зеленые светодиоды, излучение

которых смешивается при помощи оптической системы, например линзы. В результате получается белый свет.

Второй способ заключается в том, что на поверхность светодиода, излучающего в ультрафиолетовом диапазоне, наносится три люминофора, излучающих соответственно голубой, зеленый и красный свет.

В третьем способе желто-зеленый или зеленый плюс красный люминофоры наносятся на голубой светодиод, так что два или три излучения смешиваются, образуя белый или близкий к белому свет.

Таблица 6.15

Длина волны, соответствующая максимуму в спектре излучения светодиодов, и полуширина полосы излучения [18]

Полупроводниковое соединение	λ_{max} , нм	$\Delta\lambda_{0,5}$, нм
GaAlAs	650	22,0
AlGaInP	630	19,0
	620	17,5
	594	16,0
InGaN	526	35,0
	470	25,0

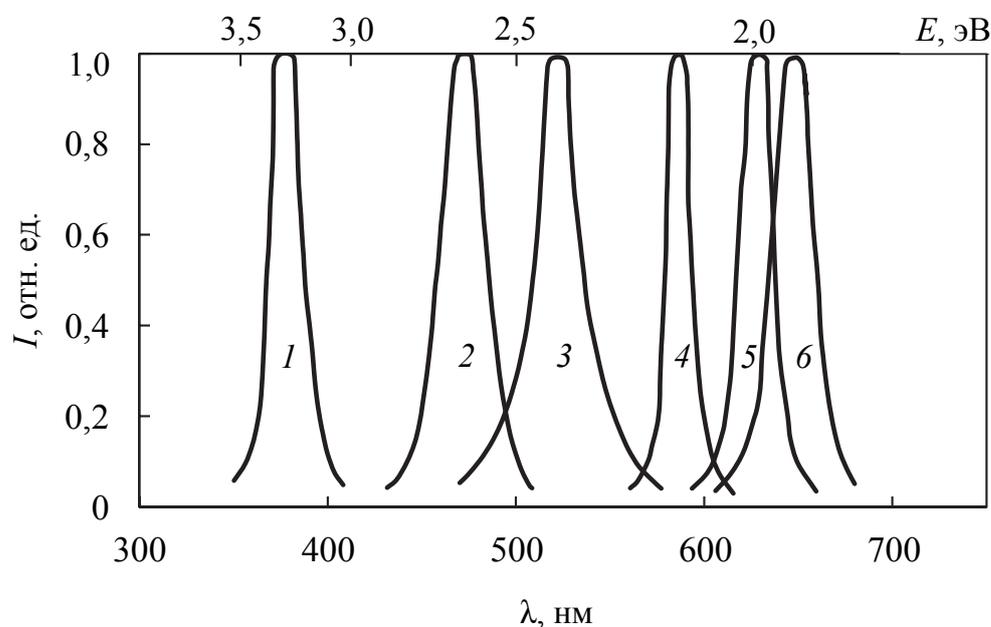


Рис. 6.34. Типичные спектры излучения светодиодов из InGaN с ультрафиолетовым излучением (1), с синим свечением (2), с зеленым свечением (3), из AlGaInP с желтым свечением (4), с красным свечением (5) и из GaAlAs с красным свечением (6) [9]

На рис. 6.35 показан интегральный спектр излучения светодиода, дающий белое свечение. Суммирование излучения более трех типов светодиодов с красным, зеленым и синим цветами свечения дает возможность получить белый свет с общим индексом цветопередачи около 100. Применение СИД с синим свечением и люминофора с желто-зеленым излучением для получения белого света снижает этот показатель до 75–80.

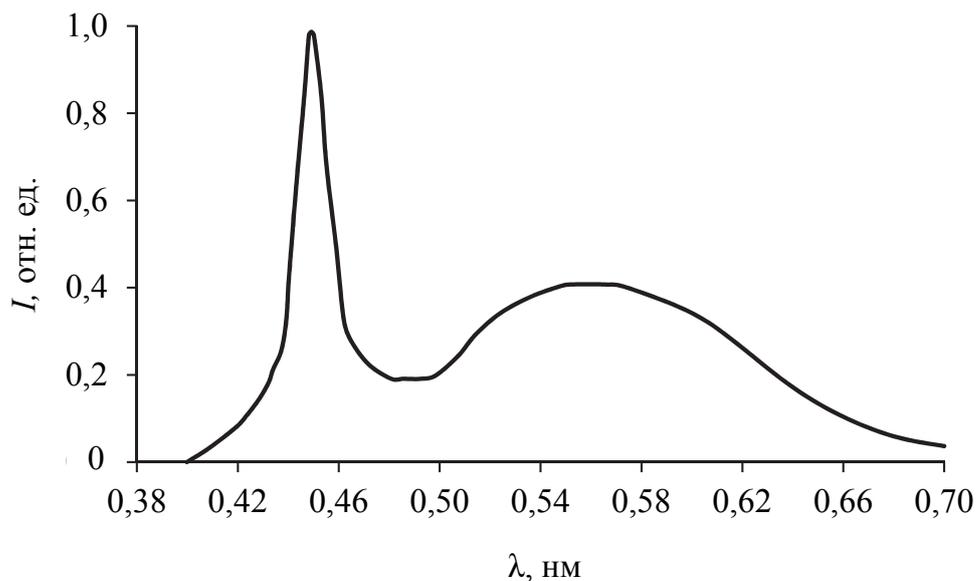


Рис. 6.35. Спектр излучения светодиода с белым свечением из InGaN с люминофором [9]

Физические принципы действия и возможности технических разработок дают основание оптимистическим прогнозам. В табл. 6.16 приведены вехи развития полупроводниковых источников света по проекту американской программы освещения будущего.

Таким образом, преимущества светодиодов по сравнению с традиционными источниками света – люминесцентными лампами и лампами накаливания заключаются в следующем:

- электрический ток в светодиоде преобразуется непосредственно в световое излучение и теоретически это можно сделать практически без потерь;

- предельное значение световой отдачи оценивается в 300 лм/Вт;
- светодиод при должном теплоотводе мало нагревается;
- светодиод излучает в узкой области спектра;
- в светодиодах, излучающих в видимой области спектра, отсутствует УФ- и ИК-излучение;

- светодиод механически прочен и исключительно надежен;

- срок службы его составляет 100 тыс. ч, а по оценкам специалистов он может достигать 500 тыс. ч;
- светодиод – низковольтный прибор, а поэтому электробезопасный.

Таблица 6.16

Вехи развития полупроводниковых источников света [9]

Характеристика источника света	СИД 2002	СИД 2007	СИД 2012	СИД 2020	ЛН	ЛЛ
Светоотдача, лм/Вт	25	75	159	200	16	85
Срок службы, тыс. ч	20	Более 20	Более 100	Более 100	1	10
Световой поток, лм	25	200	1000	1500	1200	3400
N, Вт	1	2,7	6,7	7,5	75	40
Стоимость 1 лм, долл. США	200	20	Менее 5	Менее 2	0,4	1,5
Стоимость одной лампы, долл. США	5	4	Менее 5	Менее 3	0,5	5
Индекс цветопередачи	75	80	Более 80	Более 80	95	75
Рынок потребления и конкурентоспособность	СО	Замена ЛН	Замена ЛЛ	Все применения	–	–

Примечание. N – номинальная мощность; СО – слабое освещение; ЛН – лампа накаливания; ЛЛ – люминесцентная лампа.

Однако следует очень внимательно подходить к сравнению значений этих параметров светоизлучающих диодов с аналогичными параметрами традиционных источников света.

Во-первых, свет, излучаемый светоизлучающим диодом, является строго направленным, в отличие от традиционных источников. Чтобы получить сопоставимые величины, требуется дополнительная оптика, что означает дополнительные потери. Зависящий от оптической эффективности традиционной системы освещения, полезный световой поток может составлять 50–75% от потока лампы.

Во-вторых, большинство параметров светоизлучающих диодов относится к приборам с диаметром 5 мм. Данные светоизлучающие диоды обычно имеют внутри кристалл размером около 0,1 мм и рассчитаны на ток 20 мА. Пятимиллиметровые светоизлучающие диоды со световой отдачей 15 лм/Вт имеют световой поток около 1 лм. Для такого небольшого тока и светового потока нет необходимости в очень строгом тепловом режиме.

При применении стандартных пятимиллиметровых светоизлучающих диодов размеры светильников становятся предельно

большими, независимо от затрат. Из этого следует, что для использования светоизлучающих диодов в освещении требуется технология, существенно отличающаяся от технологии стандартных пятимиллиметровых излучателей. Чтобы сохранить размеры и стоимость светильников в приемлемых рамках, количество диодов в них необходимо уменьшить, а выход света одного светодиода должен при этом возрасти в 10–100 раз. Для осуществления этого пришлось существенно увеличить размер кристалла и величину подводимого тока. Развитие технологии сверхъярких светоизлучающих диодов продемонстрировало возможность увеличения выхода с одного светодиода. Однако из-за низкого коэффициента выхода (свет, генерируемый внутри кристалла, имеет более высокую вероятность быть «задержанным» в большом кристалле) эффективность таких светоизлучающих диодов примерно на 20% ниже. Срок службы у мощных светодиодов короче, чем у мало-мощных и составляет в настоящее время 20–50 тыс. ч.

Светодиоды находят применение практически во всех областях светотехники, за исключением освещения производственных площадей, да и там могут использоваться в аварийном освещении. Светодиоды оказываются незаменимы в дизайнерском освещении благодаря их чистому цвету, а также в светодинамических системах. Выгодно же их применять там, где дорого обходится частое обслуживание, где необходимо жестко экономить электроэнергию и где высокие требования по электробезопасности.

Предлагается использовать светодиоды в опытном строительстве, ЖКХ и других областях. Например, светодиодные светильники могут устанавливаться в подземных переходах, подъездах, на лифтовых площадках, т. е. там, где не нужна большая освещенность, но требуется минимум обслуживания и энергозатрат, а также важна высокая вандалоустойчивость.

Благодаря низким эксплуатационным затратам, длительному сроку службы, электробезопасности, высокой механической прочности, отсутствию нагрева, ультрафиолетового и инфракрасного излучений светодиоды являются лидерами в рейтинге среди прочих источников света. Уже сейчас они обогнали по световой отдаче лампы накаливания. Однако пока не произойдет заметного снижения цен, светодиоды не смогут конкурировать с другими видами общего освещения. Скорость, с которой они будут завоевывать рынок, зависит от нескольких факторов, таких как световая отдача, цена и общее признание. Поначалу применение белых светодиодов

будет ограничено областями, обычными для низкоэффективных источников света, такими как, например, подсветка. По мере увеличения светового потока светодиоды начнут вытеснять лампы накаливания и галогенные источники. В зависимости от того, какой они достигнут светоотдачи, будет происходить их продвижение в сферы применения высокоэффективных ламп – люминесцентных и металлогалогенных.

Созданы светодиодные источники света для освещения лестничных площадок подъездов и кабин лифтов, где необходимы осветительные устройства со световым потоком 200–300 лм без высоких требований к цветопередаче. На первом этапе исследовались варианты создания светодиодных ламп с цоколем E27, которые бы смогли заменить некоторые типы кварцево-галогенных и зеркальных ламп накаливания со световым потоком до 200 лм, а также ламп, имеющих сферическую внешнюю колбу.

Особенностями нового технологического процесса являются:

- 1) составление светодиодной матрицы;
- 2) составление электрической схемы для питания светодиодов постоянным током;
- 3) изготовление колбы с отражающим и рассеивающим покрытием;
- 4) изготовление пластмассового корпуса для блока питания светодиодов;
- 5) сборка электрических светодиодных ламп с блоком питания и цоколем E27 для прямой замены ламп накаливания;
- 6) цоколевка ламп.

Были изготовлены и исследованы лампы белого, синего и красного цвета свечения. На рис. 6.36 показан общий вид этих ламп. Световой поток светодиодной лампы мощностью 8,2 Вт цветности «белая» (ЛСД-8,2/Б) достигает 163 лм. Лампа включается в электрическую сеть переменного тока с частотой 50 Гц и напряжением 220 В. Лампа содержит источник питания в виде электронной платы, преобразующей переменный ток в постоянный стабилизированный. Лампа состоит из светорассеивающего колпака, внутри которого монтируются светодиоды в количестве 67 штук, корпуса-крышки из поликарбоната и цоколя E27. Общая длина светодиодной лампы равна 145 мм с диаметром 110 мм. В лампе применены маломощные светодиоды диаметром 5 мм. Цветовая температура ламп находится в области 6500 К, а общий индекс цветопередачи составляет около 80.

