

Поверхностное натяжение и свойства люминофоров

Superficial tension and properties of phosphors

Юров В.М.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru)

Мақалада люминофорлар беттік күйінің люминесценттік лампалардың жарықтық қасиетіне және люминесценциялық эффективтілігіне әсері қарастырылады. Кристалдық негіздің Гиббс энергиясы арқылы люминесценция қарқындылығына арналған формула алынды. Беттік керілудің люминесценция процестеріндегі ролі көрсетілді. Люминофорлардың беттік керілуін анықтаудың әдістері ұсынылды.

In the work the questions of influence of phosphors surface state on efficiency of a luminescence and light return of luminescent lamps are considered. The formula for intensity of a luminescence through Gibbs energy of a crystal basis is received. The role of a superficial tension in luminescence processes is shown. Methods of definition of a superficial tension of phosphors are offered.

Введение

По сообщениям прессы, Нацхолдинг «Зерде» и корейская компания «Seoul Semiconductor» строят в Казахстане завод по выпуску энергосберегающих ламп. В 2011 г. ожидается начало строительства полноценного производства с постепенной локализацией и использованием местных материалов до 30 %. К 2014 г. объем привлечения местных ресурсов достигнет 70 %. Общие инвестиции составляют \$50 млн, из которых южнокорейские партнеры выделяют порядка \$20 млн, включая трансферт новых технологий. (8 мая, 2010, Бизнес&Власть, Дина Серикпаева).

С 1 января 2011 г. в России прекратилось производство и продажа ламп накаливания мощностью сто и более ватт. Постепенно, до 2014 г., Россия перейдет на полное энергосбережение. В результате этого внедрения бюджет России сэкономит от 10 до 20 % расходов на электроэнергию.

Влияние состояния поверхности люминофоров на эффективность люминесценции и световую отдачу люминесцентных ламп исследуется уже давно. Во многих работах (см., напр., [1,2]) эффекты снижения яркости люминесценции при размоле кристаллофосфоров объясняются резким увеличением удельной поверхности люминофора в слое и, соответственно, увеличением рассеяния возбуждающего света, приводящего, в конечном счете, к потерям.

В работе [3] на основе теории «мутных» сред был сделан вывод, что причиной снижения световой отдачи люминесцентных ламп является наличие малых частиц в слое размерами до 3 мкм, увеличивающих рассеяние ультрафиолета обратно в разрядный промежуток.

Однако эта модель не согласуется с результатами работ по рентгенолюминесценции (см. обзор [4]), где критический размер зерна люминофора определен в 20–40 мкм, начиная с которого квантовый выход свечения рентгенолюминесценции также резко падает. Естественно, что для частиц такого размера рассеяние рентгеновских лучей пренебрежимо мало.

Можно предположить, что при дроблении кристалла в нем создаются дефекты, являющиеся центрами тушения, причем в более мелких зернах концентрация этих дефектов выше, что и приводит к падению выхода люминесценции с увеличением дисперсности. С этой точки зрения, однако, трудно понять одинаковую зависимость выхода люминесценции от размера зерна для отожженных и неотожженных образцов, а также исчезновение размерного эффекта при запрессовке порошка в таблетку (прессование может только увеличить число дефектов, но не уменьшить).

Обобщая результаты экспериментальных данных, авторы работы [5] предложили эмпирическую зависимость относительной интенсивности I от размера r зерен люминофора:

$$I = (1 - d/r)^3, \quad (1)$$

где d — толщина «мертвого» слоя.

По мнению авторов [5], «мертвый» слой — это слой, из которого выходят на поверхность термализованные (горячие) носители заряда. Выход носителей заряда с глубины d конкурирует с их рекомбинацией на центрах свечения, что приводит к тушению люминесценции в «мертвом» слое.

В работе [6] мы рассмотрели вопрос отклика подсистемы дефектов в твердых телах на внешнее воздействие (температура, давление, свет и т.д.) с позиций неравновесной статистической термодинамики. Дефекты кристалла (примесные ионы, центры окраски и т.д.) рассматривались как система взаимодействующих частиц, погруженная в термостат. Квантовые переходы, обусловленные взаимодействием дефектов с термостатом, будут диссипативными (с вероятностью P) в отличие от взаимодействия с внешним полем (с вероятностью F).