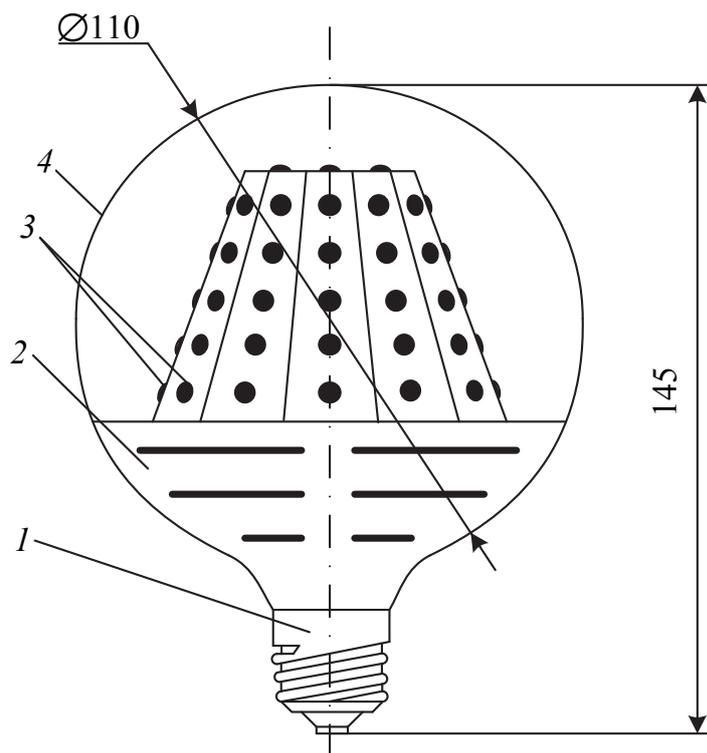


Рис. 6.36. Светодиодная лампа типа ЛСД-8,2/Б
цветности «белая», имеющая мощность 8,2 Вт:

1 – цоколь E27; 2 – корпус;
3 – светодиоды; 4 – колпак

В конструкции светодиодной лампы с рефлектором и цоколем E27 использовано 37 светоизлучательных диодов с красным, синим и белым цветом свечения. Мощность ламп варьирует от 1,6 до 2,4 Вт. Лампа включается в сеть переменного тока с частотой 50 Гц и напряжением 220 В. Лампа содержит источник питания в виде электродной платы, преобразующей переменный ток в постоянный стабилизированный. Лампа состоит из стеклянной колбы с отражателем, внутри которой монтируются светодиоды, корпус-крышки из поликарбоната и цоколя E27. Общая длина светодиодной лампы равна 134 мм с диаметром 90 мм. Световой поток лампы с белым цветом свечения типа ЛСД-2,4/Б достигает 92,2 лм, световая отдача при этом составляет 38,4 лм/Вт. Общий индекс цветопередачи – около 80. Координаты цветности соответствуют $x = 0,277$ и $y = 0,305$.

Световой поток ламп с синим цветом свечения типа ЛСД-2,25/С достигает 8,4 лм. Максимум в спектре излучения соответствует длине волны 470 нм. У ламп с красным цветом свечения типа ЛСД-1,6/К ($\lambda = 625$ нм) световой поток составляет около 32 лм.

Кроме того, был разработан третий тип светодиодной лампы с рефлектором и цоколем E27 типа ЛСД мощностью от 1,00 до 1,45 Вт. В конструкции лампы использован 21 светоизлучающий диод с красным, синим и белым цветом свечения. Мощность ламп колеблется от 1,00 до 1,45 Вт. Лампы также включаются в сеть переменного тока с частотой 50 Гц и напряжением 220 В.

Все предыдущие лампы были изготовлены с применением маломощных светодиодов диаметром 5 мм. Были сконструированы лампы цветности «белая» с использованием светодиодов мощностью 1 и 3 Вт. Световой поток одного светодиода мощностью 1 Вт составляет около 40 лм, а 3 Вт – 80 лм. Применение более мощных светодиодов позволит уменьшить их количество и повысить световой поток (до 300 лм для белого света) при небольших габаритах лампы.

На рис. 6.37 представлены спектры излучения светодиодных ламп белого, синего, красного цветов свечения. Показано, что имеется спад световой отдачи лампами белого цвета свечения, связанный, очевидно, с потерей яркости люминофором, а также спад световой отдачи синей лампы. Красная же лампа не имеет потерь в световой отдаче (стабильна).

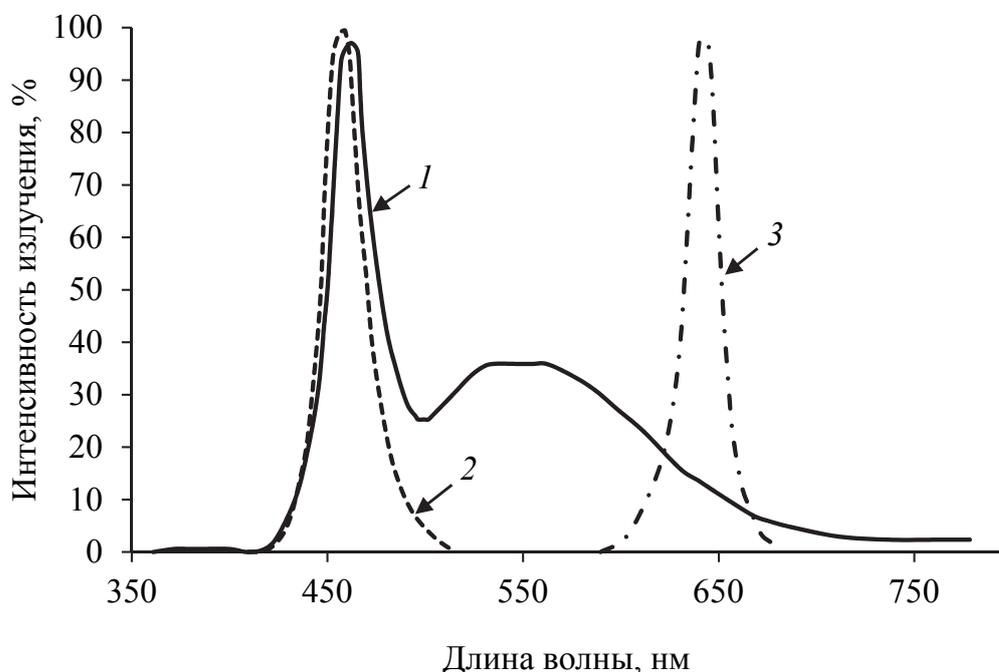


Рис. 6.37. Спектры излучения светодиодных ламп:

1 – белого цвета свечения типа ЛСД-2,4/Б;

2 – синего цвета свечения типа ЛСД-2,25/С;

3 – красного цвета свечения типа ЛСД-1,6/К [25]

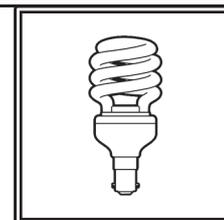
Расчетная продолжительность горения ламп при номинальном питающем напряжении должна быть не менее 50 000 ч. Минимальная продолжительность горения – 10 000 ч. Разработана методика метрологических измерений параметров ламп на основе СИД. Кроме того, светодиодные лампы экологически безопасны. Они по сравнению с люминесцентными лампами не содержат ртути и коротковолнового ультрафиолетового излучения.

Таким образом, перспектива развития светодиодных ламп и светодиодного освещения, помимо областей их наиболее эффективного применения, определяется наличием на рынке недорогих светодиодов, а также эксплуатационными параметрами светодиодов. Светодиоды, особенно белого цвета свечения, должны иметь высокий световой поток и высокую стабильность световых характеристик в процессе их горения.

См. литературу [2, 9–19, 21, 25].

Раздел 7

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ В СРЕДСТВАХ ОТОБРАЖЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ



7.1. Люминофоры для электронно-лучевых приборов

Развитие вычислительной и информационной техники потребовало создания средств отображения информации, работающих на разных физических принципах. В настоящее время распространенными являются электронно-лучевые приборы (ЭЛП). К достоинствам этих приборов относятся: высокая светоотдача, широкие возможности в передаче цвета, высокая разрешающая способность, обеспечивающая четкость передаваемого изображения и т. д. Ранее (до 1990 г.) наиболее широко ЭЛП использовались для приема изображения в черно-белом и цветном телевидении, мониторах компьютеров, а также многочисленных приборах специального назначения.

Широкий диапазон применения ЭЛП обусловил большую номенклатуру люминофоров с самыми разнообразными светотехническими характеристиками. Например, для осциллографических, индикаторных и дисплейных ЭЛП с низкой частотой генерации изображения требуются катодлюминофоры (КЛ) с длительным послесвечением, для цветных индикаторных ЭЛП воспроизведение цвета достигается с помощью специальных нелинейных КЛ. Качество цветоразделения (передачи цвета при переходе от одного цвета к другому) экранов зависит от координат цветности КЛ, яркости свечения и характера зависимости последней от тока электронного пучка. Степень отклонения этой зависимости от линейной характеризуется коэффициентом нелинейности ψ (рис. 7.1).

Используя КЛ с разными значениями ψ , можно при модуляции тока луча изменять цвет свечения экрана. Наоборот, в системах, обеспечивающих крупноформатное изображение (проекционное телевидение или наборные многоэлементные устройства), требуется КЛ с линейной токовой характеристикой яркости при очень высоких плотностях возбуждения.

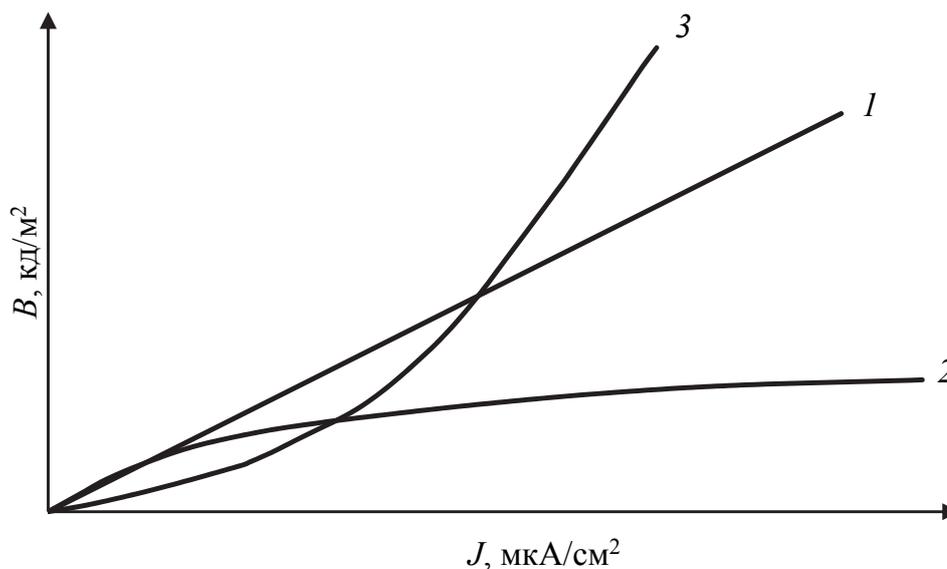


Рис. 7.1. Зависимость яркости катодолуминофора от плотности тока электронного пучка:
 1 — линейная ($\psi = 1$); 2 — сублинейная ($\psi < 1$);
 3 — сверхлинейная ($\psi > 1$)

Для обеспечения на экране площадью 5 м^2 яркости свечения изображения 100 кд/м^2 яркость экрана проекционного кинескопа должна составлять порядка 500 кд/м^2 , что достигается при плотностях тока более 20 мкА/см^2 и высоких ускоряющих напряжениях. При жестких условиях возбуждения КЛ заметно теряют свою яркость, поэтому создание нового поколения специальных ЭЛП потребовало поиска новых КЛ с более высокими светотехническими характеристиками, стабильно работающих при высоких плотностях тока электронного пучка.