Для интенсивности люминесценции нами получено выражение

$$I/I_0 = 1 / \left[1 + C \exp \left(- \frac{E_m - G^0/N}{kT} \right) \right], \quad (2)$$

где E_m — энергия основного состояния центра свечения; G^0 — энергия Гиббса кристаллической (без примеси) основы; N — концентрация центров свечения; $C = \text{const}$.

По форме соотношение (2) совпадает с известной формулой Мотта:

$$I/I_0 = 1 / [1 + C \exp(-Q/kT)], \quad (3)$$

где энергия активации безызлучательного перехода

$$Q = E_m + G^0/N. \quad (4)$$

Здесь мы учли, что энергия Гиббса имеет отрицательный знак.

Разлагая экспоненту в (2) в ряд и ограничиваясь существенными членами, получим:

$$I = \text{const} \cdot \frac{N}{G^0}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует очевидный факт увеличения интенсивности свечения с ростом числа N центров свечения до тех пор, пока они не начнут взаимодействовать и образовывать агрегаты (концентрационное тушение).

Изменение радиуса зерна люминофора приводит к изменению давления P на межфазной границе, которое можно описать уравнением Кельвина:

$$P/P_0 = \exp(2\sigma\vartheta/rRT), \quad (6)$$

где σ — межфазное поверхностное натяжение; ϑ — молярный объем; P_0 — давление над плоской поверхностью.

Поскольку $G^0 = H - TS + PV$ (H — энтальпия, S — энтропия, T — температура, V — объем, изменением которого можно пренебречь), то с учетом (6) выражение (5) можно переписать в виде

$$I = \text{const} \cdot \exp \left(- \frac{2\sigma\vartheta}{rRT} \right) \approx \text{const} \cdot \left(1 - \frac{d_1}{r} \right), \quad (7)$$

где глубина «мертвого» слоя d_1 равна

$$d_1 = 2\sigma\vartheta/RT. \quad (8)$$

Поскольку $\left(1 - \frac{d}{r} \right)^3 \approx \left(1 - \frac{3d}{r} \right)$, то уравнения (1) и (8) совпадают с точностью до постоянного множителя, причем $d_1 = d/3$.

Люминесцентные методы определения поверхностного натяжения

Уравнения (7) и (8) использовались нами для разработки люминесцентного метода определения поверхностного натяжения твердых тел [7]. Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться. Исключение составляет пластическое течение металлов при температурах, близких к точке плавления [8].

Способ применяли для определения поверхностного натяжения диэлектрических кристаллов КС1 с примесью ионов таллия в качестве люминесцирующего зонда. Интенсивность рентгенолюминесценции определялась стандартным фотоэлектрическим методом. Размер зерна диэлектрика определялся с помощью металлографического микроскопа типа МИМ-8. Результаты показаны на рисунке 1.

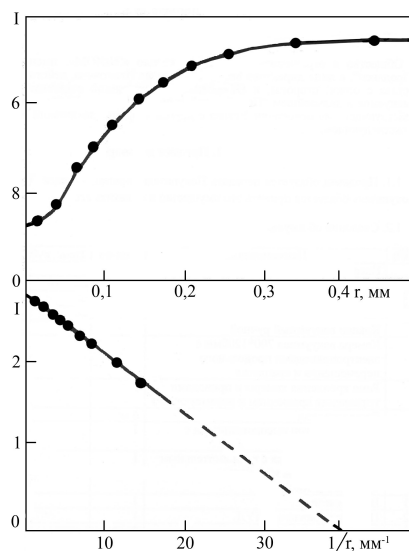


Рис. 1. Зависимость интенсивности рентгенолюминесценции $KCl - Tl$ от размера зерна люминофора

В координатах $I \sim 1/r$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (7), давая значение $d = 0,02$ мкм. Аналогичный результат ранее получен в [4], но расчетных формул, конечно, не было. Для KCl $\vartheta = 37,63$ см³/моль, и из (8) для поверхностного натяжения получено $\sigma = 0,221 \cdot \text{Дж/м}^2$.