В настоящее время можно выделить два основных периода в развитии катодолуминофоров — люминофоры для традиционных электронно-лучевых кинескопов и люминофоры для плоских телевизионных экранов. По имеющимся литературным данным можно выделить следующие основные этапы развития люминофоров для цветного телевидения. Первый период до 1960 г. — период становления, когда в качестве люминофора красного цвета свечения применялся борат кадмия или ортофосфат цинка, активированные марганцем, а также селенид цинка-кадмия или селенид цинка, активированные медью и серебром. В качестве «зеленой» компоненты использовались ортоалюминат и алюминат цинка, активированные марганцем, и сульфид цинка-кадмия, активированные серебром или медью и алюминием. Синий цвет свечения обеспечивали

силикат кальция и сульфиды цинка, активированные марганцем или серебром и магнием. Яркость кинескопов с этими люминофорами составляла 50 кд/м².

С 1964 г. фирма RCA стала применять чисто сульфидную систему из трех люминофоров красного, синего и зеленого цветов свечения. В 1964 г. фирма «Сильвания» объявила о внедрении и использовании эффективного «красного» люминофора на редкоземельной основе – ортованадата иттрия, активированного европием ($YVO_4 : Eu$). Яркость кинескопов повысилась с 50 до 90 кд/м². Начался самый длительный и эффективный период в разработке и применении редкоземельных люминофоров. Редкоземельные люминофоры стали создавать и другие фирмы: RCA ($Y_2O_2S : Eu$), «Дженерал электрик» ($Gd_2O_3 : Eu$), а также «Сильвания» предложила новый редкоземельный люминофор ($Y_2O_3 : Eu$). При этом стоимость 1 кг цветных люминофоров возросла с 33 до 110 долл. США, а в одном кинескопе с диагональю экрана 53 см – с 1 до 3 долл. США.

Долгое время сдерживающим фактором в повышении яркости и цветопередающих свойств был малоэффективный «красный» люминофор, поэтому многие фирмы разрабатывали новые «красные» люминофоры. Только одна фирма RCA изобрела 10 марок редкоземельных «красных» люминофоров, однако наибольшее значение для улучшения потребительских параметров кинескопов имел состав $Y_2O_3 : Eu$. При этом яркость свечения экрана повысилась на 35–40%, улучшилась цветопередача, а соотношение токов всех трех прожекторов кинескопа приблизилось к единице. Новые «красные» люминофоры стимулировали создание более эффективных «синих» и «зеленых» люминофоров. Однако попытки создать эти люминофоры на основе соединений редкоземельных элементов не увенчались успехом. Лучшими «зелеными» и «синими» люминофорами оказались сульфидные. В табл. 7.1 приведены характеристики люминофоров зарубежных фирм того периода.

Следующий этап развития люминофоров связан с их пигментированием – покрытием частиц люминофора слоем соответствующего пигмента с целью улучшения цветопередачи и повышения контрастности. Начался этот этап в начале 70-х гг. XX в. в Японии. Большинство фирм пигментировало «синий» люминофор алюминатом кобальта или ультрамарином, «красный» – оксидом железа, а «зеленый» – оксидом хрома. Улучшение параметров люминофоров и изменение их химического состава способствовало в этот период повышению яркости кинескопов до 200 кд/м².

Таблица 7.1

**Характеристики люминофоров для цветного телевидения
зарубежных фирм [22]**

Марка люминофора	Химическая формула	Яркость (20 кВ, 5 мкА/см ²), нит	Цвет свечения	Координаты цветности	
				x	y
General Electric. Co					
118-330 (P22)	YVO ₄ : Eu	219,5	Красный	0,670	0,320
118-3-83 (P22)	Y ₂ O ₃ : Eu	384,2	Красный	0,650	0,340
118-3-70 (P22)	Y ₂ O ₂ S : Eu	377,3	Красный	0,635	0,345
118-3-92 (P22)	ZnS–CdS : Cu	1097,6	Зеленый	0,315	0,635
118-3-11 (P22)	ZnS : Ag	106,3	Синий	0,150	0,055
Dai Nippon Toruo KK					
P-22	Y ₂ O ₃ : Eu	–	Красный	0,641	0,359
P-22	ZnS–CdS : Ag	–	Зеленый	0,304	0,300
P-22-1	ZnS : Ag	–	Синий	0,145	0,058

Дальнейшее улучшение параметров телеприемников осуществлялось за счет совершенствования в основном конструктивных особенностей кинескопов: колбы кинескопа, теневой маски, электронно-оптической системы, что привело к 4–5-кратному повышению яркости, которая достигла 400 кд/м² при использовании крупнозернистых пигментированных люминофоров.

Этапы изменения состава люминофоров и повышения яркости кинескопов представлены в табл. 7.2 и на рис. 7.2.

Таблица 7.2

**Этапы изменения состава люминофоров для повышения
яркости кинескопов [22]**

Люминофор	До 1960 г.	До 1965 г.	До 1967 г.	До 1970 г.	До 1973 г.
«Красный»	Zn ₃ (PO ₄) ₂ : Mn	ZnS–CdS : Ag	YVO ₄ : Eu	Y ₂ O ₂ S : Eu Y ₂ O ₃ : Eu	Y ₂ O ₂ S : Eu Y ₂ O ₃ : Eu
«Зеленый»	Zn ₂ SiO ₄ : Mn	ZnS–CdS : Ag	ZnS–CdS : Ag	ZnS–CdS : Ag	ZnS–CdS : Cu, Al
«Синий»	ZnS : Ag	ZnS : Ag	ZnS : Ag	ZnS : Ag	ZnS : Ag

Интенсивно развиваются средства отображения информации, использующие явление низковольтной катодoluminesценции (НВК). Для разработки нового поколения дисплейных устройств – вакуумных люминесцентных индикаторов (ВЛИ), дисплеев с полевой эмиссией электронов (ДПЭ) необходимо дальнейшее повышение яркости, светоотдачи и срока службы люминофоров.

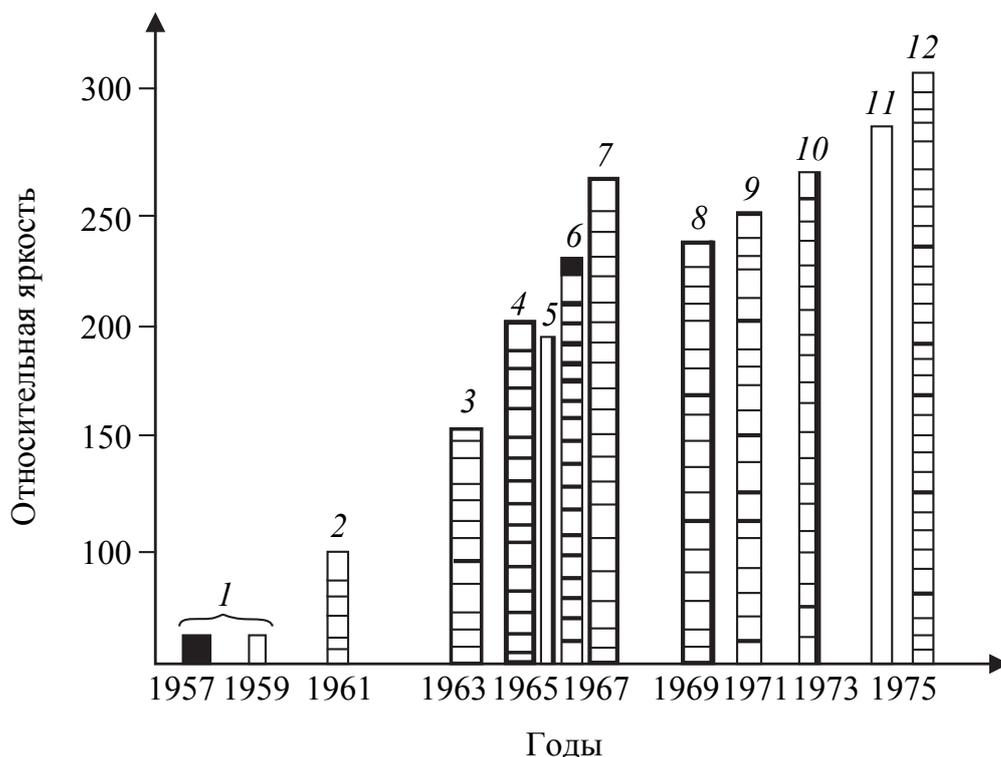


Рис. 7.2. Повышение яркости люминесцентного экрана цветной электронно-лучевой трубки:

- 1–5 – периоды согласно табл. 7.2; 6 – улучшение методики нанесения;
 7, 8 – разработка зеленого компонента $\text{ZnS-CdS} : \text{Cu,Al}$;
 9, 10 – разработка $\text{ZnS-CdS} : \text{Cu,Al}$ с улучшенной яркостью;
 11 – разработка зеленого компонента $\text{ZnS} : \text{Cu,Au,Al}$;
 12 – изобретение крупнозернистых пигментированных люминофоров [22]

Такие специфические условия работы низковольтных дисплейных устройств, как низкая энергия (20–1000 эВ) возбуждающих электронов, высокая плотность анодного тока (до 4–5 mA/cm^2), предъявляют ряд особых требований к низковольтным люминофорам, а именно: достаточно высокая проводимость, высокая эффективность люминесценции при возбуждении в поверхностных областях зерна люминофора, стойкость к облучению потоком электронов большой плотности, устойчивость по отношению к технологическим операциям отжига в различных средах.

Анализ работ отечественных и зарубежных исследователей показывает, что практически все достижения в разработке эффективных низковольтных катодлюминофоров (НВКЛ) связаны с изменением свойств уже известных светосоставов путем модифицирования поверхности или легирования поверхностных областей (табл. 7.3).

Таблица 7.3

НВКЛ для вакуумных люминесцентных индикаторов [23]

Цвет свечения	Марка люминофора	Химический состав	Координаты цветности	ρ , Ом · см	Размер частиц, мкм
Синий	КН-450-1	ZnS : Ag	$x = 0,14-0,16;$ $y = 0,05-0,07$	$>10^{13}$	4-6
	КН-450-2	ZnS : Ag; In ₂ O ₃		10^8-10^{10}	
Зеленый	КН-525-1	ZnS : Cu, Al	$x = 0,28-0,30;$ $y = 0,60-0,64$	$>10^{13}$	4-6
	КН-525-2	ZnS : Cu, Al; In ₂ O ₃		10^8-10^{10}	
	КС-505-2	ZnO : Zn, Si	$x = 0,23-0,27;$ $y = 0,41-0,45$	10^2-10^3	2,5-4,0
	КС-505-3	ZnO : Zn, Si, Ga		$<10^2$	
Красный	КН-626-1	Y ₂ O ₂ S : Eu	$x = 0,61-0,65;$ $y = 0,33-0,37$	$>10^{13}$	5-6
	КН-626-2	Y ₂ O ₂ S : Eu; In ₂ O ₃		10^8-10^{10}	
	КН-650-3	ZnS-CdS : Ag, In	$x = 0,575-0,605;$ $y = 0,395-0,425$		2,5-4,0

подавляющее большинство работ посвящено исследованиям люминофоров на основе первого НВКЛ на основе сульфида цинка и люминофоров на основе сульфидных соединений, тогда как к более стабильным матрицам относятся кислородсодержащие соединения щелочно-земельных и редкоземельных элементов, однако число работ, посвященных комплексному изучению физико-химических условий формирования эффективных НВКЛ на основе кислородсодержащих соединений, ограничено. В настоящее время для успешного применения люминофоров в полноцветных низковольтных дисплейных устройствах требуется увеличить светоотдачу в 1,5–2,0 раза.

Столь значительное повышение эффективности требует всесторонних физико-химических исследований механизма формирования как зерна люминофора, так и приповерхностных областей, в которых протекают важнейшие процессы поглощения и передачи энергии при возбуждении медленными электронами.

Рассмотрение и анализ особенностей физико-химических параметров ряда кислородсодержащих люминофоров позволило сформулировать некоторые общие правила формирования эффективных катодолюминофоров для низковольтных дисплеев:

1. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) является фактором эффективности НВКЛ. Его минимальное значение,

которое обеспечивает максимальную светоотдачу катодолюминесценции при прочих равных условиях, должно превосходить двойную диффузионную длину носителей заряда λ .

2. Соединения, образованные на основе твердых растворов с ограниченной растворимостью, не могут являться матрицами эффективных НВКЛ.

3. Причинами деградации люминофора в экранах низковольтных приборов являются образование под действием адсорбированных на активных центрах поверхности люминофора остаточных газов и продуктов их взаимодействия с электронным лучом, образование избыточного количества анионных вакансий на поверхности, диффузия их внутрь кристалла.