Недостатком описанного выше метода являются трудоемкость и длительность пробоподготовки, связанная с отбором частиц твердого тела под микроскопом и формированием соответствующих проб по размерам частиц для последующего измерения интенсивности люминесценции каждой пробы.

В изобретении [9] этот недостаток нами устранен путем изменения процесса пробоподготовки и физического принципа измерения поверхностного натяжения. В этом изобретении проба готовится в виде массивной навески, но с различной концентрацией активатора, а в качестве физического принципа процесса измерения взято явление температурного тушения люминесценции. Этот эффект был обнаружен нами и описан в работе [10].

Зависимость энергии активации температурного тушения люминесценции от обратной концентрации активатора в люминофоре описывается формулой

$$Q = \text{const} \cdot \left(1 - \frac{N_{кр}}{N}\right), \quad (9)$$

где Q — энергия активации температурного тушения люминесценции; N — концентрации активатора в люминофоре.

Параметр $N_{кр}$ связан с поверхностным натяжением σ формулой

$$N_{кр} = \frac{2\sigma\vartheta}{RT}, \quad (10)$$

где ϑ — молярный объем основы люминофора; R — универсальная газовая постоянная; T — температура (К), при которой производится измерение.

Построенная зависимость в координатах $Q \sim 1/N$ ($1/N$ — обратная концентрация активатора в люминофоре) получается прямая, тангенс угла наклона которой определяет $N_{кр}$, и по формуле (10) рассчитывается поверхностное натяжение люминофора (σ).

Способ применяли для определения поверхностного натяжения кристаллов KBr с примесью ионов таллия в качестве активатора.

Люминофоры на основе KBr готовились стандартным методом [10]. Кристаллы KBr растирались в порошок, в который в определенных количествах добавляется $TlBr$. Затем смесь прокаливалась при температуре $0,52 T_{пл}$ ($T_{пл}$ — температура плавления основы — KBr). Концентрация таллия в KBr варьировалась в пределах от 0,001 до 0,1 мол.% с шагом 0,0025 мол.%.

Температурная зависимость интенсивности люминесценции определялась стандартным фотоэлектрическим методом. Как указывалось выше, температурная зависимость интенсивности люминесценции описывается формулой Мотта (3).

Для каждой концентрации активатора измеряем температурную зависимость интенсивности люминесценции и по формуле (3) определяем Q_1, Q_2, \dots, Q_n . Затем строим зависимость $Q(N)$, представленную на рисунке 2.

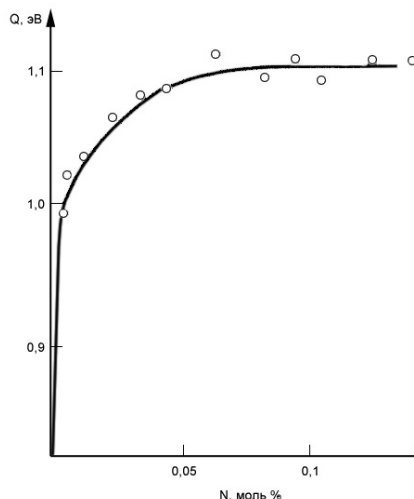


Рис. 2. Зависимость энергии активации Q от концентрации центров люминесценции для $KBr - Tl$

В координатах $Q \sim 1/N$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (9), давая значение $N_{кр} = 0,875$ мол.%. Для KBr $\vartheta = 43,3$ см³/моль и из соотношения (10) для поверхностного натяжения получено: $\sigma = 0,252$ Дж/м². Это значение по порядку величины соответствует и KCl , определенному нами выше.