4. Модифицирующее покрытие должно обеспечивать минимальную адсорбционную активность поверхности, выполнять роль буферного слоя, препятствующего диффузии собственных и примесных дефектов через приповерхностные области кристалла.

5. Эффективными модифицирующими покрытиями, замедляющими процесс деградации люминофора в условиях статического вакуума для низковольтных катодолюминесцентных приборов, могут являться химические соединения, у которых расстояние между катионом и анионом меньше, чем у основы люминофора.

6. Установлено, что на эффективность низковольтной люминесценции значительное влияние оказывают проводимость, величина «мертвого» слоя на поверхности люминофора, размеры областей когерентного рассеяния и количество межблочных границ. Показано, что максимальная эффективность как низковольтной, так и высоковольтной катодолюминесценции достигается при размерах ОКР, равных и более чем двойная длина свободного пробега носителей тока в веществе-основании люминофора.

Разработаны технологические рекомендации и получены образцы высокоэффективного НВКЛ ($\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}, \text{Al}$) с уникальными яркостью – более 500 кд/м^2 ($U = 300 \text{ В}$, $j = 100 \text{ мкА/см}^2$) и цветовыми координатами $x = 0,690$ и $y = 0,310$. Оптимальным способом синтеза является термообработка шихты заданного состава ($\text{SrCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$) при температурах, обеспечивающих получение монофазного продукта с размерами ОКР не менее 2λ , в слабовосстановительной атмосфере. Рис. 7.3 дает представление о температурных условиях синтеза данного люминофора и размерах ОКР.

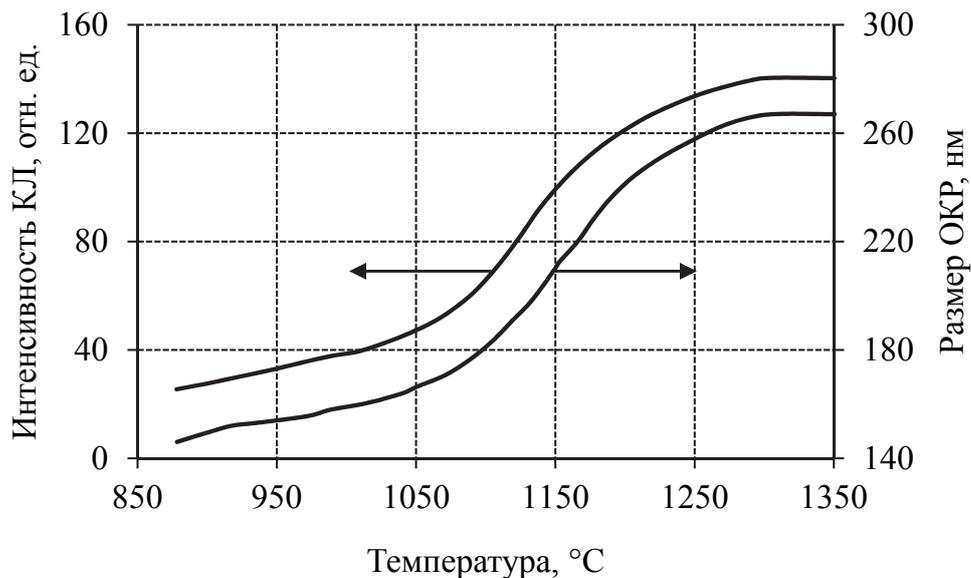


Рис. 7.3. Зависимость интенсивности НВКЛ ($U = 1$ кВ, $j = 2 \cdot 10^{-5}$ А/см²) и размера ОКР от температуры синтеза [23]

Разработаны способы синтеза НВКЛ насыщенного зеленого ($ZnGa_2O_4 : Mn$), голубого ($ZnMgO$), красного ($(Y,Gd)_2O_3 : Eu$) цвета свечения с высокой эффективностью.

Предполагается, что следующий этап в развитии НВКЛ для телевизионного экрана будет связан с люминофорами на основе $Y_6B_4W_3O_{24} : Eu$ («синяя» компонента), $Y_2O_2S : Eu, Si$ («красная» компонента), $Y_4Al_2O_9 : Tb$, $Gd_4Al_2O_9 : Tb$ («зеленая» компонента).

7.2. Люминофоры с длительным послесвечением

В табл. 7.4 приведены характеристики люминофоров с длительным послесвечением. Как упоминалось ранее, они используются в осциллографических, индикаторных и дисплейных электронно-лучевых приборах.

Таблица 7.4

Люминофоры с длительным послесвечением

Цвет свечения	Марка люминофора	Химический состав	ДП, ч	СРЧ, мкм
Зеленый	ФВ-540-1	$ZnS : Cu$	1–2	20
	ФВ-530-Д	$SrAlO_4 : Eu, Dy$	8–10	25
Бирюзовый	ФВ-490-Д	$(Ca, Sr)AlO_4 : Eu, Dy$	8–10	30
Фиолетово-синий	ФВ-440-Д	$CaAlO_4 : Eu, Dy$	8–10	30

Примечание. ДП – длительность послесвечения; СРЧ – средний размер частиц.

Одной из актуальных проблем в области создания люминофоров с длительным послесвечением (ЛДП) является разработка эффективных и стабильных ЛДП желтого и красного цветов свечения с длительностью послесвечения не менее 1 ч и однокомпонентных многофункциональных ЛДП, обладающих способностью при ИК-возбуждении проявлять видимую антистоксовую люминесценцию. Выпускаемые зарубежными фирмами ЛДП красного цвета свечения на основе сульфидов элементов II группы обладают невысокой эффективностью, что существенно ограничивает их практическое применение. Поэтому в последние годы стали проводиться исследования, направленные на создание новых ЛДП с использованием основ различного химического состава. Анализ результатов данных исследований позволил установить, что наиболее перспективными являются ЛДП на основе оксосульфида иттрия Y_2O_2S .

Определены кинетические особенности процесса формирования ЛДП состава $Y_2O_2S : Ti$ в расплаве некоторых соединений. Установлены оптимальные временно-температурные режимы получения ЛДП данного состава с повышенной яркостью послесвечения. Впервые показано, что по степени влияния на яркость послесвечения ЛДП состава $Y_2O_2S : Ti, Mg$ ионы РЗЭ (от Ce до Yb) делятся на три группы:

- ионы (переменной валентности) Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , обладающие высоким сечением захвата дырок, являются эффективными тушителями яркости послесвечения данного ЛДП;
- ионы (переменной валентности) Sm^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} , обладающие высоким сечением захвата электронов, оказывают минимальное тушащее действие на яркость послесвечения данного ЛДП;
- устойчивые трехвалентные ионы Nd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} и Tl^{3+} занимают промежуточное положение по степени влияния на яркость послесвечения данного ЛДП.

Установлен различный характер влияния ионов некоторых РЗЭ (от Ce до Yb) на спектральный состав стационарного излучения и послесвечения ЛДП состава $Y_2O_2S : Ti, Mg$.

На ЗАО НПФ «Люминофор» разработаны и внедрены технологии получения воспроизводимого по качеству ЛДП желтого цвета свечения с повышенной яркостью послесвечения состава $Y_2O_2S : Ti, Mg$ марки ФВ-626 и однокомпонентного многофункционального воспроизводимого по качеству ЛДП состава $Y_2O_2S : Tb, Er, Ti, Mg$ марки ФДА-626/546-1, обладающего способностью при ИК-возбуждении

проявлять видимую антистоксовую люминесценцию. Показано, что наибольшая яркость послесвечения ЛДП состава $Y_2O_2S : Ti_{0,05}$ достигается при прокаливании шихты состава $Y_2O_3, TiO_2, S, Na_2CO_3$ в нейтральной (N_2) или слабовосстановительной (SO_2) атмосфере.

Анализ исследований позволил выделить в процессе термического синтеза три основные стадии формирования ЛДП состава $Y_2O_2S : Ti_{0,05}$ и дать им следующую характеристику.

На первой стадии, связанной с образованием оксосульфидной матрицы ЛДП, первоначально протекают реакции образования серосодержащих соединений натрия. Основным механизмом образования матрицы люминофора Y_2O_2S в интервале температур $900–1200^\circ C$ следует считать реакцию взаимодействия оксида иттрия с расплавами полисульфидов натрия Na_2S_n и газообразной серой. Образование матрицы ЛДП оксосульфида иттрия при температуре $1200^\circ C$ происходит в течение 5–10 мин. Основу морфологической структуры образовавшегося в этих условиях ЛДП составляют слабо спеченные агломераты размером 2–10 мкм, состоящие из плохо сформировавшихся первичных микрокристаллов со средним размером 0,5 мкм. Следовательно, на первой стадии прокаливания завершается образование матрицы ЛДП – оксосульфида иттрия и начинается формирование люминофора с высокой степенью разупорядоченности кристаллической решетки и, как следствие, с низкой яркостью послесвечения.

На второй стадии происходит дальнейшее формирование люминесцирующего твердого раствора $Y_2O_2S : Ti$ и образование из первичных микрокристаллов хорошо сформированных частиц размером 2–5 мкм. Кроме того, на этой стадии прокаливания протекает термический отжиг пор, вакансий, линейных и поверхностных дефектов, а также более равномерное распределение активирующих ионов по объему микрокристалла люминофора. Именно эти процессы на данной стадии влияют на яркость послесвечения ЛДП.

На третьей стадии прокаливания завершается процесс формирования люминесцирующего твердого раствора ЛДП состава $Y_2O_2S : Ti_{0,05}$.

Результаты рентгенофазового анализа, термостимулированной люминесценции, люминесцентного и электронно-микроскопического анализов позволили установить, что на этой стадии скорость формирования ЛДП начинает лимитировать процесс перекристаллизации мелких в более крупные и совершенные микрокристаллы.

Скорость этого процесса из-за невысокой растворимости оксо-сульфида иттрия в расплаве серосодержащих соединений натрия даже при высоких температурах (1200°C) невысока. Из вышеизложенного следует, что применение расплава минерализатора со значительно большей, чем у сульфида натрия, удельной растворимостью оксида и оксосульфида иттрия должно способствовать при прочих равных условиях повышению скорости протекания процесса перекристаллизации и значительно интенсифицировать процесс получения ЛДП состава $Y_2O_2S : Ti$. Максимальная яркость послесвечения, необходимый фазовый и гранулометрический состав ЛДП на основе оксосульфида иттрия, активированного ионами титана, достигаются при использовании метода синтеза, который предусматривает прокаливание смеси Y_2O_3, TiO_2 с Na_2CO_3, S в расплаве фтористого лития в нейтральной или SO_2 -атмосфере при 1200°C в течение 2 ч.

Экспериментально подтверждена возможность повышения яркости послесвечения ЛДП состава $Y_2O_2S : Ti$ путем соактивации его двухвалентными ионами магния. Определены основные закономерности изменения люминесцентных свойств оксосульфида иттрия, активированного ионами титана и магния. Установленные закономерности явились основой для разработки промышленной технологии получения ЛДП желтого цвета свечения с повышенной яркостью послесвечения состава $Y_2O_2S : Ti, Mg$, выпускаемого на ЗАО НПФ «Люминофор» под маркой ФВ-626.

Установлено, что совместная активация Y_2O_2S ионами $Ti^{4+}, Mg^{2+}, Yb^{3+}$ и Er^{3+} позволяет получить новые однокомпонентные многофункциональные люминофоры состава $Y_{1,975-x}Yb_{0,025}Er_xO_2S : Ti_{0,12}Mg_{0,04}$ с уникальным набором следующих спектральных характеристик:

- 1) желтой люминесценцией при стационарном УФ-возбуждении;
- 2) широкополосным желтым послесвечением с $\lambda_{max} = 626$ нм после выключения источника УФ-возбуждения;
- 3) преимущественно узкополосной зеленой антистоксовой люминесценцией с $\lambda_{max} = 546$ нм при ИК-возбуждении (960 нм);
- 4) преимущественно узкополосной красной антистоксовой люминесценцией с $\lambda_{max} = 670$ нм при ИК-возбуждении (1,55 мкм).

Разработанный люминофор внедрен в производство на ЗАО НПФ «Люминофор» и выпускается под маркой ФДА-626/546-1.