Сравнение результатов с теорией и другими экспериментальными методами

Существуют различные методы определения поверхностного натяжения (или поверхностных напряжений) твердых тел. Эти методы немногочисленны, имеют свои преимущества и недостатки, поэтому мы не будем выделять и анализировать каждый из них. Они подробно описаны в работах [8, 11]. Кратко суть этих методов состоит в следующем. В методе «нулевой ползучести» образец (длинной нити, фольги) нагревают до достаточно высокой температуры, так что он начинает сокращаться по длине под действием поверхностных напряжений. К образцу прикладывается внешняя сила, поддерживающая неизменной форму образца. По величине этой силы определяют величину поверхностного натяжения. Метод применим в основном к металлам. В методе раскалывания кристалла проводят отщепление слоя кристалла. Поверхностное натяжение определяют по величине работы, затрачиваемой на раскалывание кристалла. Таким образом, были получены значения поверхностного натяжения ионных кристаллов (табл.). В методе растворения порошка сравниваются теплоты растворения массивного кристалла и порошка той же массы, площадь поверхности которого S определяется независимым способом. Тогда поверхностное натяжение определяется формулой $\sigma = \Delta Q/S$, где ΔQ — разность теплот растворения. В методе «нейтральной капли» величина поверхностного натяжения определяется по форме равновесной капли другого вещества, которая расположена на поверхности изучаемого твердого тела. Отметим также метод «залечивающейся царапины», в котором поверхностное натяжение находится по данным о времени половинного «залечивания царапины», нанесенной на поверхность кристалла. Здесь необходимо также знать величину поверхностной диффузии, которой определяется скорость «залечивания». Данные измерений для ряда ионных кристаллов приведены в таблице.

**Экспериментальные и теоретические значения поверхностного натяжения
некоторых ионных кристаллов**

Кристалл	σ_1 , Дж/м ²	σ_2 , Дж/м ²	Борн и Штерн σ , Дж/м ²	Френкель σ , Дж/м ²	Ленард-Джонс σ , Дж/м ²
KCl (100)	0,110	0,221	0,107	0,121	0,093
NaCl (100)	0,270	-	-	-	-
KBr (100)	-	0,252	0,096	0,118	0,073
MgO (100)	1,200	-	-	-	-
Слюда	0,310	-	-	-	-

Примечание. Значение σ_1 взято из работы [11]; значение σ_2 получено нами; значение σ приведено в работе [12].

Немногочисленность экспериментальных и теоретических данных по поверхностному натяжению твердых тел затрудняет их сопоставление и анализ. Тем не менее из таблицы следует, что полученные нами результаты по величине в два раза больше, чем в методе раскалывания кристалла.

Поверхностное натяжение плоской поверхности кристалла зависит от кристаллографической ориентации этой поверхности. Поскольку в общем случае в кристалле силы связи с соседними атомами по разным направлениям различаются, то при формировании поверхности (фактически разрыве связей) важную роль играет ориентация поверхности по отношению к этим связям. Достаточно очевидно, что минимальное значение поверхностного натяжения (поверхностной энергии) будет у тех поверхностей, в которых лежит наибольшее число сильных связей и которые имеют наименьшее число пересечений с такими связями. Например, для кубической решетки грани куба (100) параллельны двум связям с ближайшими соседями и пересекают третью систему связей ближайших соседей и все системы связей со вторыми ближайшими. Грани ромбододекаэдра (110) параллельны одной системе связей с ближайшими соседями и одной системе связей со следующими за ближайшими соседями. Вклад в их поверхностное натяжение дают пересекаемые системы связей с ближайшими соседями (две системы) и со следующими за ближайшими соседями (три системы). В плоскости граней (111) октаэдра не лежит ни одна система связей с ближайшими соседями, а только система связей со вторыми ближайшими соседями. Три системы связей с ближайшими соседями, естественно, пересекаются этой гранью, и она характеризуется наибольшим поверхностным натяжением. В общем случае оценить величину поверхностного натяжения (поверхностной энергии) достаточно сложно, поскольку соотношение тех или иных связей к секущей i плоскости не всегда можно осуществить однозначно.

Для граней, содержащих две системы связей с ближайшими соседями, поверхностная плотность атомов является наибольшей, поэтому эти грани называют плотноупакованными. Для кубической решетки плотноупакованной является грань (100). Она же обладает и наименьшим поверхностным натяжением (табл.). Для других граней поверхностное натяжение может отличаться в 2–3 раза, так что среднее ее значение будет близким по величине к полученному нами результату.