Перспективными средствами отображения информации являются газоразрядные индикаторные приборы (ГИП), или плазменные

газоразрядные панели (ПП). Этот тип дисплеев по своей структуре относится к классу матричных индикаторов, в которых светоизлучающие ячейки образуют прямоугольную матрицу. Управление ячейками в простейшем случае производится с помощью двух взаимно перпендикулярных систем электродов. Ультрафиолетовое излучение газового разряда возбуждает фотолюминофор, нанесенный на стенки ячейки. Существует несколько типов ГИП, области использования которых определяются размером экрана по диагонали, его информационной емкостью и спектральными характеристиками.

Сопоставление этих параметров показало, что для настенных телевизоров пригодны плазменные панели. В ГИП применяются тяжелые инертные газы (криптон, ксенон), основная доля излучения которых приходится на УФ-область, которая возбуждает свечение фотолюминофоров. Выпускаются ГИП двух типов, в которых возбуждение газового разряда осуществляется постоянным или переменным током. Для передачи визуальной информации в плазменных панелях (ПП) используются люминофоры трех основных цветов (красный, зеленый, синий). При включении (выключении) каждого элемента изображения (пикселя) газовый разряд выполняет функцию выбора цвета свечения.

Интенсивное развитие измерительной техники, вычислительных машин, телевидения и систем управления привело к необходимости обрабатывать и отображать визуально значительные массивы информации. На повестку дня встала задача создания высокоэффективных устройств отображения информации. Важной составной частью таких устройств являются индикаторы – приборы, преобразующие электрические сигналы в световые. В обычных измерительных приборах и устройствах, а также на пультах управления применяются сравнительно простые индикаторы, показывающие цифры, буквы и различные знаки. Значительно более сложные задачи выполняет индикатор в дисплее ЭВМ, где необходимо отображение большого числа разнообразных знаков и графиков, определяемых тысячами единиц, и обеспечение связи между экраном ЭВМ и оператором. Еще более сложные задачи призван выполнять индикатор в телевидении, радиолокационных и автоматических системах управления (АСУ), где требуется полутонное или даже цветное изображение при очень большом числе элементов разложения.

Начиная с 1964 г. наибольшее развитие получили газоразрядные индикаторные приборы интегрального типа. Они имеют ряд существенных преимуществ перед перечисленными выше индикаторами

экранный тип, а устройства отображения информации, собранные на ГИП, эффективно выполняют следующие функции: преобразование информации из электрической формы в световую, адресация информации в ячейки индикатора, запоминание информации. С середины 60-х гг. XX в. выпрямительные и преобразовательные приборы стали вытесняться мощными полупроводниковыми, и в 70-х гг. этот процесс почти полностью завершился. В результате конкурентной борьбы выстояли только те приборы, которые обладали уникальными свойствами, в первую очередь газоразрядные индикаторные приборы, в которых удачно сочетаются электрические и световые характеристики, и сильноточные коммутаторы. В середине 60-х гг. XX в. был создан новый подкласс индикаторных приборов тлеющего разряда – газоразрядные индикаторные панели.

ГИП подразделяются по опорному напряжению на матричные ГИП переменного тока и ГИП постоянного тока. Они включают сегментные индикаторы для отображения малого и среднего объема информации и матричные индикаторы для отображения большого объема информации.

Первая панель на переменном токе была запатентована в университете Иллинойса (США) Батцером и Слотовым в 1966 г. Первой фирмой, начавшей выпускать плазменные панели (ГИП переменного тока), была Owens-Illinois (США). Преимуществом ГИП переменного тока по сравнению с ГИП постоянного тока является наличие памяти. По разрешающей способности ГИП переменного тока превосходит ГИП постоянного тока.

Начало работ по определению принципов построения ГИП постоянного тока относится к 50-м гг. XX в. Экспериментальная панель постоянного тока была предложена в 1968 г. сотрудниками фирмы Philips Research Lab. (Нидерланды). В ГИП постоянного тока электроды находятся в непосредственном соприкосновении с газом. Панели постоянного тока производятся как сегментные, так и матричные.

Параллельно со знаковыми и цифровыми индикаторами велась разработка матричных индикаторов. В отличие от панелей малого и среднего объема ГИП большого объема работают в режиме запоминания отображаемой информации. В начале 70-х гг. XX в. был создан первый отечественный (СССР) промышленный образец панели постоянного тока на 160 знакомест ГИП-10000, а затем модуль на его основе. Фирма Burroughs разработала панель на пульсирующем токе, достоинством которой являлось, по сравнению

с предыдущим типом панели, отсутствие токоограничивающих элементов. Большим достижением в разработке ГИП явилось создание фирмой Burroughs в 1970 г. панели со самосканированием – переносом разряда от элемента к элементу.

Ван Хустен, Джексон и Вестон нашли метод получения градаций яркости изображения и предложили конструкцию панели постоянного тока с самосканированием для использования в качестве экрана черно-белого телевизора. Свойство ГИП постоянного тока воспроизводить полутоновые изображения является их существенным преимуществом перед ГИП переменного тока.

Следующим шагом в развитии ГИП было получение цветных изображений. Для этой цели Форман в 1972 г. использовал отрицательное свечение тлеющего разряда в комбинации со свечением, получающимся в результате воздействия ультрафиолетового излучения на люминофор, покрывающий внутренние стенки ячеек. Для увеличения яркости Джоанн, сотрудник фирмы Philips Research Lab., предложил использовать, кроме катодного свечения, свечение положительного столба разряда, увеличив для этого длину ячейки дисплея. В начале 70-х гг. XX в. отечественной промышленностью были освоены образцы крупноэлементных панелей постоянного тока зеленого цвета свечения для универсальных экранов коллективного пользования. В Японии были разработаны две экспериментальные панели для телевизионных экранов, использующие положительный столб разряда с самосканированием.

Работа по созданию цветных панелей велась и для ГИП переменного тока. В 1972 г. фирма Owens Illinois завершила разработку первой трехцветной панели Digivns. На базе этой панели фирмами США было опробовано создание телевизионных экранов. Для того чтобы показать преимущество ГИП над приборами аналогичного типа, проведем сравнение ГИП с аналогичными приборами более раннего поколения, используя понятие матрицы и ее свойств. Возьмем один класс (тип) газоразрядных приборов – декатроны. В 1950 г. Бекон и Поллард, работавшие в фирме Ericson Research Lab. (Англия), описали новый тип прибора тлеющего разряда, сочетающий в себе функции десятичного счетчика и индикатора, – декатрон. Первый декатрон был двухимпульсного типа. Уже через 2 года Актоном, работавшем также в фирме Ericson Research Lab., был описан другой тип декатрона, – одноимпульсный. Недостатком одноимпульсных декатронов является невозможность их применения для реверсивного счета. Разработка десятипозиционных счетных и коммутаторных

приборов – деكاتронов началась в 1952 г. под руководством Ф. М. Яблонского и Г. М. Янкина. Использование деكاتронов позволяет значительно упростить конструкцию счетных и других схем, причем результаты счета можно прочесть непосредственно по положению разрядного сечения, видимого через стеклянный баллон прибора.

Анализ показывает, что ГИП по своим характеристикам лучше аналогичных приборов этого класса деكاتронов, и они удовлетворяют по своим параметрам требованиям времени. ГИП за последние годы получили интенсивное развитие и стали одним из основных типов электронных приборов для отображения информации. Применение ГИП позволяет создать плоские табло и большие экраны индивидуального и группового пользования с высокой разрешающей способностью, в которой может быть предусмотрено оптическое совмещение информации с изображением различных объектов. Эти изображения могут быть многоцветными и условно трехмерными в результате использования градаций яркости свечения. Благодаря возможности получения на ГИП градаций яркости является перспективным применение матричных плазменных панелей для приема черно-белого и цветного телевизионного изображений. Идет непрерывное совершенствование, появляются все новые и новые возможности и характеристики ГИП. Таким образом, улучшение панелей способствует непрерывному расширению области использования, увеличению их конкурентоспособности по отношению к другим информационным устройствам.

7.3. Люминофоры для плазменных панелей

Люминофоры для экранов ГИП должны иметь:

- высокую яркость (более 150–200 кд/м²);
- высокую контрастность изображения (более 100 единиц);
- высокую частоту регенерации изображения (свыше 50 Гц, т. е. отсутствие мелькания изображения);
- информационную емкость более 512×512 элементов;
- разрешающую способность по полю экрана более 10 линий/см;
- количество воспроизводимых цветов более 10⁶.

Выполнить эти требования сложно, но возможное применение этих устройств в интенсивно освещенных помещениях или в условиях солнечной освещенности требует почти 10-кратного повышения указанных количественных характеристик. Поэтому высокие

требования предъявляются к люминесцентным материалам, предназначенным для использования в плазменных приборах.

Важнейшими методами синтеза эффективных фотолюминофоров для вакуумного ультрафиолета являются:

- 1) создание упорядоченной катионной подрешетки матрицы люминофора;
- 2) разработка способов строго координатного адресного расположения активирующих ионов в решетке;
- 3) создание набора анионных лигандов в матрице;
- 4) дозированное введение ионов сенсibilизаторов, располагающихся строго на заданном междоузельном расстоянии от основного иона;
- 5) создание в основе люминофора высокоэффективных активаторных пар;
- 6) формирование специальных замкнутых структурных областей в виде циклов;
- 7) создание областей упорядоченной передачи энергии в виде световозбуждения проводных структур, нитей, колодцев;
- 8) формирование квантоворазмерных элементов, исключающих дальнедействующую передачу энергии.

Реальными технологическими приемами получения эффективных люминофоров являются:

- применение первичных прекурсоров, обеспечивающих равномерное безградиентное введение активирующей примеси;
- использование приемов градиентного термоциклирования и ступенчатых термообработок;
- термообработка в режиме с контролируемой газовой средой;
- применение приемов газофазного равномерного травления в процессе термообработки люминофора;
- совмещение диффузионных и прекурсорных вариантов введения активирующих примесей;
- предварительное концентрирование активирующих примесей на поверхности зерен с последующим их градиентным введением в объем зерен;
- использование расплавных минерализующих систем для жидкофазного легирования зерен примесями активаторов и сенсibilизаторов;
- применение методов термически контролируемого распада твердого раствора гомогенного или, наоборот, гетеровалентного активатора в матрице люминофора.

В исторически первой триаде люминофоров для ПП в качестве «красной» компоненты использовался ортофосфат цинка-марганца, «зеленую» компоненту представлял ортосиликат цинка-марганца, «синюю» – вольфрамат кальция. Показательно применение одного и того же иона – Mn^{2+} ($1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^5$) для создания люминофоров, излучающих в красной и зеленой областях спектра. Это связано с чувствительностью основных излучающих переходов Mn^{2+} к координационному числу катионного узла матрицы люминофора. В ромбическом ортофосфате цинка координационное окружение марганца соответствует схеме $Mn-6O$. В ромбоэдрическом ортосиликате цинка координационное окружение марганца другое и соответствует схеме $Mn-4O Mn^{2+}$.

В решетке ортофосфата взаимодействие активирующего иона Mn^{2+} с окружением очень сильное. Поэтому стоксовый сдвиг между линиями поглощения и высвечивания очень высок. Это же сильное взаимодействие обуславливает высокое значение полуширины основной полосы излучения Mn^{2+} ($\lambda_{0,5} > 100$ нм). В ортосиликате цинка для четырехжды координированного Mn^{2+} силовое взаимодействие с окружением меньше, что уменьшает полуширину основной линии излучения до $\lambda_{0,5} = 45$ нм. Стоксовый сдвиг между полосой возбуждения и излучения также возрастает при этом на 100 нм. Люминофоры первой триады в качестве активаторов имели d -элементы, обеспечивающие широкополосное излучение с высокой цветовой насыщенностью.

«Синий» фотолюминофор $CaWO_4$ имеет структуру шеелита с тетрагональной решеткой, в которой координационное число узла Ca^{2+} КЧ = 4. Центром свечения в вольфрамате может быть ртутеподобный ион Pb^{2+} , обеспечивающий широкополосное излучение с $\lambda_{max} = 446$ нм и значительной полушириной $\lambda_{0,5} = 110$ нм.

Первая широкополосная триада для экранов ПП обеспечивала достаточно высокий охват (площадь треугольника на цветовом графике XYZ), но имела существенные недостатки: низкую квантовую эффективность ($\eta = 40-60\%$), большую длительность послесвечения для «красного» и «зеленого» люминофоров, превышающую стандартное время демонстрации телевизионного кадра ($\tau = 20$ мс).