Возможности увеличения светоотдачи люминесцентных ламп

В настоящее время информационно-измерительные приборы и системы на базе компактных люминесцентных ламп (КЛЛ) находят широкое применение в различных областях жизни и деятельности человека: в промышленном производстве, транспорте, энергетике, вычислительной технике, космическом приборостроении, в банковском деле и многих других областях. Современные потребности в КЛЛ составляют несколько сотен миллионов штук в год. Однако существующие КЛЛ не полностью удовлетворяют современным техническим и эксплуатационным требованиям из-за недостаточно высоких светотехнических характеристик и надежности, ограниченного срока службы, а также низкого уровня экологической безопасности как самих КЛЛ, так и технологии их производства [13].

Современное интенсивное развитие ИПП постоянно требует уменьшения геометрических размеров КЛЛ, расширения спектральной области излучения и увеличения его интенсивности, расширения диапазона питающего напряжения постоянного или переменного тока, расширения температурного рабочего диапазона, увеличения срока службы и уменьшения стоимости КЛЛ [13].

Уменьшение геометрических размеров увеличивает радиационную нагрузку на люминофор, снижая светоотдачу КЛЛ.

Рассмотрим возможные пути повышения эффективности люминофора. Некоторые критерии выбора эффективных люминофоров рассмотрены нами в работе [14]. Поверхностная энергия Гиббса $G = \sigma \cdot S$, и из формулы (4) следует, что увеличение энергии активации безызлучательного перехода пропорционально поверхностному натяжению люминофора. Это означает, что, увеличивая поверхностное натяжение люминофора, можно увеличить светоотдачу люминесцентных ламп.

Это возможно путем введения неактивных добавок в люминофор, которые не изменяют спектрального состава и которые имеют большое поверхностное натяжение. Из таблицы видно, что поверхностное натяжение окиси магния на порядок выше, чем у других кристаллов.

Введение неактивных добавок проводилось нами на промышленных люминофорах ЛГ 1–2 и Л 45. Основу этих люминофоров составляет галофосфат кальция, который является одной из разновидностей апатита. Последний формируется в большую группу весьма распространенных в природе и синтетических кристаллов, имеющих общую формулу $M_{10}(XO_4) Y_2$, где M — положительный двухвалентный ион (например, Ca , Pb , Mn); XO_4 — группа типа PO_4 , VO_4 ; Y — ион галоида (F , Cl) или OH . Наиболее распространен фторапатит ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$). Структура такого кристалла обладает гексагональной симметрией и относится к группе $P 6_3/m$.

Результаты проведенных нами экспериментов представлены на рисунках 3 и 4. Из рисунков видно, что яркость люминофора действительно возрастает при введении неактивных добавок, увеличивающих поверхностное натяжение. Затем начинается спад, что связано с уменьшением числа центров люминесценции в единице объема.