Позднее была предложена триада, в которой «синий» и «красный» люминофоры имели в качестве активатора редкоземельные ионы Eu^{2+} (синий) и Eu^{3+} (красный). «Красный» люминофор имел состав $Y_2O_3 : Eu$, в котором центр свечения образован ионами Eu^{3+} ,

шестикратно координированными кислородом, что обеспечивало узкополосное оранжевое излучение Eu^{3+} . Квантовый выход люминесценции $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ составлял $\eta = 60\text{--}70\%$, что в сравнении с фосфатным люминофором позволило существенно повысить эффективность трехцветного экрана в целом. Предложенный новый «синий» люминофор состава $\text{Ba}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ по координатам цветности приближался к телевизионному стандарту ($x = 0,15$, $y = 0,05$), имел структуру магнетоплюмбита, обеспечивающую интенсивное широкополосное излучение с очень короткой длительностью послесвечения $t_{0,1} \approx 400$ нс.

Совершенствования коснулись и «зеленого» люминофора на основе ортосиликата цинка-марганца. Его недостаток в виде очень длительного послесвечения пытались преодолеть увеличением концентрации активных центров Mn_{Zn} до 5% атомных вместо ранее использовавшихся $[\text{Mn}_{\text{Zn}}] = 1\%$.

По цветовому охвату новая триада была несколько лучше, чем первичная, однако ее недостатком являлся ненасыщенный красный цветовой тон излучения люминофора ($\lambda = 610$ нм вместо $\lambda = 635$ нм). Кроме того, даже сокращенная до 10–12 мс длительность послесвечения центра Mn_{Zn} в ортосиликате цинка оказалась слишком высокой, чтобы адекватно отображать динамическую телевизионную и информационную картину.

В начале 90-х гг. XX в. была предложена новая триада, в которой ортосиликат цинка-марганца, имеющий структуру виллемита, был заменен на алюминат бария-марганца $\text{BaAl}_6\text{O}_{10} : \text{Mn}$. Некоторое сокращение длительности послесвечения Mn_{Ba} -центра обеспечивало отображение динамической картины. Улучшен был также цветовой тон «красного» люминофора, где ортоборат иттрия-гадолиния-европия имел доминирующую длину волны, сдвинутую в длинноволновую сторону с $\lambda = 626$ нм. Первые промышленные выпуски ПП проводились с использованием второй и третьей триады, при этом было установлено, что яркость экранов плазменных панелей не превышает значения 130–150 кд/м², что практически вдвое уступало яркости экранов цветных кинескопов.

Детальные исследования показали, что причиной невысокой яркости свечения является динамическое насыщение марганцевых центров свечения Mn_{Zn} или Mn_{Ba} в «зеленом» люминофоре. При длительности послесвечения $t_{0,1} = 10\text{--}12$ мкс эти центры разгорались за 200–400 мкс, тогда как время импульса газового разряда

на зеленом пикселе не выше 200 нс. Динамическое насыщение центров свечения в «зеленом» люминофоре удалось преодолеть, полностью изменив состав «зеленого» люминофора: вместо ортосиликата цинка-марганца был предложен люминофор состава ортоборат иттрия-гадолиния-тербия. Благодаря наличию в нем Tb-активаторного центра люминофор разгорается практически за оптимальное время ~ 500 нс и выдерживает без насыщения вдвое-втрое большую мощность газового разряда, что позволило увеличить яркость экрана ПП до 300–400 кд/м².

Благодаря всем вышеперечисленным усовершенствованиям люминофоров, а также конструкции плазменной панели в целом, удалось решить сложную проблему создания современного плоского экрана с размерами по диагонали от 1,0 до 1,6 м с колориметрическими и эргономическими параметрами, соответствующими современным требованиям. Нерешенной проблемой является повышение эффективности экранов плазменных панелей, полная световая эффективность которых не превышает 3 лм/Вт.

Причина низкого полного КПД плазменной панели состоит в том, что энергия кванта полезного излучения вчетверо или более ниже энергии первичного излучения газового разряда атома ксенона. Низкий КПД преобразования излучения в ПП сопровождается перегревом люминофора в трехцветном экране, рабочая температура которого превышает 50–70°C, что также является дополнительной причиной понижения интегральной интенсивности экрана ПП. Поэтому стратегической проблемой при создании новых поколений люминофоров для ПП является использование явления двухквантовой люминесценции, которое наблюдалось в некоторых люминофорах, активированных ионом Pr²⁺, например NaY_{1-x}Pr_xF₄. Коротковолновой ультрафиолетовый квант с $h\nu = 8\text{--}10$ эВ в люминофорах подобного типа за очень короткое время распадается на два низкоэнергетичных кванта с энергией каждого, близкой к значению $h\nu = 4\text{--}5$ эВ. Такой квант вызывает свечение иона Pr³⁺. Красная люминесценция Pr³⁺ в виде двух квантов излучения, приходящихся на один высокоэнергетичный квант с $h\nu = 8\text{--}10$ эВ, имеет более высокий КПД = 40%. Подобные люминофоры состава NaYF₄ : Pr интенсивно исследуются, но их основной недостаток заключается в низкой радиационной устойчивости, обусловленной образованием F-центров в матрице люминофора.

В табл. 7.5 приведены данные по различным люминофорным триадам, использовавшимся в производстве ПП на протяжении

последних 30–40 лет. Прирост эффективности экранов ПП составляет порядка 100 за десятилетие, что существенно больше, чем было достигнуто для экранов цветной электронно-лучевой трубки (40%) за это время.

Таблица 7.5

Свойства люминофоров для ГПП [8]

№	Состав	ЦС	ЦК		λ_{\max} , нм	$\lambda_{0,5}$, нм	$\tau_{0,1}$, мс	ОЭТ, %
			x	y				
1	$Zn_3(PO_4)_2 : Mn$	Красный	0,674	0,326	635	80–100	40	40
	$Zn_2SiO_4 : Mn$	Зеленый	0,21	0,71	525	50	20	
	$CaWO_4 : Pb$	Сине-голубой	0,169	0,132	440	100	<1	
2	$Y_2O_3 : Eu$	Оранжево-красный	0,639	0,346	611	5	3	80
	$Zn_2SiO_4 : Mn$	Зеленый	0,21	0,71	525	50	10–12	
	$BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$	Синий	0,15	0,08	452	56	<1	
3	$(Y,Gd)BO_3 : Eu$	Оранжево-красный	0,65	0,34	626	5	3	90
	$BaAl_6O_{10} : Mn$	Зеленый	0,17	0,72	515	45–50	8	
	$BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$	Синий	0,15	0,06	450	52	<1	
4	$(Y,Gd)BO_3 : Eu$	Оранжево-красный	0,645	0,348	–	3	–	120
	$(Y,Gd)BO_3 : Tb$	Зелено-желтый	0,32	0,61	–	3	–	
	$BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$	Синий	0,15	0,049	–	<3	–	

Примечание. № – номер триады; ЦС – цвет свечения; ЦК – цветовые координаты; ОЭТ – относительная эффективность триады.

Высокая эффективность достигается в экранах, в которых используется два узкополосных редкоземельных люминофора («зеленый» и «красный») на основе ортоборатов тербия и европия, что объясняется коротким послесвечением каждого из этих люминофоров и отсутствием в результате этого яркостного насыщения при высоких мощностях возбуждения. Последнее позволило довести яркость свечения экранов ПП до 500–750 кд/м², что до сих пор не достижимо на экранах стандартных массовых цветных электронно-лучевых трубок.

В табл. 7.6 приведены характеристики современных люминофоров для ПП. Спектры люминесценции для этих марок люминофоров при возбуждении на длине волны 193 нм показаны на рис. 7.4.

Таблица 7.6

Технические характеристики современных люминофоров для ПП [25]

Цвет (вид) излучения	Марка люминофора	Химический состав	Квантовый выход (при возбуждении 147 нм)	Координаты цветности	Время затухания яркости до 5%, мс	Распределение частиц, %, по размеру	
						<14 мкм	>20 мкм
Синий	ФГИ-455-2	$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}$	0,6	$x = 0,17;$ $y = 0,12$	0,5	70	20
Белый	ФГИ-490-1	$2\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	0,6	$x = 0,26;$ $y = 0,34$	0,5	80	10
Зеленый	ФГИ-528-1	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$	0,8–0,9	$x = 0,18;$	10–40	80	10
				$y = 0,75$			
				$x = 0,22;$ $y = 0,68$			
Желтый	ФГИ-528/593-1	Смесь люминофоров $\text{YVO}_3 : \text{Eu},$ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$	0,65	$x = 0,44;$ $y = 0,53$	18	80	20
Красный	ФГИ-627/593-1	$\text{YVO}_3 : \text{Eu}$	0,7	$x = 0,65;$ $y = 0,34$	7	90	10

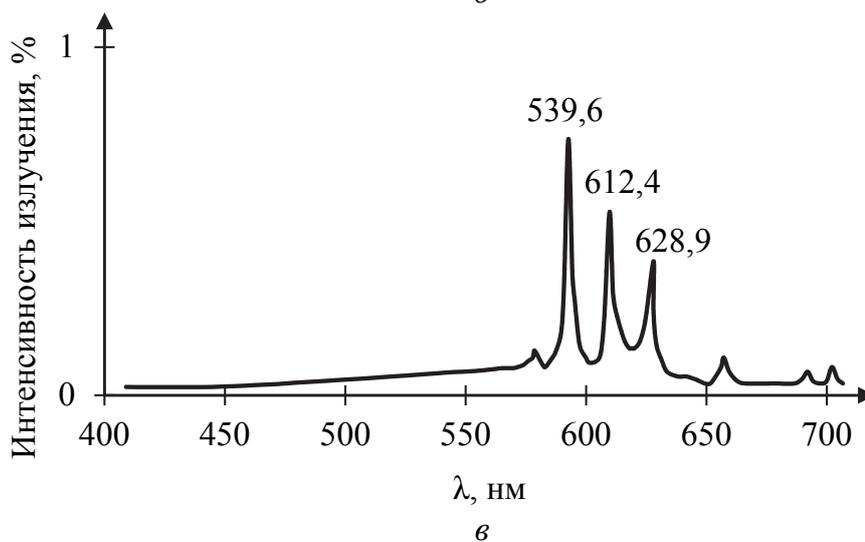
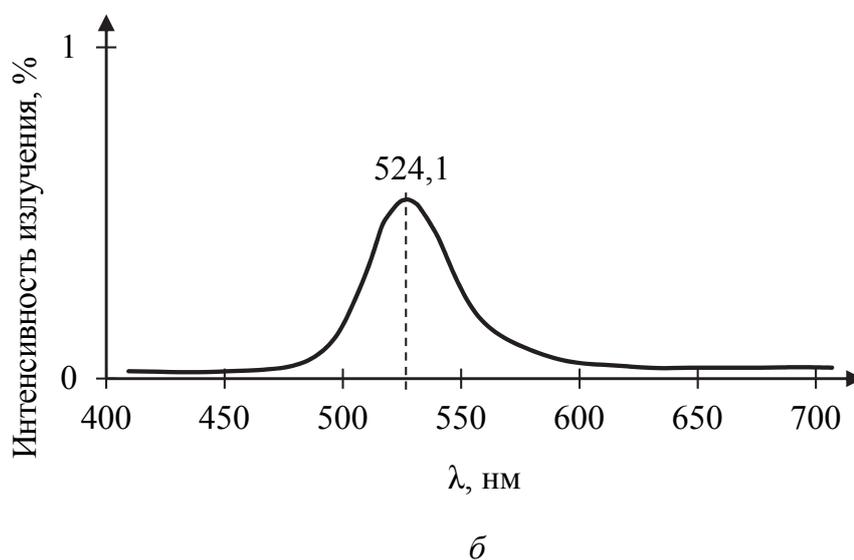
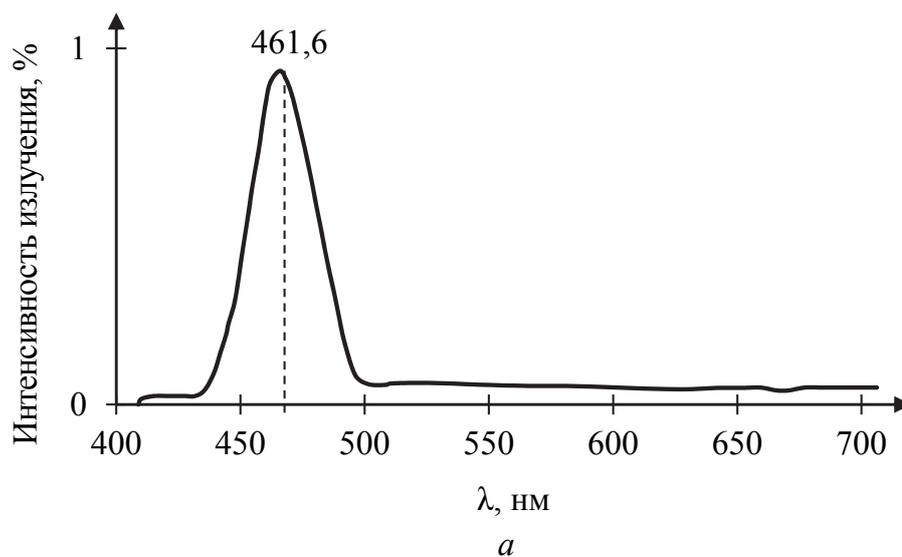


Рис. 7.4. Спектры излучения люминофоров:
a – «синего» ФГИ-455-2; *b* – «зеленого» ФГИ-428-1;
v – «красного» ФГИ-627 [26]

Спектр люминесценции для люминофоров ФГИ-455-2 («синий») и ФГИ-428-1 («зеленый») представляет собой широкую полосу с максимумами при 461,6 и 524,1 нм соответственно. Спектр люминесценции люминофора ФГИ-627 («красный») представляет собой систему узких полос. Последнее обстоятельство накладывает повышенные ограничения на согласование спектра излучения газового разряда со спектром фотопоглощения люминофора с целью минимизации потерь при преобразовании энергии УФ-разряда в видимое излучение, испускаемое люминофором. Следует отметить недостаточную яркость свечения «зеленого» люминофора. Интенсивности свечения, проинтегрированные по спектру излучения при одинаковых условиях накачки, соотносятся как 1 : 0,45 : 0,7 для «синего», «зеленого» и «красного» люминофоров соответственно.

Одной из причин низкой световой отдачи светоизлучающих приборов может быть деградация люминофоров во время процессов технологической обработки с нагревом до 6000°С. Для оценки влияния этого фактора были сняты зависимости яркости свечения люминофоров в максимуме полосы излучения для различных точек технологического цикла при производстве плазменных панелей. Максимально устойчивым является «синий» люминофор ФГИ-455-2. Для него падение яркости за время прохождения панели по технологическому циклу составило менее 10%. Люминофоры ФГИ-520 и ФГИ-627 с падением яркости на 35 и 23% соответственно обладают пониженной термической стойкостью. Следует подчеркнуть необходимость дальнейшего совершенствования «красного» и «зеленого» люминофоров, подходящих для применения в плоских плазменных панелях. Люминофоры ФГИ-528-1 и ФГИ-539-1 являются слишком медленными, что приведет к ограничению максимальной частоты следования импульсов подсветки панели и, следовательно, яркости панели. «Синий» люминофор ФГИ-455-2 пригоден для использования в плоских плазменных панелях.

При сравнении образцов панели на основе вышеперечисленных российских люминофоров и панели фирмы Fujitsu было обнаружено, что ФГИ-455-2 обеспечивает более чистый синий цвет, чем соответствующий японский люминофор, «зеленые» люминофоры одинакового качества, «красный» люминофор ФГИ-627/593-1 излучает красно-оранжевое свечение и проигрывает по чистоте света соответствующему японскому люминофору.

Требования, предъявляемые к люминофорам, используемым в электронно-лучевых приборах. Частоты излучения КЛ могут находиться в видимой, УФ-, ИК-областях. Длительность их послесвечения меняется в диапазоне 10^{-7} – 10^2 с. В каждом конкретном случае используется люминофор со специальными свойствами, которые обеспечиваются природой КЛ и строго определенными условиями его синтеза.

Помимо комплекса начальных светотехнических характеристик каждого КЛ, регламентируемых ТУ, необходимо их сохранение в процессе изготовления и эксплуатации прибора. Одним из важнейших требований к люминофорам для ЭЛП является их вакуумная устойчивость. По этой причине неприменимы все органические люминофоры, которые не выдерживают прогрева в вакууме при 350 – 450°C .

При изготовлении ЭЛП люминесцирующие поверхности (экраны) проходят целый ряд технологических операций, оказывающих существенное влияние на свойства люминофора. К таким операциям относятся прогрев экранов до 400°C на воздухе с целью удаления органических веществ и отжиг в вакууме при обезгаживании экрана и прибора. При изготовлении экранов цветных кинескопов добавляется еще операция склейки экрана с конусом при температуре до 450°C . Изменение свойств люминофоров при перечисленных операциях зависит от состава основного вещества, природы активатора, а также от условий синтеза люминофора. Помимо этого, разрушение люминофора может происходить в процессе его эксплуатации. Из всех используемых в практике КЛ более всего подвержены разрушению люминофоры группы соединений $A^{II}B^{VI}$.

Стабильность люминофора характеризуют:

1) *химическая стойкость* – стойкость по отношению к различным химическим воздействиям, в частности к окислению при отжиге в окислительной среде и при воздействии других агентов, применяемых в технологических операциях;

2) *термическая стойкость* – стойкость к вакуумной обработке при высокой температуре;

3) *радиационная стойкость* – стойкость к разрушению под действием электронной бомбардировки в процессе эксплуатации ЭЛП;

4) *примесная стойкость* – стойкость к воздействию микропримесей различных металлов, попадающих на экран и влияющих на его люминесцентные характеристики.

В большинстве работ, посвященных стабильности люминофоров, учитывалось только изменение люминесцентных характеристик и не уделялось внимание изменению химического состава люминофора в процессе отжига, что очень важно для понимания сущности происходящих при этом процессов. Примером является исследование причин снижения яркости люминофоров ZnS–CdS : Ag в процессе изготовления экранов кинескопов цветного телевидения. Именно анализ состава твердых растворов позволил не только установить природу протекающих процессов, но и дать конкретные рекомендации по повышению стабильности люминофоров.

На радиационную стойкость КЛ существенное влияние оказывают структура основного вещества, степень дисперсности порошка люминофора (более крупные кристаллы имеют большую стабильность), условия возбуждения и особенно повышение температуры экрана и ухудшение вакуума в приборе (при ионной бомбардировке снижение яркости свечения происходит в 10^6 раз больше, чем при электронной).

На примесную стойкость сульфидных КЛ существенно влияют ионы тяжелых металлов (меди, железа, никеля), которые могут попадать в люминофор из воды и вспомогательных растворов, применяемых при изготовлении экранов, а также с пылью производственных помещений. Присутствие их приводит к образованию цветных или темных точек на экране после выжигания органических веществ. Поскольку скорость диффузии примесей зависит от температуры отжига экранов, снизить вероятность образования цветных точек можно понижением температуры. Однако по технологическим требованиям отжиг экранов ЭЛП производится при температуре 400–450°C, что достаточно для диффузии ионов тяжелых металлов, например меди. Этому процессу способствует наличие в суспензиях, используемых для осаждения экранов, солей, являющихся хорошими минерализаторами. На скорость диффузии примесей в люминофор влияют также состояние поверхности зерна КЛ и степень сформированности структуры решетки основного вещества.

Низкотемпературный отжиг сульфидных КЛ стимулирует процессы их распада. Причиной снижения яркости в этом случае является происходящее при распаде уменьшение концентрации активатора в основе люминофора и образование на его поверхности темноокрашенной фазы сульфида активатора.

Для ЭЛП массового применения из эксплуатационных характеристик люминофоров наибольшее значение имеют химическая,

термическая и примесная стойкость. Радиационная стойкость в меньшей степени влияет на параметры и срок службы ЭЛП.

Кроме светотехнических характеристик люминофоров, качество экранов ЭЛП определяют технологические параметры люминофора. К ним относятся гранулометрический состав порошка люминофора и способность формировать пленку на поверхности экрана. Параметр «наносимость» включает совокупность физико-химических характеристик люминофора, связанных в основном с его поверхностными свойствами, а также со свойствами связующего вещества (биндера), применяемого при нанесении экранов.

Для оценки качества наносимости люминофора в технические условия введен показатель гидроемкости, характеризующий смачивание порошка люминофора дисперсионной средой суспензии и зависящий от гранулометрического состава люминофора. Кроме того, на наносимость влияет поведение имеющихся на поверхности частиц всех сульфидных КЛ пленок различного состава, повышающих их химическую стойкость и стабильность в условиях работы прибора.

Люминофоры на основе соединений РЗЭ обладают более высокой стабильностью по сравнению с цинксульфидными. Оксисульфидные люминофоры по своим светотехническим характеристикам превосходят все другие известные редкоземельные КЛ. На их основе синтезирован однокомпонентный КЛ белого цвета свечения с цветовой температурой, близкой к 8500 К, что позволило исключить цветовую неоднородность свечения экранов кинескопов черно-белого телевидения, использующих механическую смесь двух люминофоров. Люминофоры на основе оксисульфидов РЗЭ характеризуются высокой химической, термической и примесной стойкостью и легко регулируемым гранулометрическим составом. Существенным преимуществом их является высокая радиационная стойкость в условиях жесткого электронного возбуждения, что важно для крупноформатного проекционного телевидения.

При синтезе люминофоров на основе оксисульфидов РЗЭ используются методы гомогенного осаждения основного вещества, активаторов и соактиваторов, управление ростом кристаллов люминофора на стадии прокалики, модифицирование поверхности и др. Расчеты показывают, что для улучшения характеристик люминофора (яркости, стабильности) основное вещество должно содержать ионы с большими координационными числами, например S^{2-} , Se^{2-} , Ge^{4+} , Ga^{3+} , In^{3+} , а также ионы с большими атомными массами. Светоотдача сульфидных и оксисульфидных редкоземельных

КЛ была увеличена в среднем на 12–15%, что дает возможность увеличить яркость экранов цветных кинескопов до 300–350 кд/м². Разработка ярких люминофоров позволяет создавать более безопасные по электромагнитному излучению цветные кинескопы.

С начала 90-х гг. XX в. помимо традиционных явлений люминесценции начались интенсивные исследования КЛ в средневольтовом диапазоне энергий электронного пучка. Сопоставление плоскостных индикаторов с различными светоизлучающими средами показало, что приборы на основе электронно-лучевого (катодного) возбуждения люминофора характеризуются не только более высокой эффективностью работы, но и достаточно низкой удельной мощностью возбуждения в пересчете на пиксель (табл. 7.7). Особенно перспективны с точки зрения эффективности и потребляемой мощности плоские автоэмиссионные экраны (ПАЭ), КЛ которых возбуждается острийными катодами с диаметром острия в несколько нанометров.

В этих приборах электронный луч не сканирует экран, вследствие чего к люминофорам предъявляется ряд дополнительных требований. Наряду с предельно высокой светоотдачей люминофор должен обладать линейной зависимостью яркости от силы тока электронного луча для обеспечения высокого качества передаваемого изображения.

Средневольтовые КЛ должны иметь высокую степень дисперсности с размерами частиц 0,2–2,0 мкм, поскольку геометрическое расстояние между катодными остриями и люминофорным экраном невелико (20–100 мкм). Форма частиц должна быть близка к сферической для обеспечения плотного покрытия экрана при минимальной шероховатости.

Средневольтовым КЛ необходима более высокая радиационная стойкость потому, что они контактируют с электронным пучком более длительное время по сравнению с люминофорами, работающими при более высоких напряжениях. Кроме того, плотность возбуждающего тока для них примерно в 100 раз выше.

Средневольтовые КЛ должны обладать низкой адсорбционной емкостью по отношению к активным технологическим средам (пары вакуумного масла, водород) и газовой атмосфере (вода, углекислый газ, сернистый ангидрид). Однако это требование плохо согласуется с высокой удельной поверхностью зерен люминофора, поэтому часто для снижения адсорбции используют покрытие люминофора очень тонким, проницаемым для электронов пленочным слоем из двуокиси кремния (SiO₂).