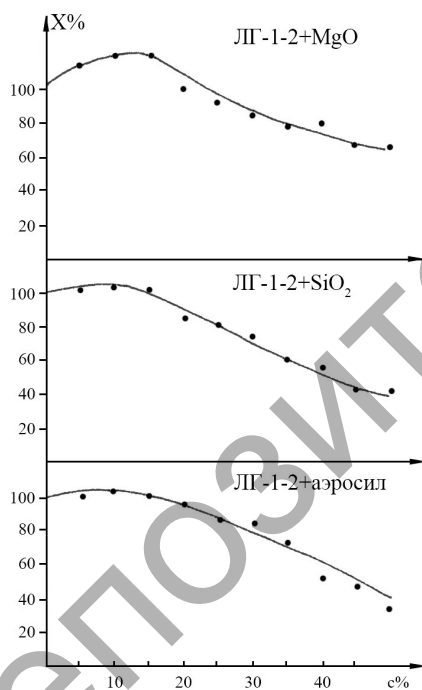


Рис. 3. Зависимость яркости люминофора ЛГ1–2 от концентрации добавки

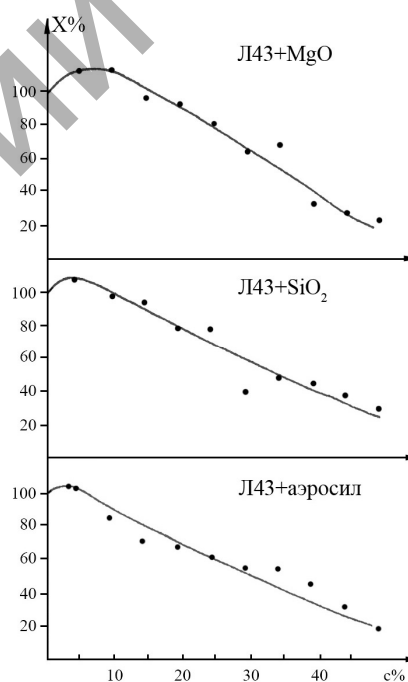


Рис. 4. Зависимость яркости люминофора Л43 от концентрации добавки

Наибольший эффект, как и следовало ожидать, достигается при введении окиси магния.

Заключение

В настоящей статье был затронут только один аспект повышения эффективности люминесцентных ламп. В дальнейшем мы подробно рассмотрим вопросы старения люминофоров, цветопередачи и т.д. Немаловажную роль играют и вопросы экологии, поскольку большинство люминесцентных ламп содержат (хоть и миллиграммы) ртуть, которая относится к особо ядовитым веществам.

References

1. *Aleksandrov L.N., Zolotkov V.D., Mordjuk V.S.* Growth and radiating defects of phosphor crystals or light sources. — Novosibirsk: Nauka, 1986. — 183 p.
2. *Devjatyh E.V., Dadonov V.F.* Luminescent lamps. Phosphors and phosphor coverings. — M.: Nauka, 2007. — 344 p.
3. *Butler K.H., Homer H.H.* Improvement in fluorescent lamp efficiency from particle size control of phosphore // *Illum. Engin.* — 1960. — Vol. 25. — № 7. — P. 396–403.
4. *Aluker E.D., Lulis D.M., Chernov S.A.* Electronic of excitation and a radio luminescence of alkali halides crystals. — Riga: Zinatne, 1979. — 251 p.
5. *Aleksandrov A.B., Aluker E.D., Vasiliev I.A. et al.* Introduction in radiating of physical chemistry of alkali halides crystals. — Riga: Zinatne, 1989. — 244 p.
6. *Jurov V.M.* Thermodynamics of luminescing systems // *Vestnik KarGU. Ser. Physics.* — 2005. — № 3 (39). — P. 13–15.
7. *Jurov V.M., Eshchanov A.N., Kuketaev A.T.* Way of measurement of a superficial tension of firm bodies // Patent RK № 57691. It is published. 15.12.2008. The bulletin. № 12.
8. *Hochstein A.J.* A superficial a tension of firm bodies and adsorption. — M.: Nauka, 1976. — 256 p.
9. *Jurov V.M.* Way of measurement of a superficial tension of phosphors // The Positive decision on delivery of patent RK from 18.11.2010 the Demand № 2009/1701.1.
10. *Jurov V.M., Murzahmetov M.K., Kuketaev T.A.* Concentration effects in temperature suppression of a luminescence of dopid centres // *Optics and spectroscopy.* — 1989. — Vol. 67. — № 6. — P. 1398–1399.
11. *Roldugin V.I.* Surface physical chemistry. — Dolgoprudny: the Publishing House «Intellect», 2008. — 568 p.
12. *Vorobev A.A.* Physical propert's sparrows ionic crystals. — Tomsk: TGU, 1960. — The Book 1. — 332 p.
13. *Holzer V.* New generation of economic lamps. The past, the present and the future of compact economic lamps // *Light engineering.* — 1998. — № 1. — P. 9–11.
14. *Jurov V.M.* Methodical bases of synthesis of new phosphors // *News of Science of Kazakhstan.* — 2008. — № 3. — P. 23–28.