Таблица 7.7

Параметры излучающих сред высококонтрастных дисплеев и индикаторов [26]

Светоизлучающая среда	Максимальная яркость элемента, 10^{-3} кд/м ²	Средняя яркость изображения, кд/м ²	Световая эффективность полноцветного VGA-экрана, лм/Вт	Спектральный диапазон излучающих сред, нм	Удельная мощность возбуждения, Вт/см ²	Информационная емкость, бит/см ²	Наличие градаций серого
Газовый разряд Ar	<<25	40–60	0,5–0,8	650	0,1–0,5	10	Нет
Газовый разряд в Хе или К с фотолуминофором	25–50	80–150	1,0	400–620	0,05–0,50	10–20	20–40
Инжекционные диоды на АзВ ₅	100	30–50	1,0–1,2	480–650	0,01–0,50	10–50	60–80
Тонкопленочные электролюминесцентные неорганические вещества	4–10	30–60	0,1–0,8	430–680	0,5–1,0	10–100	20–40
Инжекционные электролюминесцентные органические вещества	30–50	300	0,1–0,4	500–600	5,0–10,0	10–100	Очень высокая крутизна
КЛ в низковольтном FED	1–5	100–300	1,2–2,0	450–650	1,0–5,0	10–100	20–40
КЛ в высоковольтном FED	1000	400–600	4,0–12,0	400–700	0,01–0,05	10	200

Электрон с энергией 400–800 эВ проникает в зерно люминофора на глубину не более 100–500 Å, что соответствует для цинксульфидной основы 20–100 элементарным ячейкам (высоковольтный пучок электронов проникает на глубину в 10^2 – 10^3 раз большую). При такой малой глубине проникновения пучка электронов необходима очень высокая стехиометрия поверхностного слоя зерен люминофора (отношение чисел атомов цинка и серы в кристаллической решетке должно быть очень близко к 1 : 1). Наличие нестехиометрических примесей в средневольтовом КЛ приводит к потере энергии возбуждения, снижению светоотдачи и яркости экрана. При этом концентрация активатора в поверхностном слое средневольтового КЛ должна быть в 5–10 раз выше, чем у люминофора, работающего при высоких напряжениях.

Пути повышения стабильности люминофоров. Стабильность сульфидных КЛ существенно зависит от условий их синтеза. На стабильность влияют также природа минерализующих и модифицирующих добавок, вводимых в шихту при синтезе, и чистота исходных материалов. Однако при разработке нового люминофора состав шихты и температурный режим прокаливания, прежде всего, обусловлены требованиями, предъявляемыми к светотехническим характеристикам и гранулометрическому составу. Поэтому естественно, что при разработке методов повышения эксплуатационной стабильности люминофоров основное внимание исследователей обращается не на изменение условий синтеза, а на дополнительную обработку их поверхности с целью создания защитных пленок.

В качестве материалов для этих пленок используют стойкие к окислению и нагреву химические соединения типа оксидов, силикатов, фосфатов и др.

Эффективность действия пленок подтверждена промышленной практикой для кинескопов черно-белого и цветного телевидения, а также для многочисленных видов ЭЛП специального назначения.

Другой путь улучшения эксплуатационных характеристик люминофоров – изыскание новых стабильных эффективных КЛ, например, на основе соединений редкоземельных элементов. Наибольшее практическое применение получили кислородсодержащие системы: оксиды, фосфаты, ванадаты, алюминаты, силикаты, оксигалогениды. Например, оксид иттрия, активированный европием, широко используют в качестве КЛ красного свечения

в кинескопах цветного телевидения. Введение в оксидные системы иона серы привело к созданию нового класса высокоэффективных КЛ – оксисульфидов редкоземельных элементов состава $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Они представляют собой тугоплавкие соединения с гетеродесмическим характером связи: преимущественно ионным между лантаноидом и кислородом и ковалентно-ионным между лантаноидом и серой. Наличие ковалентной связи обеспечивает более высокий выход катодolumинесценции оксисульфидов по сравнению с оксидами.

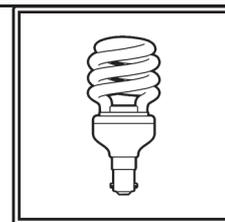
Многие редкоземельные активаторы (Eu, Tb, Er, Sm, Nd и др.) растворяются в оксисульфидных матрицах изоморфно, образуя при этом простую симметричную структуру центров свечения с высокой интенсивностью излучательных переходов в широкой области спектра. Кроме того, спектры испускания их имеют линейчатую структуру, что обуславливает высокую монохроматичность излучения и тем самым высокое качество цветопередачи.

В связи с созданием принципиально новых конструкций светоизлучающих приборов началось исследование катодolumинесценции в средневольтовом диапазоне энергий электронного пучка (0,2–3,0 кэВ) при плотностях тока 5–10 мкА/см². Такие плоскостные индикаторы имеют высокую яркость и малую потребляемую мощность. Однако в подобных индикаторах электронный пучок не сканирует экран, поэтому к используемым в них люминофорам предъявляется ряд дополнительных требований.

При синтезе необходимо уменьшить величину «мертвого» потенциала средневольтовых люминофоров. Кроме того, зерна люминофоров должны иметь достаточную электропроводность. Если сопротивление обычных сульфидных люминофоров составляет 10^{13} Ом · см, то для средневольтовых люминофоров эта величина должна быть 10^6 – 10^7 Ом · см. Плотности тока, которые люминофор должен выдерживать без разрушения, в новых типах индикаторных приборов в 50–100 раз больше плотности тока в телевизионных кинескопах.

См. литературу [8, 22–26, 27, 29].

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА



1. Вавилов, С. И. Собрание сочинений: в 4 т. / С. И. Вавилов. – М.: Изд-во АН СССР, 1952–1956. – Т. 2. – 1952. – 557 с.

2. Неорганические люминофоры / О. Н. Казанкин [и др.]. – Л.: Химия, 1975. – 192 с.

3. Воробьев, В. А. Физико-химические основы синтеза низковольтных катодолюминофоров: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / В. А. Воробьев. – Ставрополь, 2006. – 48 с.

4. Гурвич, А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров: учеб. пособие / А. М. Гурвич. – М.: МГУ, 1982. – 376 с.

5. Пустоваров, В. А. Термостимулированная люминесценция твердых тел: учеб. пособие / В. А. Пустоваров. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2003. – 41 с.

6. Пустоваров, В. А. Люминесценция твердых тел: учеб. пособие / В. А. Пустоваров. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 128 с.

7. Кочубей, В. И. Формирование и свойства центров люминесценции в щелочно-галоидных кристаллах / В. И. Кочубей. – М.: Физматлит, 2006. – 192 с.

8. Гурецкая, З. И. Технология люминофоров и люминесцентных экранов: учеб. пособие / З. И. Гурецкая; под ред. В. Н. Зубковской. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005. – 208 с.

9. Девярых, Э. В. Люминесцентные лампы. Люминофоры и люминофорные покрытия / Э. В. Девярых, В. Ф. Дадонов. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 344 с.

10. Гаркуша, В. А. Синтез галофосфата кальция, активированного сурьмой и марганцем, не содержащего антимонов / В. А. Гаркуша, Б. М. Гугель // Люминесцентные материалы и особо чистые вещества: сб. науч. тр. / ВНИИЛ. – Ставрополь, 1971. – Вып. 5. – С. 21–25.

11. Получение галофосфатных люминофоров путем двухстадийного прокалывания / Л. П. Бендерская [и др.] // Люминесцентные материалы и особо чистые вещества: сб. науч. тр. / ВНИИЛ. – Ставрополь, 1978. – Вып. 17. – С. 25–30.

12. Бендерская, Л. П. Эффективные люминофоры для люминесцентных ламп / Л. П. Бендерская, Ф. И. Косинцев // Технология производства и исследование люминофоров: сб. науч. тр. / ВНИИЛ. – Ставрополь, 1981. – Вып. 20. – С. 3–14.

13. Бендерская, Л. П. Ламповые люминофоры / Л. П. Бендерская, И. Ф. Голубев // Физика, химия и технология люминофоров: сб. науч. тр. / ВНИИЛ. – Ставрополь, 1990. – Вып. 38. – С. 39–50.

14. Пронина, З. С. Зависимость люминесценции от величины частиц люминофора при разных методах размола / З. С. Пронина // Источники света / ВНИИЭМ. – М., 1964. – Вып. 3. – С. 15–23.

15. Скреблюков, А. Е. Исследование оптических свойств гадофосфатных люминофоров при термическом удалении биндера / А. Е. Скреблюков, Т. И. Морозова, В. В. Зялогов // Источники света / ВНИИЭМ. – М., 1966. – Вып. 4. – С. 21–28.

16. Девярых, Э. В. О свойствах антистоксовых люминофоров и эффективности их применения в люминесцентно-накальных источниках света / Э. В. Девярых, И. И. Черткова // Электрические источники света / ВНИИИС. – Саранск, 1978. – Вып. 9. – С. 12–20.

17. Ишунин, В. К. Исследование люминесцентных свойств $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}$ -люминофора / В. К. Ишунин, Е. П. Семихова, А. А. Глаголева // Люминесцентные материалы и особо чистые вещества: сб. науч. тр. / ВНИИЛ. – Ставрополь, 1975. – Вып. 12. – С. 88–90.

18. Бугров, В. Е. Оптоэлектроника светодиодов: учеб. пособие / В. Е. Бугров, К. А. Виноградова. – СПб.: НИУ ИТМО, 2013. – 174 с.

19. Шуберт, Ф. Светодиоды / Ф. Шуберт; пер. с англ.; под ред. А. Э. Юновича. – М.: Физматлит, 2008. – 496 с.

20. Бугров, В. Е. Физические основы оптимизации нитридных полупроводниковых гетероструктур для их применения в высокоэффективных светодиодных устройствах: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. Е. Бугров. – СПб., 2013. – 309 л.

21. Журнал Compound Semiconductors [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://compoundsemiconductor.net>. – Дата доступа: 27.07.2020.

22. Авербух, В. М. Основные этапы развития люминесцентных материалов для цветного телевидения / В. М. Авербух, А. Ф. Голота // Вестник Ставропольского государственного университета. – 2004. – Т. 37. – С. 6–12.

23. Богатырева, А. А. Синтез и исследование люминофоров с длительным послесвечением на основе оксосульфида иттрия: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. А. Богатырева. – СПб., 2009. – 21 с.

24. Юнович, А. Э. Светодиоды как основа освещения будущего / А. Э. Юнович // Светотехника. – 2003. – № 3. – С. 2–7.

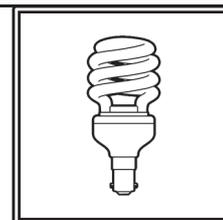
25. Маркешкина, Г. В. Роль и место газоразрядных индикаторных панелей в развитии электронной техники / Г. В. Маркешкина // Годичная научная конференция / Институт истории естествознания и техники им. С. И. Вавилова. – М., 2000. – С. 378–382.

26. Социн, Н. П. Люминофоры решают все в плоскостных индикаторах / Н. П. Социн, В. А. Большухин // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2001. – № 1. – С. 54–57.

27. Овсянкин, В. В. Кооперативная сенсбилизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами / В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов // Письма в ЖЭТФ. – 1966. – Т. 4, вып. 11. – С. 471–474.

28. Катодолюминесцентные источники света (современное состояние и перспективы) / А. С. Бугаев [и др.] // УФН. – 2015. – Т. 185, № 8. – С. 853–883.

ОГЛАВЛЕНИЕ



Раздел 6. Применение люминофоров в устройствах освещения....	3
6.1. Люминофоры для люминесцентных ламп	3
6.2. Физические характеристики галофосфата кальция, активированного сурьмой и марганцем	27
6.3. Люминофоры для люминесцентных ламп различной цветности.....	47
6.4. Люминофоры для цветных люминесцентных ламп и ламп с улучшенной цветопередачей.....	52
6.5. Люминофоры для газоразрядных ламп высокого давления	58
6.6. Люминофоры, излучающие в ультрафиолетовой области спектра	62
6.7. Антистоксовые люминофоры.....	67
6.8. Люминофоры для светодиодов	72
Раздел 7. Применение люминофоров в средствах отображения информации.....	97
7.1. Люминофоры для электронно-лучевых приборов	97
7.2. Люминофоры с длительным послесвечением	104
7.3. Люминофоры для плазменных панелей.....	111
Рекомендуемая литература	127

Учебное издание

Мурашкевич Анна Николаевна

**ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ЛЮМИНОФОРОВ**

В 2-х частях

Часть 2

Учебное пособие

Редактор *Е. С. Ватечкина*
Компьютерная верстка *Д. С. Жих*
Дизайн обложки *П. П. Падалец*
Корректор *Е. С. Ватечкина*

Подписано в печать 28.06.2021. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 7,6. Уч.-изд. л. 9,0.
Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.